

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

**ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЭКОНОМИКИ И ТОРГОВЛИ
имени Михаила ТУГАН-БАРАНОВСКОГО**

О.В. Кузьмин

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ПРОИЗВОДСТВА АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ**

Монография

**Донецк
ДонНУЭТ
2014**

УДК 663.5:338.439
ББК 36.87-1+65.305.735-31-551
К 89

Рецензенты:

- Бондарь Н.В.** - канд. техн. наук, доцент (Национальный университет пищевых технологий, г. Киев)
Левандовский Л.В. - д-р техн. наук, профессор (Киевский национальный торгово-экономический университет, г. Киев)
Поперечный А.Н. - д-р техн. наук, профессор (Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, г. Донецк)
Рева Л.П. - д-р техн. наук, профессор (Национальный университет пищевых технологий, г. Киев)

Рекомендовано к печати Ученым советом Донецкого национального университета экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского (прот. № 3 от 30 октября 2013 г.)

Кузьмин О.В.
К 89 Усовершенствование процессов производства алкогольной продукции : [монография] / О.В. Кузьмин. – Донецк : ДонНУЭТ, 2014. – 488 с.
ISBN 978-966-385-359-8

В монографии рассмотрены перспективы развития рынка алкогольной продукции в Украине, а также представлены основные проблемы, которые могут существенно повлиять на дестабилизацию рынка и привести к снижению уровня её рентабельности. В работе изучены качественные составляющие технологических потоков в процессе производства алкогольной продукции с применением квалитетических методов исследования, а также инновационные решения по стабилизации её качества. Проанализировано негативное влияние алкоголя на физиологическое состояние биологических объектов с целью обоснования введения в рецептуры различных видов пищевых и биологически активных добавок.

Монография может быть полезна научным и инженерно-практическим работникам, которые занимаются обработкой и исследованием свойств алкогольной продукции, а также совершенствованием и повышением эффективности технологических процессов.

УДК 663.5:338.439
ББК 36.87-1+65.305.735-31-551

ISBN 978-966-385-359-8

© Кузьмин О.В., 2014
© Донецкий национальный
университет экономики и торговли имени
Михаила Туган-Барановского, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Раздел 1. ВНУТРЕННИЙ РЫНОК АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ УКРАИНЫ.....	7
Раздел 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ.....	42
2.1. Процесс подготовки технологической воды.....	44
2.1.1. Общая характеристика процесса подготовки воды.....	44
2.1.2. Альтернативные методы обработки воды для производства алкогольной продукции.....	47
2.1.3. Моделирование свойств технологической воды.....	55
2.2. Процесс приготовления водно-спиртовой смеси.....	65
2.2.1. Общая характеристика технологии приготовления водно- спиртовой смеси.....	65
2.2.2. Оптимизация процесса приготовления водно-спиртовой смеси на модельной установке.....	68
2.3. Технология производства водки.....	70
2.3.1. Очистка водно-спиртовой смеси.....	70
2.3.2. Обработка сортировки активным углем.....	71
2.3.3. Изучение процесса обработки сортировки активным углем на модельной установке.....	78
2.3.4. Внесение ингредиентов.....	82
2.3.5. Контрольное фильтрование.....	83
2.4. Управление инновациями и технологиями в процессе производства алкогольной продукции.....	85
2.5. Системное представление технологического процесса производства водки.....	89
2.5.1. Введение в системный анализ.....	90
2.5.2. Системный анализ производства водки.....	97
Раздел 3. КАЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ.....	108
3.1. Характеристика качества воды, используемой в процессе производства водки.....	108
3.1.1. Химическое строение воды.....	108
3.1.2. Свойства воды.....	109
3.1.3. Примеси в воде и их влияние на качество водки.....	117
3.1.4. Требования нормативной документации к показателям качества воды.....	121
3.2. Характеристика качества спирта этилового ректифицированного.....	128
3.2.1. Химическое строение спирта.....	128

3.2.2. Свойства спирта.....	129
3.2.3. Связь показателей качества спирта с качеством водки.....	130
3.2.4. Требования нормативной документации к показателям качества спирта этилового ректификованного.....	136
3.3. Характеристика качества водно-спиртовых смесей.....	139
3.3.1 Видоизменение спектров области протонов водно-спиртовых смесей.....	142
3.4. Характеристика свойств и показателей качества адсорбентов, используемых для очистки водки.....	170
3.5. Характеристика свойств и показатели качества водок.....	178
3.6. Современные способы повышения качества алкогольной продукции.....	180
3.6.1 Стойкость алкогольной продукции в процессе хранения.....	181
3.6.2 Факторы, которые влияют на результаты определения крепости алкогольной продукции.....	187
Раздел 4. ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В СТАБИЛИЗАЦИИ КАЧЕСТВА.....	196
4.1. Оптимизация условий процесса приготовления сортировки.....	196
4.2. Оптимизация условий процесса обработки сортировки активным углем.....	228
Раздел 5. КОМПЛЕКСНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА ОБЪЕКТОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ВОДКИ.....	260
5.1. Обобщенный параметр оптимизации процессов производства водки.....	260
5.2. Разработка методики комплексной количественной оценки качества исходных, промежуточных и конечных продуктов.....	264
5.3. Результаты комплексной количественной оценки качества исходных, промежуточных и конечных продуктов.....	287
Раздел 6. ВЛИЯНИЕ АЛКОГОЛЯ НА ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ.....	297
6.1. Метаболизм алкоголя.....	302
Раздел 7. ПРИМЕНЕНИЕ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОК.....	306
7.1. Пищевые добавки.....	310
7.1.1. Пищевые добавки, используемые в производстве водок.....	314
7.2. Биологически активные добавки.....	331
7.2.1. Биологически активные добавки, используемые в производстве водок.....	332
7.3. Антиоксидантные характеристики растительного сырья в процессе создания алкогольной продукции.....	343
Заключение.....	356
Приложения.....	361
Список литературы.....	435

ВВЕДЕНИЕ

Проблема повышения качества алкогольной продукции остается актуальной для любого ликеро-водочного (ЛВП), винно-коньячного, а также пивоваренного производства и допускает изготовление из того же количества сырья и материалов продукции, которая более полно удовлетворяет общественным потребностям. Соответствие требованиям действующих в Украине национальных стандартов на основные составляющие алкогольной продукции - технологическую воду (ТВ), спирт этиловый ректификованный (СЭР), виноматериалы, коньячный спирт, солод, хмель и др. - не всегда приводят к успеху на рынке.

Поэтому растущий спрос и конкуренция на рынке делают актуальными задания по усовершенствованию процессов производства алкогольной продукции, которые обеспечивают лучшие физико-химические характеристики готовой продукции в комплексе с органолептическими показателями. При этом продукты, полученные на различных предприятиях, отличаются индивидуальной формулой, которая и характеризует их качественные характеристики. Для получения продукта с наилучшими характеристиками и минимальными затратами, каждое предприятие индивидуально выбирает стратегию своего развития и способы достижения конечной цели – создание конкурентоспособного на рынке продукта.

На сегодняшний день отсутствуют научно-обоснованные выводы и знания, которые связаны с адаптацией технологии создания алкогольной продукции к конкретным производственным условиям, с учетом большого разнообразия характеристик основных и вспомогательных составляющих, которые варьируются в сравнительно широких пределах. Учитывая эти характеристики, предприятием интуитивно выбираются: схема водоподготовки; оптимальные пропорции ТВ; условия создания водно-спиртовых смесей (ВСС); способы обработки полуфабрикатов и др., что позволило бы обеспечить стабильное качество готовой продукции. Поскольку питьевая вода, которая используется в производстве, имеет непостоянный состав, поэтому не существует единых рекомендаций для достижения оптимального состава ТВ.

При этом разработка инновационных технологий и новых видов продукции не может застраховать предприятия от неудач, которые зачастую возникают при недостаточным использованием методов управления качеством, завышенной ценой, несоответствием изделия

запросам потребителей, неправильным выбором поставщиков и т.п.

В связи с этим приобретают особую актуальность работы таких ведущих ученых: Бурачевского И.И., Ковальчука В.П., Полякова В.А., Федоренко В.И. и др. [28, 41-47, 69, 102, 163, 207, 208, 221, 270, 323, 324, 358, 360, 371, 447, 464-472, 482-484, 496, 497]. Данные работы посвящены всестороннему изучению характеристик основных составляющих алкогольной продукции – ТВ и СЭР, их влиянию на качество алкогольной продукции, как в отдельности, так и в комплексе.

Автор выражает особую признательность за оказанное содействие при подготовке материала: Топольник В.Г. – профессору кафедры гостиничного и ресторанного дела ДонНУЭТ, д.т.н., проф.; Ловягину А.Н. – заместителю главного технолога коньячного производства ЧАО «КВКЗ «Бахчисарай»; Пейкову К.К. – директору ООО «Первый украинский водочный стандарт»; Суйкову С.Ю. – старшему научному сотруднику Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, к.х.н., ст. науч. сотр.; Шевченко Л.А. – заместителю заведующего лаборатории ООО «ДЛВЗ «Лик», к.х.н.; Оносовой И.А. – доценту кафедры товароведения и экспертизы продовольственных товаров, к.т.н., доц.

РАЗДЕЛ 1

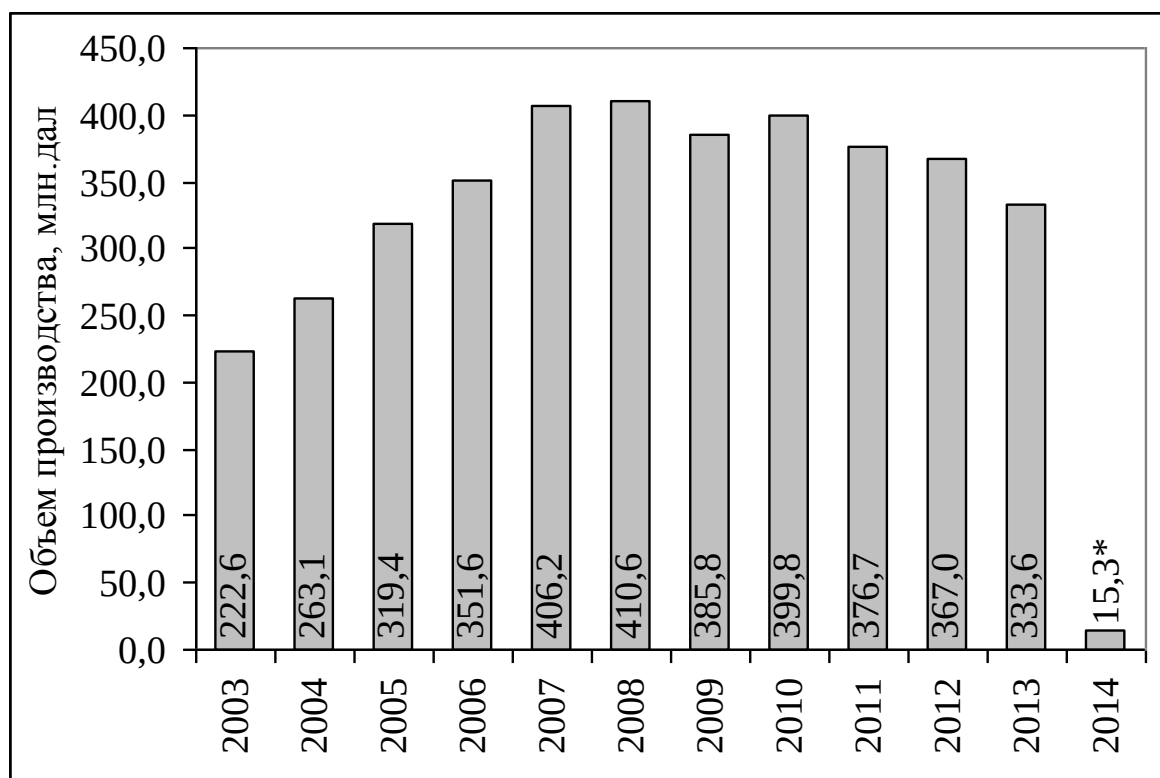
ВНУТРЕННИЙ РЫНОК АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ УКРАИНЫ

На сегодняшний день внутренний рынок алкогольной продукции в Украине функционирует под действием механизмов государственного регулирования и рыночных элементов. С одной стороны, высокая рентабельность производства алкогольной продукции обеспечивает наполнение доходной части бюджета [111, 220], что обязывает государство регулировать и контролировать деятельность субъектов на рынке. С другой стороны, потребление алкогольной продукции связано с риском для жизни и здоровья потребителей, что приводит к возникновению склонности к правонарушениям, изменению этических норм поведения. Это также вынуждает государство оберегать и защищать здоровье человека, бороться с заболеваниями, которые возникают в результате употребления алкоголя [220].

Алкогольная продукция – пищевая продукция, которая произведена с использованием или без использования этилового спирта, произведенного из пищевого сырья, и (или) спиртосодержащей пищевой продукции, с содержанием этилового спирта более 0,5 % об. В Украине к алкогольной продукции относят следующие группы: водка и другие крепкие спиртные напитки; ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки, в том числе слабоалкогольные; коньяк, бренди; вино виноградное; вино игристое «Шампанское»; пиво.

Сегодня исследованию внутреннего рынка алкогольной продукции в Украине посвящено большое количество публикаций [26, 111, 134, 218, 220, 254, 287, 295, 390, 413, 448, 449], а также достаточное количество статистической информации [64-66, 376, 387-389, 432-434, 478], которая представлена государственной службой статистики Украины.

На рисунке 1.1 представлена динамика производства в Украине алкогольной продукции за 11 лет (с 2003 по 2013 гг.), а также производство за январь 2014 г. Так, в 2003 г. был получен минимальный розлив алкогольной продукции, что в натуральном значении составило 222,6 млн. дал. Максимальное значение было получено в 2008 г. – 410,6 млн. дал. Среднее значение розлива алкогольной продукции с 2003 по 2013 г составило 348,8 млн. дал.



* - производство за январь 2014 г.

Рисунок 1.1 - Динамика производства в Украине алкогольной продукции [64, 65, 432-434, 478]

Динамика производства алкогольной продукции начиная с 2008 г. имеет тенденцию к уменьшению. Это связано, прежде всего, с повышением цен на СЭР, а также ростом акцизного сбора и минимальных цен на алкогольную продукцию. Так, с 01.04.2014 г. за 1 литр 100% СЭР ставка акцизного сбора в Украине составила 56,42 грн., при этом с 01.09.2014 г. данная ставка будет увеличена на 25% и составит 70,53 грн.

На рисунках 1.2-1.3 представлена структура производства алкогольной продукции в Украине по товарным группам за период с 2003 по 2013 гг., а также производство за январь 2014 г. По состоянию на 2003 г. 76,4% алкогольной продукции приходится на пиво; 12,0% - на водку и другие крепкие спиртные напитки; 6,9% - на вино виноградное; 2,6% - на ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 1,5% - на вино игристое «Шампанское»; 0,7 % - на коньяк, бренди. В 2013 г. 81,8% алкогольной продукции приходится на пиво; 8,4% - на водку и другие крепкие спиртные напитки; 3,5% - на вино виноградное; 3,4% - на ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 1,6% - на вино игристое «Шампанское»; 1,3 % - на коньяк, бренди.

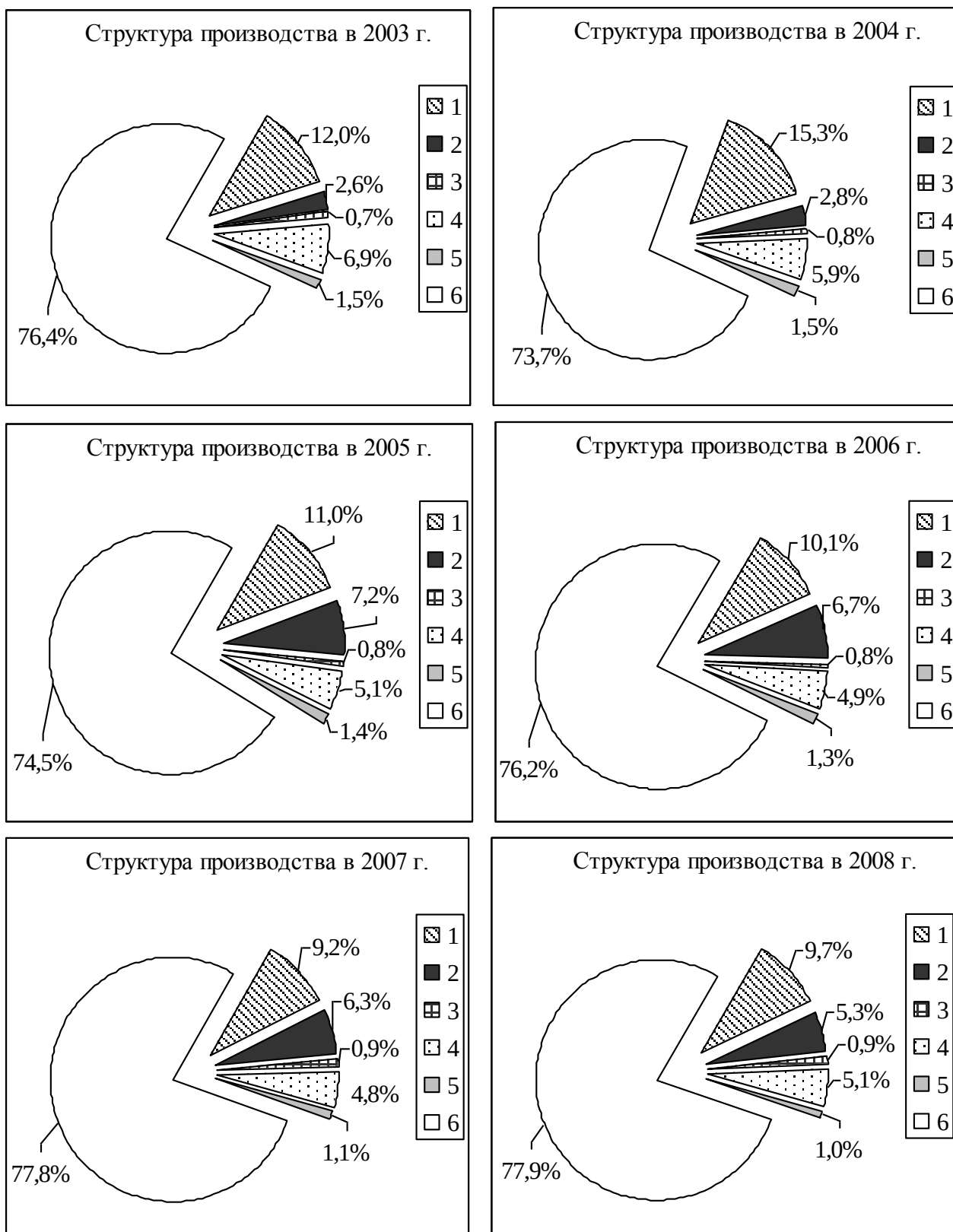
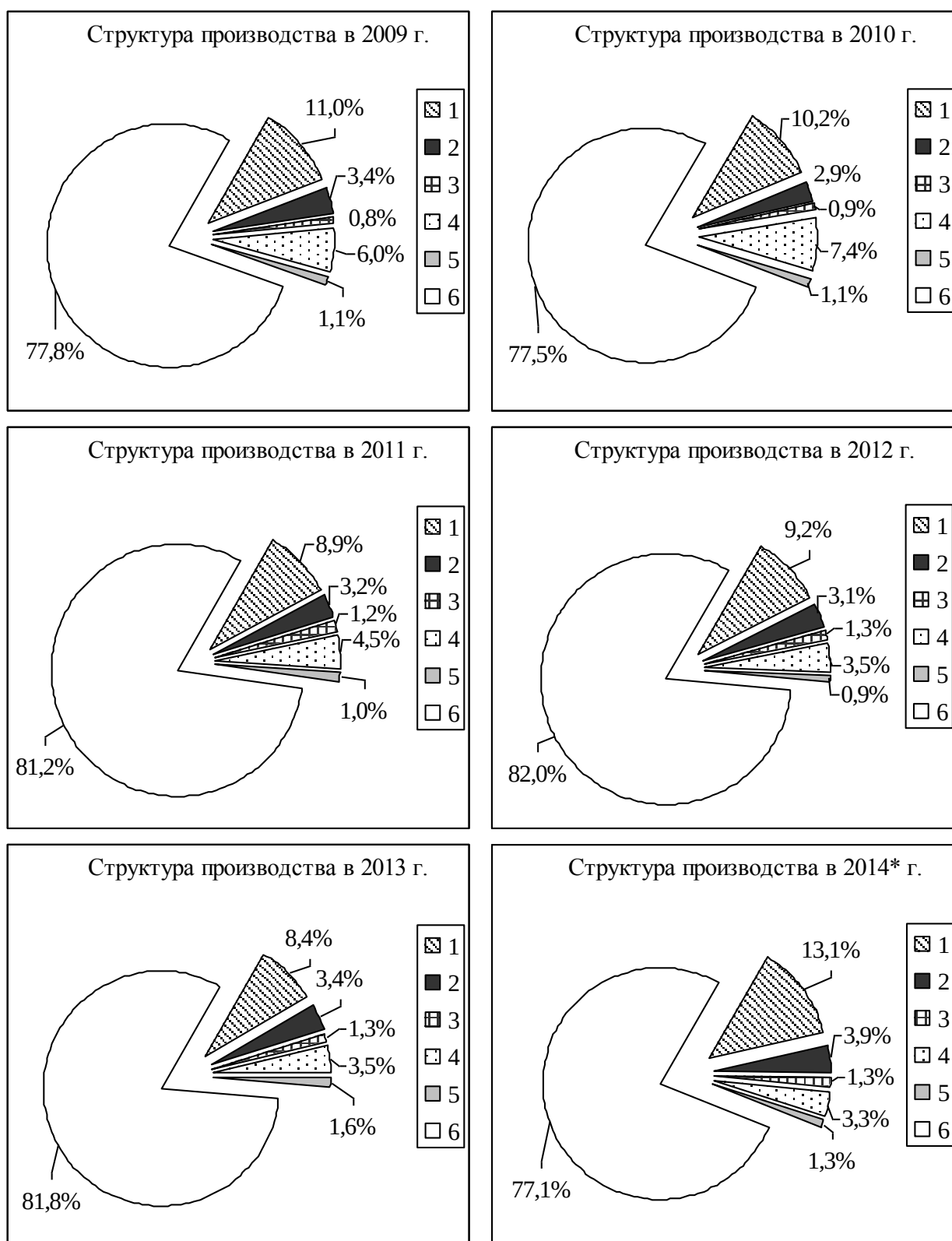


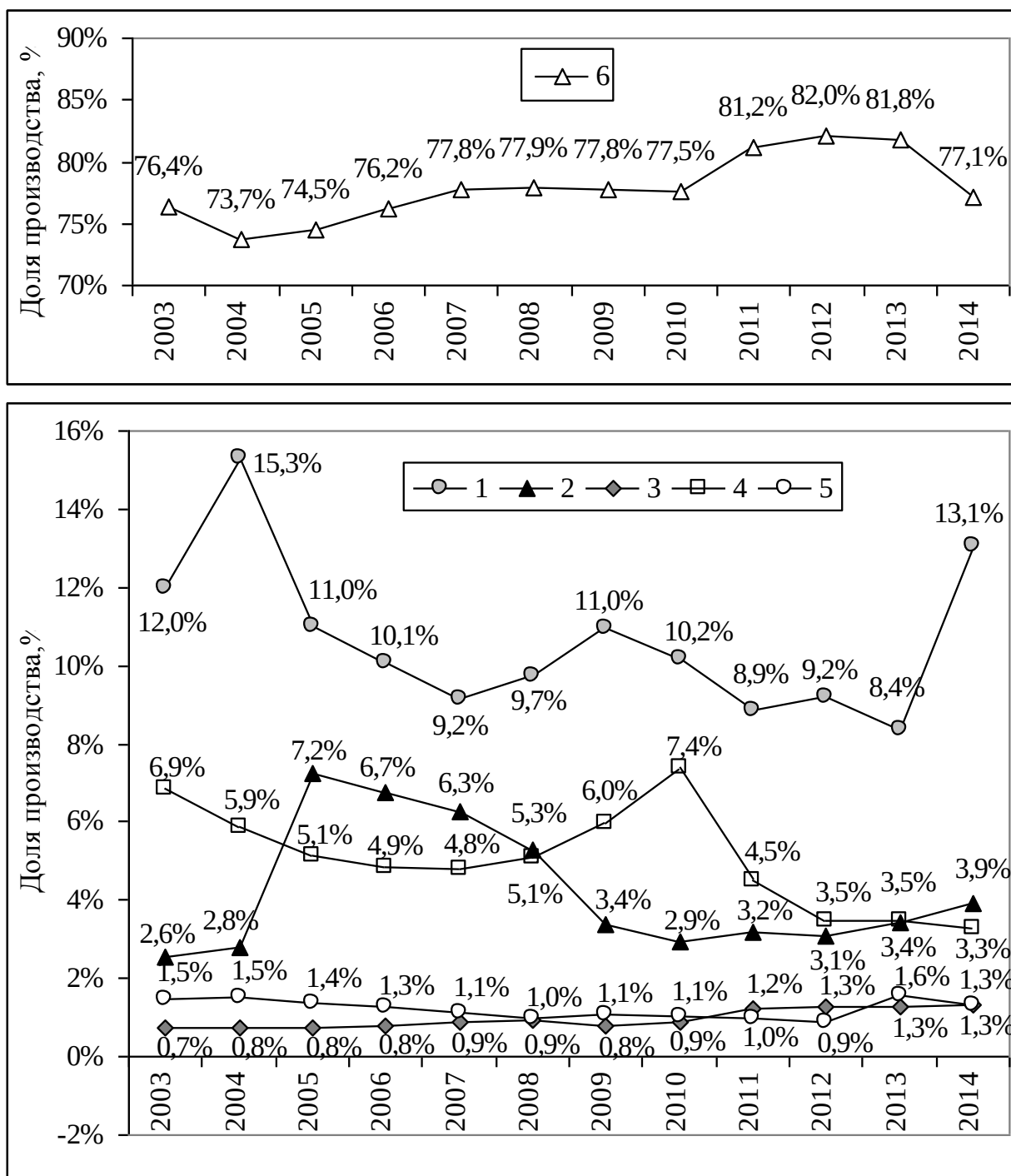
Рисунок 1.2 - Структура производства алкогольной продукции по группам товаров в Украине за период 2003-2008 гг.: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво



* - производство за январь 2014 г.

Рисунок 1.3 - Структура производства алкогольной продукции по группам товаров в Украине за период 2009-2014 гг.: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

На рисунке 1.4 приведены обобщенные данные по производству алкогольной продукции в Украине за период 2003-2014 гг.



Производство в 2014 г. – произведено в январе 2014 г.

Рисунок 1.4 - Доля производства алкогольной продукции в Украине за период 2003-2014 гг.: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

На основании статистических данных можно охарактеризовать производство алкогольной продукции с 2003 по 2013 гг., а также производство за январь 2014 г. таким образом:

- среднее значение доли выпуска пива за данный период составило 77,8 %, при этом было зарегистрировано минимальное значение – 73,7 % в 2004 г., а также максимальное значение – 82,0 % в 2012 г.;

- среднее значение доли выпуска водки, других крепких спиртных напитков за данный период составило 10,7 %, при этом было зарегистрировано минимальное значение – 8,4 % в 2013 г., а также максимальное значение – 15,3 % в 2004 г.;

- среднее значение доли выпуска ликеров, сладких наливок, спиртных настоек и других спиртных напитков за данный период составило 4,2 %, при этом было зарегистрированы минимальные значения – 2,6 % в 2003 г., а также максимальные значения – 7,2 % в 2005 г.;

- в среднем доля коньяка, бренди от общего объема выпуска алкогольной продукции за данный период составила 1,0 %, при этом минимальные значения (0,7 %) были зарегистрированы в 2003 г., а также максимальные значения – 1,3 % в 2012-2013 г.;

- в среднем доля вина виноградного составила 5,1 %, при этом минимальное значение (3,3 %) было зарегистрировано в 2014 г. (январь 2014), что можно объяснить отсутствием спроса на виноградное вино в холодный период года, а также максимальное значение – 7,4 % в 2010 г.;

- в среднем доля вина игристого «Шампанское» от общего объема выпуска алкогольной продукции составила 1,2 %, при этом минимальное значение (0,9%) было зарегистрировано в 2012 г., а также максимальные значения – 1,6 % в 2013 г.

Рассмотрим в отдельности каждую группу алкогольной продукции.

Рассмотрим группу водки и других крепких алкогольных напитков (рисунок 1.5). Среднее значение производства водки и других крепких алкогольных напитков с 2003 г. по 2013 г. составило 35,9 млн. дал, причем минимальное значение 26,7 млн. дал характерно для 2003 г., а максимальное - 42,5 млн. дал - для 2010 г. С 2010 г по 2013 г. тенденция отрицательная.

Так как в 2003 г. и 2004 г. государственной службой статистики Украины предоставлены данные, которые включают суммарный розлив

водки и других крепких спиртных напитков, включая слабоалкогольные напитки, поэтому их тяжело оценивать с данными 2005-2013 гг.

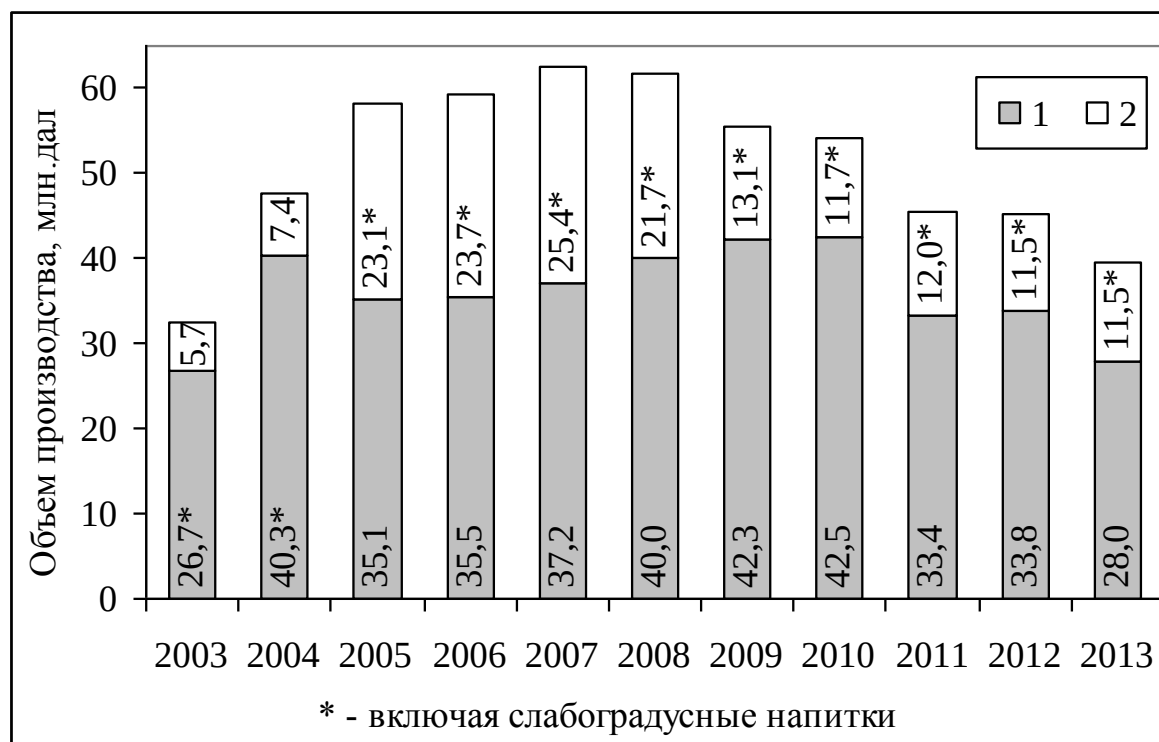


Рисунок 1.5 - Динамика производства в Украине: 1- водки, других крепких спиртных напитков; 2 – ликеров, сладких наливок, спиртных настоек, других спиртных напитков [64, 65, 376, 432-434, 478]

В 2005 г. произведено 35,1 млн. дал водки и других крепких спиртных напитков, что почти на 13% меньше показателя предыдущего года (2004 г.) – 40,3 млн. дал. По данным [413], из данного объема можно выделить САН, поэтому значение по розливу водки, других крепких спиртных напитков в 2004 г. составило 35,9 млн. дал. За вычетом САН, розлив водки, других крепких спиртных напитков 2003 г. составил 23,0 млн. дал [413].

Что касается 2006 г., то в 2006 г. произведено 35,5 млн. дал водки и других крепких спиртных напитков, что почти на 1,1% больше показателя предыдущего года – 35,1 млн. дал.

В 2007 г. водки и других крепких спиртных напитков произведено 37,2 млн. дал, в 2008 г. – 40,0 млн. дал, что на 4,6% и 7,0% соответственно больше показателей предыдущих лет.

В 2009 г. водки и других крепких спиртных напитков произведено 42,3 млн. дал, в 2010 г. – 42,5 млн. дал, что в процентном отношении на 5,4% и 0,5% соответственно больше показателей предыдущих лет.

При рассмотрении 2011 г. установлено, что водки и других крепких спиртных напитков произведено 33,4 млн. дал, что в процентном отношении на 27% меньше показателей 2010 г.

В 2012 г. водки и других крепких спиртных напитков произведено 33,8 млн. дал, что в процентном отношении на 1,2% больше показателей 2011 г.

При этом в 2013 г. водки и других крепких спиртных напитков произведено 28,0 млн. дал, что в процентном отношении на 20,7% меньше показателей 2012 г.

Группа ликеров, сладких наливок, спиртных настоек и других спиртных напитков имеет среднее значение выпуска с 2003 по 2013 г. – 15,2 млн. дал, при минимальном значении 5,7 млн. дал в 2003 г. и максимальном значении 25,4 млн. дал в 2007 г. С 2007 г по 2013 г. тенденция отрицательная.

На рисунке 1.6 приведена динамика производства водки, а также ликеров, сладких наливок, спиртных настоек, других спиртных напитков в 2012 г. Максимальный выпуск водки был осуществлен в марте 2012 г. – 3,6 млн. дал, а минимальный выпуск – в январе 2012 г., что составило 1,8 млн. дал. Данные экстремальные значения характеризуются, прежде всего, сезонностью продаж, поэтому и выпуск готовой продукции подвержен сезонности выпуска для пополнения товарных запасов.

Динамика производства ликеров, сладких наливок, спиртных настоек в 2012 г. также характеризуется сезонностью. Максимальный выпуск был осуществлен в июне 2012 г. – 1,4 млн. дал и минимальный выпуск – в январе 2012 г., что составило 0,5 млн. дал.

На рисунке 1.7 приведена динамика производства водки, а также ликеров, сладких наливок, спиртных настоек, других спиртных напитков в 2013-2014 г.

Максимальный выпуск водки был осуществлен в ноябре 2013 г. – 3,1 млн. дал и минимальный выпуск – в апреле 2013 г., что составило 1,6 млн. дал. При этом максимальный выпуск ликеров, сладких наливок, спиртных настоек был осуществлен в апреле и июне 2013 г. – 1,2 млн. дал и минимальный выпуск – в январе 2013 г. и январе 2014 г., что составило 0,6 млн. дал.

На рисунке 1.8 представлена динамика продажи в Украине водок и ликеро-водочных изделий (ЛВИ), через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства.

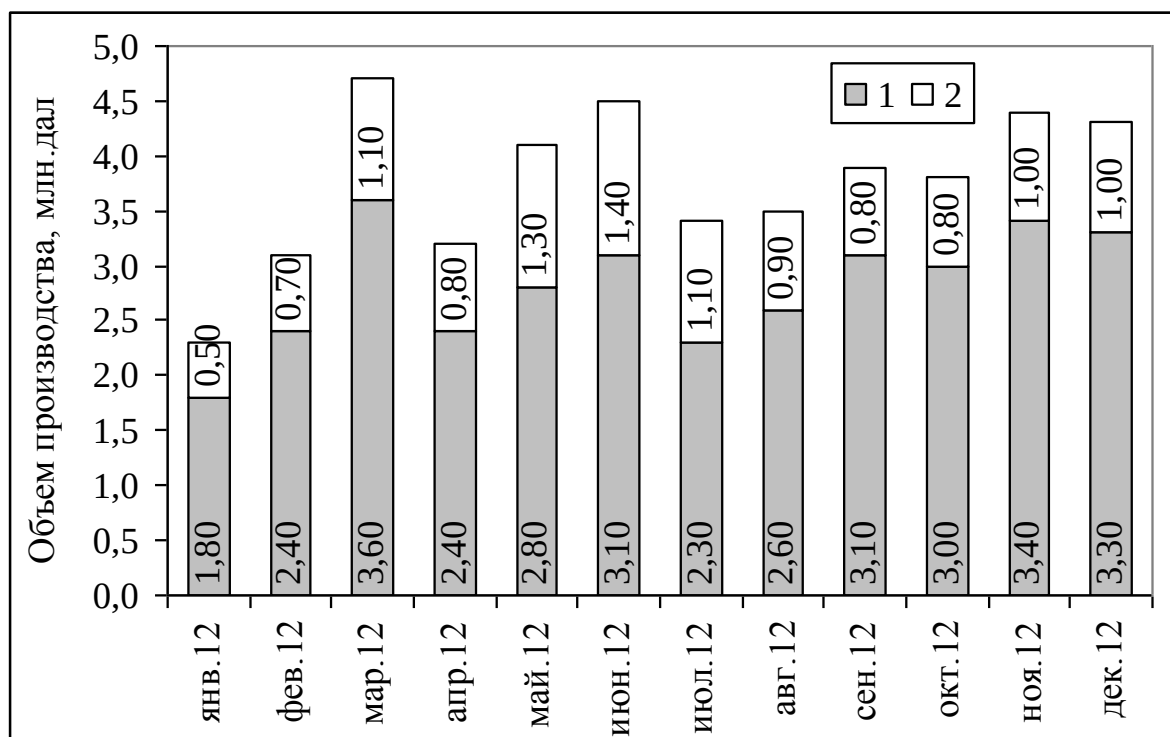


Рисунок 1.6 - Динамика производства в Украине за 2012 г.: 1- водки с содержанием спирта по объему не более 45,4%; 2 – ликеров, сладких наливок, спиртных настоек, других спиртных напитков [64]

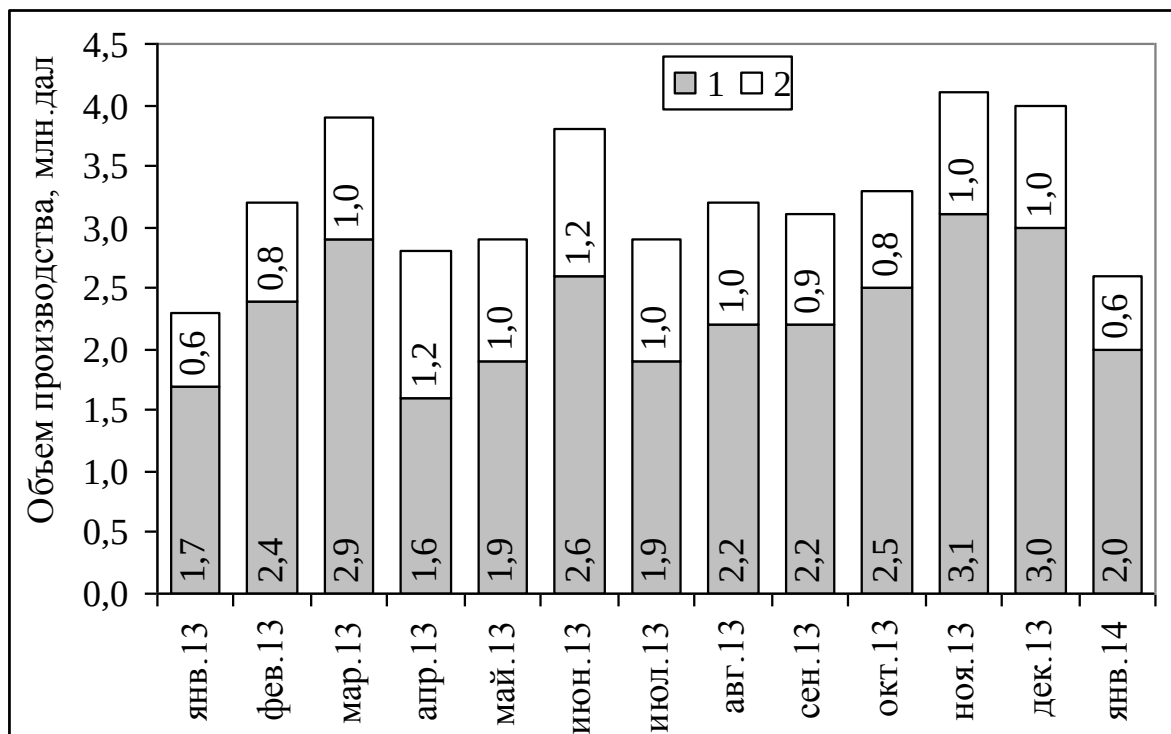


Рисунок 1.7 - Динамика производства в Украине: 1- водки с содержанием спирта по объему не более 45,4%; 2 – ликеров, сладких наливок, спиртных настоек, других спиртных напитков за 2013-2014 гг. [66]



Рисунок 1.8 - Динамика продажи в Украине водок и ЛВИ через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства [432-434, 478]

Максимальный объем продажи водки и ЛВИ был осуществлен в 1990 г. – 31 млн. дал, а минимальный объем продажи – в 2000 г., что составило 11 млн. дал. Если рассматривать динамику продаж за последние годы, то максимальный пик наблюдался в 2008 г. – 22 млн. дал, после чего наблюдается постепенный спад продаж до 18 млн. дал в 2012 г.

Рассмотрим группу коньяки, бренди (рисунок 1.9). Среднее значение производства коньяка, бренди в период 2003-2013 гг. составило 3,3 млн. дал. Минимальное значение выработки составило 1,6 млн. дал (2003 г.), а максимальное – 4,7 млн. дал (2011-2012 гг.). В целом динамика производства для периода 2003-2013 гг. положительная, при незначительном снижении в 2013 г. – до 4,3 млн. дал.

На рисунке 1.10 приведена динамика производства коньяка, бренди в 2012 г. Максимальное значение выпуска готовой продукции было осуществлено в декабре 2012 г. – 0,7 млн. дал, а минимальный выпуск – в январе 2012 г., что составило 0,1 млн. дал. Данные экстремальные значения характеризуются сезонностью выпуска коньяка, бренди для пополнения товарных запасов готовой продукции на складах логистики для отгрузки в предпраздничные дни.

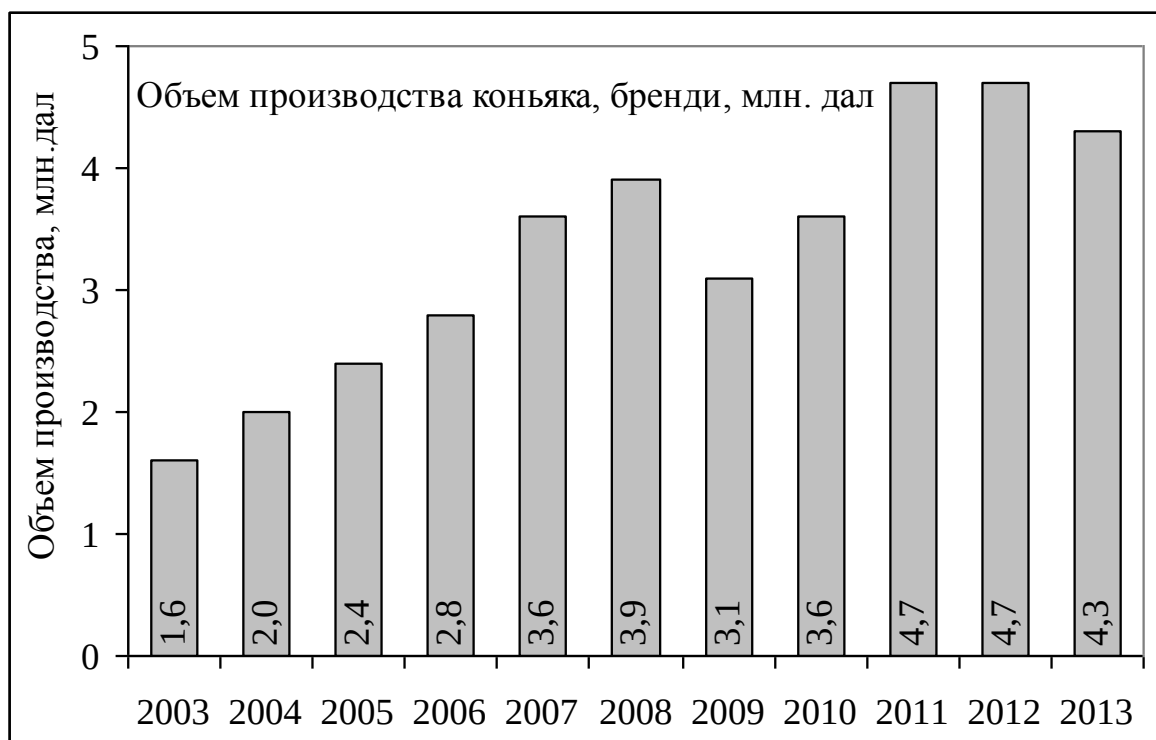


Рисунок 1.9 - Динамика производства коньяка, бренди в Украине [64, 65, 376, 432-434, 478]

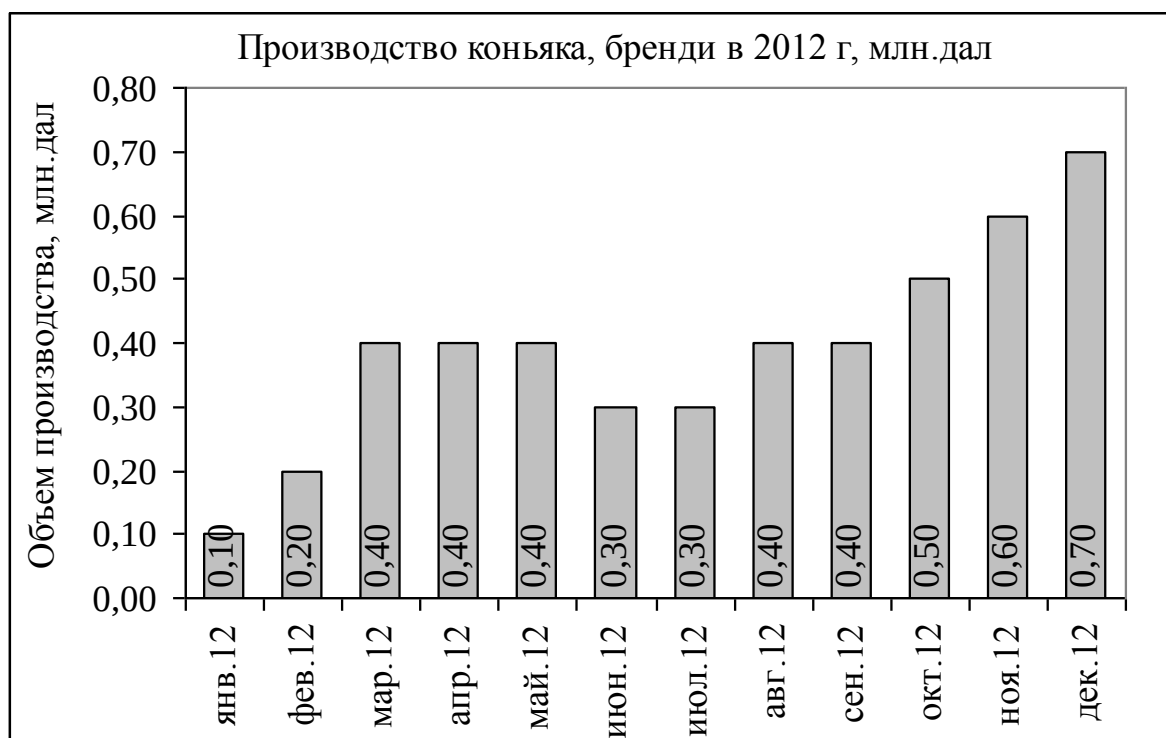


Рисунок 1.10 - Динамика производства коньяка, бренди в Украине за 2012 г [64]

Данная динамика повторяется в 2013-2014 г. (рисунок 1.11), когда необходимо осуществить максимальный розлив коньяка, бренди в декабре 2013 г. (0,6 млн. дал) для пополнения максимального товарного

запаса на складах, с целью удовлетворения потребительского спроса в предновогодние дни. После чего возникает спад производства (минимальное значение), как например последующий месяц после максимального розлива – январь 2014 г. (0,2 млн. дал).

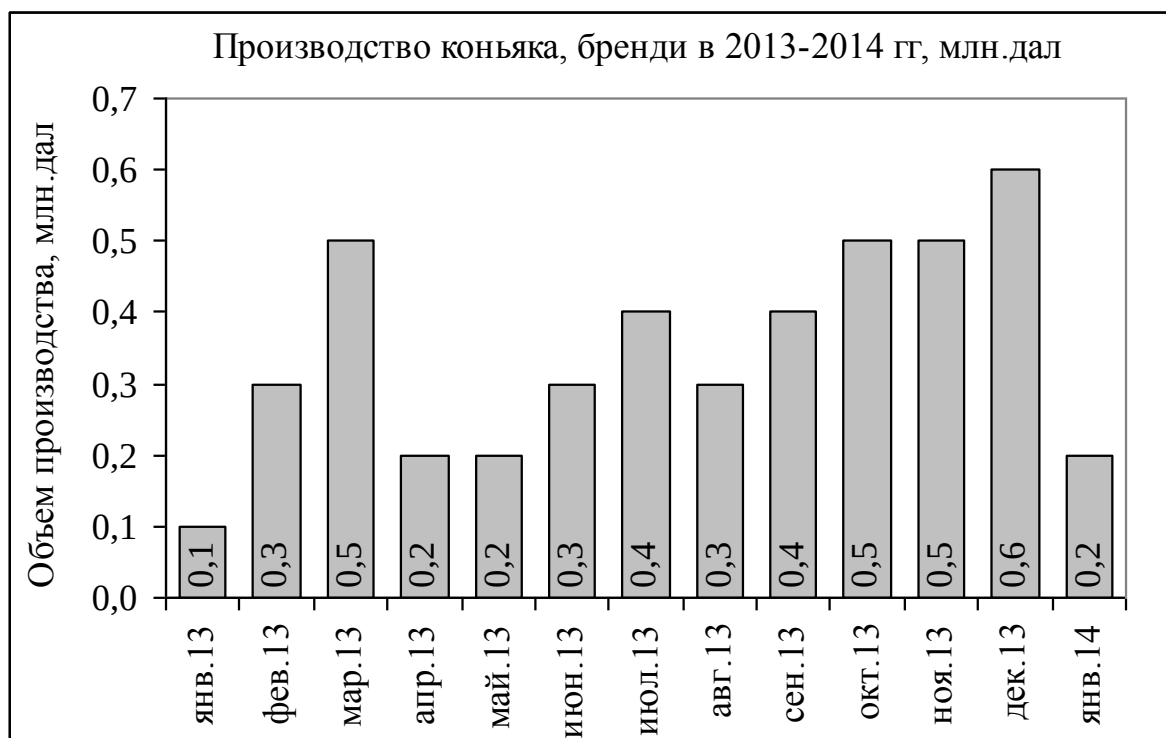


Рисунок 1.11 - Динамика производства коньяка, бренди в Украине за 2013-2014 гг. [66]

При этом динамика продаж в Украине коньяка, бренди через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства положительная от года к году (рисунок 1.12). Максимальный объем продажи коньяка, бренди осуществлялся на протяжении последних пяти лет с 2008 по 2012 гг., что в натуральном выражении составило 3 млн. дал в год. Минимальный объем продаж был осуществлен в 1995 г., что составило 0,6 млн. дал. При этом можно выделить три стабильных промежутка времени розлива коньяка, бренди: 2001-2004 гг. – 1 млн. дал/год; 2005-2007 гг. – 2 млн. дал/год; 2008-2012 гг. – 3 млн. дал/год.

Рассмотрим следующую группу алкогольной продукции – вино виноградное. Динамика производства вина виноградного в Украине с 2003 по 2013 гг. представлена на рисунке 1.13. Среднее значение производства вина виноградного за 11 лет составило 18,1 млн. дал в год. Минимальное значение выработки составило 11,6 млн. дал (2013 г.), а максимальное – 29,6 млн. дал (2010 г.). Наблюдается два участка диаграммы: постепенный рост производства с 2003 г. по 2010 г. (с 15,3 млн. дал до 29,6 млн. дал); резкий спад производства с 2010 г. по 2013 г.

(с 29,6 млн. дал до 11,6 млн. дал).



Рисунок 1.12 - Динамика продажи в Украине коньяка через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства [432-434, 478]

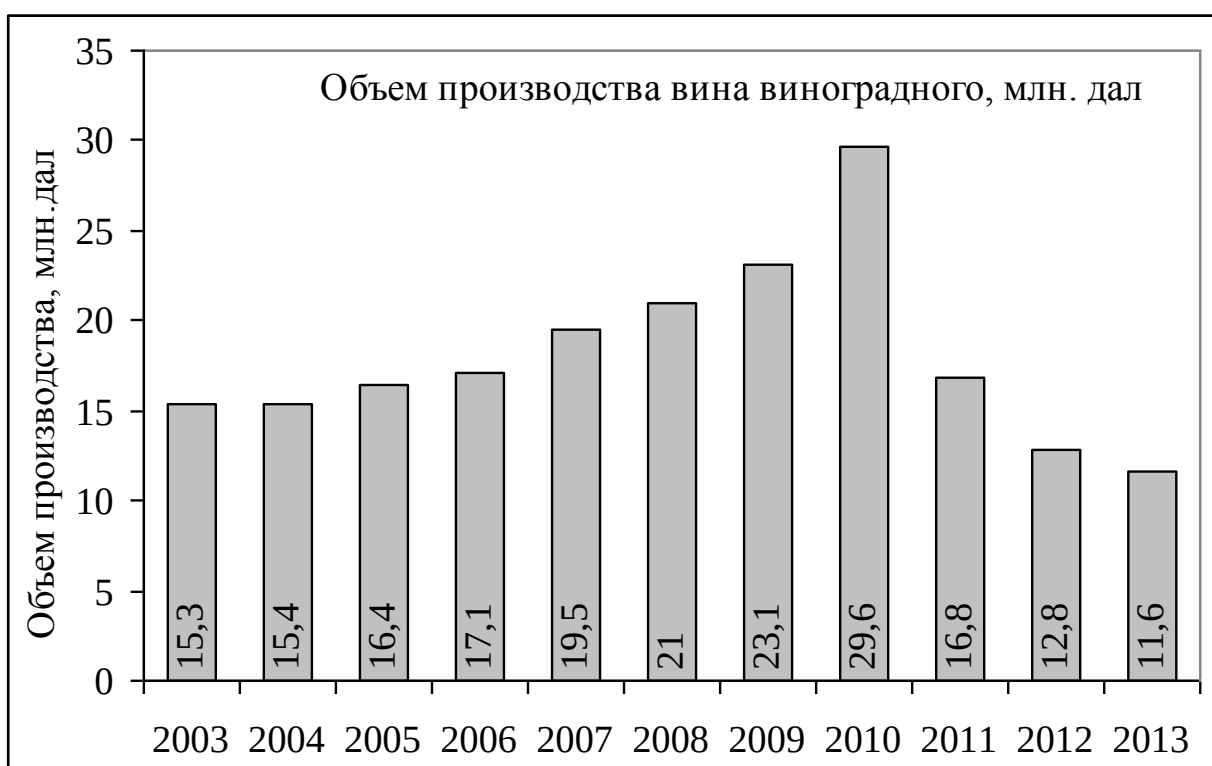


Рисунок 1.13 - Динамика производства вина виноградного в Украине [64, 65, 376, 432-434, 478]

При этом динамика продажи в Украине вина виноградного через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства (рисунок 1.14) не имеет таких тенденций, которые прослеживаются при производстве вина виноградного. Максимальный объем продажи вина виноградного был осуществлен в 1990 г., что в натуральном выражении составило 28 млн. дал. Минимальный объем продаж был осуществлен в 2000 г., что составило 5,0 млн. дал.



Рисунок 1.14 - Динамика продажи в Украине вина [432-434, 478] через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства

К группе алкогольной продукции относится вино «Шампанское». Динамика производства вина «Шампанское» в Украине с 2003 по 2013 гг. представлена на рисунке 1.15. Среднее значение производства вина «Шампанское» за 11 лет составило 4,1 млн. дал в год. Минимальное значение выработки составило 3,3 млн. дал (2003 г., 2012 г.), а максимальное – 5,2 млн. дал (2013 г.).

На рисунке 1.16 представлены продажи в Украине вина «Шампанское». Максимальные продажи осуществлялись с 2005 г. по 2012 г. – 4 млн. дал. Минимальные продажи – в 1995 г. (1 млн. дал).

Рассмотрим следующую группу алкогольной продукции – пиво. Динамика производства пива в Украине с 2003 по 2013 гг. представлена на рисунке 1.17.



Рисунок 1.15 - Динамика производства вина «Шампанское» в Украине [64, 65, 376, 432-434, 478]



Рисунок 1.16 - Динамика продажи в Украине вина «Шампанское» через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства [432-434, 478]

Среднее значение производства пива составляет 272,4 млн. дал в

год. Минимальное значение выработки составило 170 млн. дал (2003 г.), а максимальное – 320 млн. дал (2008 г.). Наблюдается два участка диаграммы: постепенный рост производства с 2003 г. по 2008 г. (с 170 млн. дал до 320 млн. дал); постепенный спад производства с 2008 г. по 2013 г. (с 320 млн. дал до 273 млн. дал).

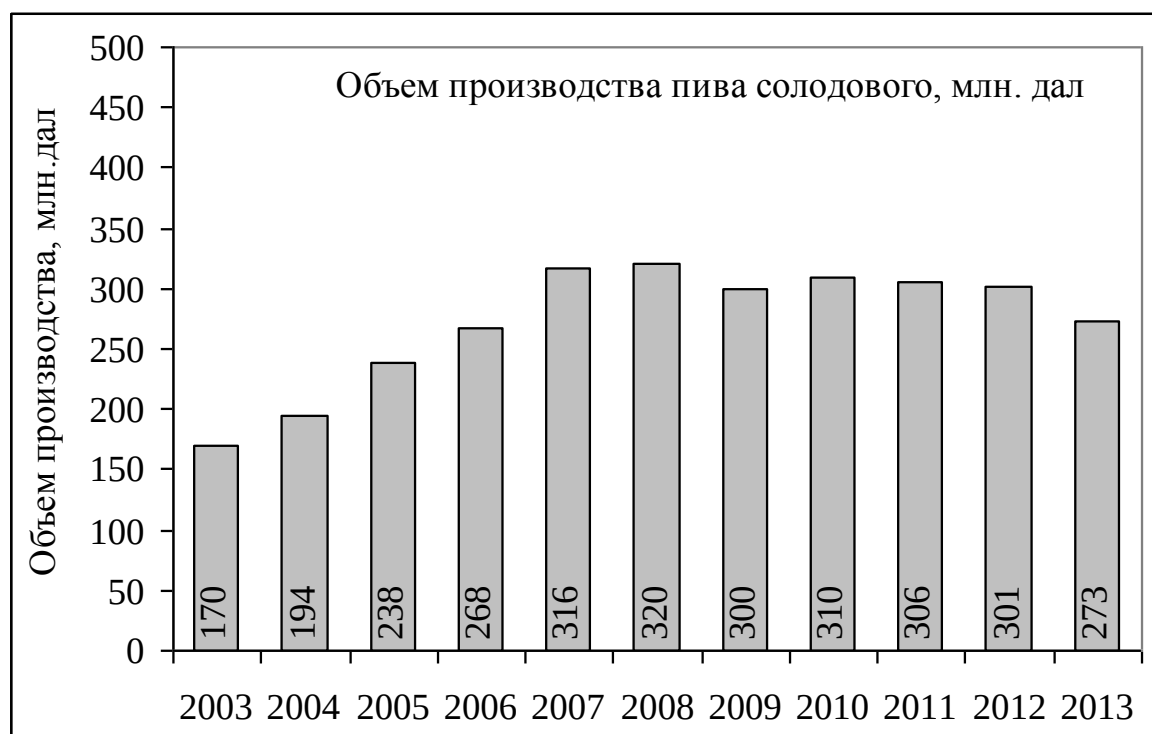


Рисунок 1.17 - Динамика производства пива в Украине [376, 432-434, 478]

На рисунке 1.18 приведена динамика производства пива в 2012 г. Максимальное значение выпуска пива было осуществлено в июне 2012 г. – 38,1 млн. дал, а минимальный выпуск – в январе 2012 г., что составило 12,8 млн. дал. Данные экстремальные значения характеризуются сезонностью выпуска пива.

Рассмотрим динамику розлива пива в 2013-2014 г. (рисунок 1.19). Максимальный розлив пива был осуществлен в мае 2013 г. (35,5 млн. дал) для пополнения максимального товарного запаса на складах. После чего возникает постепенный спад производства (минимальное значение), как например последующий месяц после максимального розлива – январь 2014 г. (11,8 млн. дал).

Динамика продажи в Украине пива через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства (рисунок 1.20) не имеет таких тенденций, которые прослеживаются при производстве пива. Максимальный объем продажи пива был осуществлен в 1990 г., что в натуральном выражении составило 133 млн. дал. Минимальный объем

продаж был осуществлен в 2000 г., что составило 28 млн. дал.

На рисунке 1.21 представлена динамика продажи в Украине алкогольной продукции через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства, в абсолютном алкоголе на одного человека.

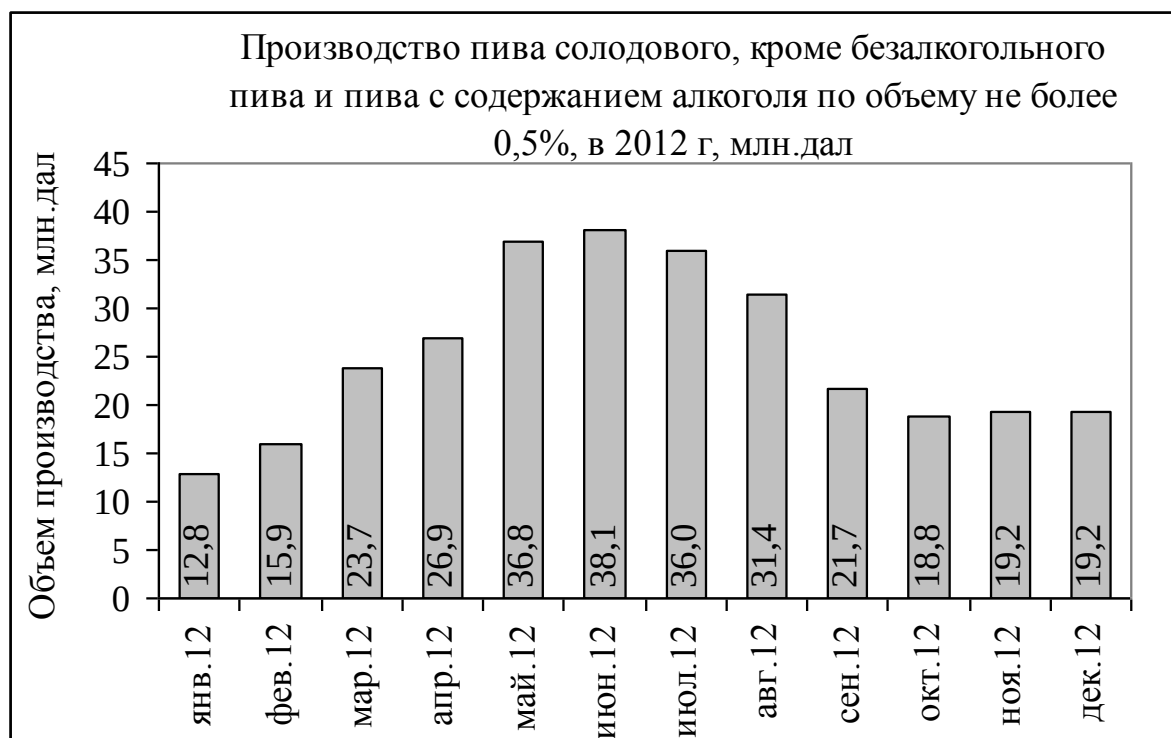


Рисунок 1.18 - Динамика производства пива солодового в Украине за 2012 г.

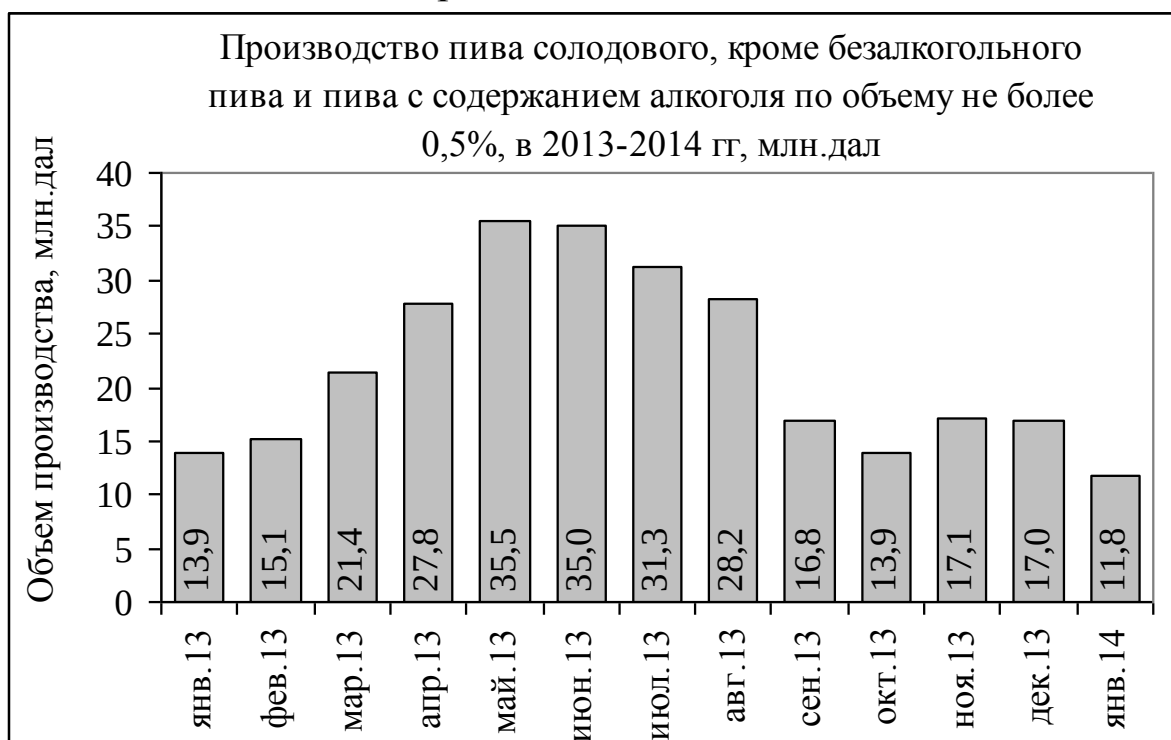


Рисунок 1.19 - Динамика производства пива солодового в Украине за 2013-2014 гг. [66]



Рисунок 1.20 - Динамика продажи в Украине пива через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства [432-434, 478]



Рисунок 1.21 - Динамика продажи в Украине алкогольной продукции через торговую сеть и сеть предприятий ресторанного хозяйства, в абсолютном алкоголе на одного человека [432-434, 478]

Так, в 2000 г. была осуществлена минимальная продажа алкогольной продукции, что в натуральном значении составило 1,4 л абсолютного алкоголя на одного человека. Максимальное значение было получено в 1990 г. – 4,1 л на одного человека. При этом с 2007 г. по 2012 г. продажа алкоголя на 1 человека практически не изменилась, среднее значение за 6 лет составило 2,93 л в год.

В таблице 1.1 представлена товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в Украине с 2005 по 2012 гг. (млн. грн.).

Таблица 1.1 - Товарная структура розничного товарооборота в Украине, млн. грн. [387-389]

Наименование	Млн. грн.							
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Продовольственные товары – всего	39221	49703	62995	85052	92414	110884	136274	162659
Продовольственные товары в торговой сети:	34939	44498	56444	76672	84308	101375	124905	150100
Алкогольная продукция – всего	7677	9622	11908	15799	17236	19502	23408	25995
Водка и ЛВИ	3196	3802	4560	6160	6636	7573	9350	9940
Напитки слабоалкогольные	309	404	503	773	788	858	1026	1224
Вина	1286	1609	1976	2596	2997	3186	3578	3877
Коньяк	717	949	1217	1733	1841	2157	2671	2890
Вино (шампанское)	523	675	833	1049	1180	1285	1500	1686
Пиво	1646	2183	2819	3488	3794	4443	5283	6378
Продовольственные товары в сети ресторанного хозяйства:	4282	5205	6551	8380	8106	9509	11369	12559
Алкогольная продукция – всего	533	909	1170	1401	1407	1591	1915	2023
Водка и ЛВИ	209	338	426	513	520	599	710	740
Напитки слабоалкогольные	19	26	33	37	34	39	43	49
Вина	83	154	201	234	235	267	330	374
Коньяк	49	90	120	148	143	162	197	219
Вино (шампанское)	32	60	77	99	97	106	134	139
Пиво	141	241	313	370	378	418	501	502

Сумма всех продовольственных товаров с 2005 г. (39221 млн.

грн.) по 2012 г. (162659 млн. грн.) увеличилась в 4 раза, при этом наблюдается положительная динамика из года в год. Поэтому, продовольственные товары в торговой сети и продовольственные товары в сети ресторанного хозяйства также имеют положительную динамику, что характеризуется плавным изменением данных характеристик.

При рассмотрении отдельных групп алкогольной продукции наблюдается их постоянное увеличение в денежном выражении.

В торговой сети, а также в сети ресторанного хозяйства наибольшая доля алкогольной продукции в денежном выражении приходится на водку и ЛВИ. Наименьшая доля алкогольной продукции в денежном выражении приходится на напитки слабоалкогольные.

В таблице 1.2 представлена товарная структура розничного товарооборота в Украине (в % к итогу).

Сумма всех продовольственных товаров с 2005 г. по 2012 г. увеличилась - наблюдается положительная динамика в денежном выражении. При этом, в процентном отношении к общему итогу происходит уменьшение доли реализованных продовольственных товаров с 41,6% в 2005 г. до 40,2% в 2012 г. Это приводит к тому, что алкогольная продукция, реализованная в торговой сети, при отношении её к общему итогу, также имеет тенденцию к уменьшению – с 8,2% в 2005 г. до 6,4% в 2012 г. При этом алкогольная продукция, реализованная в сети ресторанного хозяйства, при отношении её к общему итогу, также имеет тенденцию к уменьшению – с 0,6% в 2005 г. до 0,5% в 2012 г.

На рисунках 1.22-1.30 представлена товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г. (тыс. грн.), а также доли розничного товарооборота (%).

Так, в качестве примера проанализируем розничный товарооборот алкогольной продукции в Автономной Республике Крым (АРК). В торговой сети в 2012 г. в АРК наибольшая доля алкогольной продукции в денежном выражении приходится на водку и другие крепкие спиртные напитки – 32% (396 582 тыс. грн.). Наименьшая доля алкогольной продукции в денежном выражении приходится на ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки и другие спиртные напитки – 4% (46 552 тыс. грн.).

Таблица 1.2 - Товарная структура розничного товарооборота в Украине, % к итогу [387-389]

Наименование	В % к итогу							
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Продовольственные товары – всего	41,6	38,2	35,3	34,4	40,0	39,5	38,9	40,2
Продовольственные товары в торговой сети:	37,1	34,2	31,6	31,1	36,5	36,1	35,7	37,1
Алкогольная продукция – всего	8,2	7,4	6,7	6,4	7,5	6,9	6,7	6,4
Водка и ЛВИ	3,4	2,9	2,5	2,5	2,9	2,7	2,7	2,5
Напитки слабоалкогольные	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Вина	1,4	1,3	1,1	1,1	1,3	1,1	1,0	1,0
Коньяк	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8	0,8	0,7
Вина игристые (шампанское)	0,6	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4
Пиво	1,7	1,7	1,6	1,4	1,7	1,6	1,5	1,6
Продовольственные товары в сети ресторанного хозяйства:	4,5	4,0	3,7	3,3	3,5	3,4	3,2	3,1
Алкогольная продукция – всего	0,6	0,7	0,6	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5
Водка и ЛВИ	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Напитки слабоалкогольные	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Вина	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Коньяк	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Вина игристые (шампанское)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Пиво	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1

При этом, розничный товарооборот алкогольной продукции в сети ресторанного хозяйства АРК в 2012 г. показывает следующее: наибольшая доля алкогольной продукции в денежном выражении приходится на коньяк, бренди – 41% (47207 тыс. грн.); наименьшая доля – приходится на ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки и другие спиртные напитки – 2% (1712 тыс. грн.).

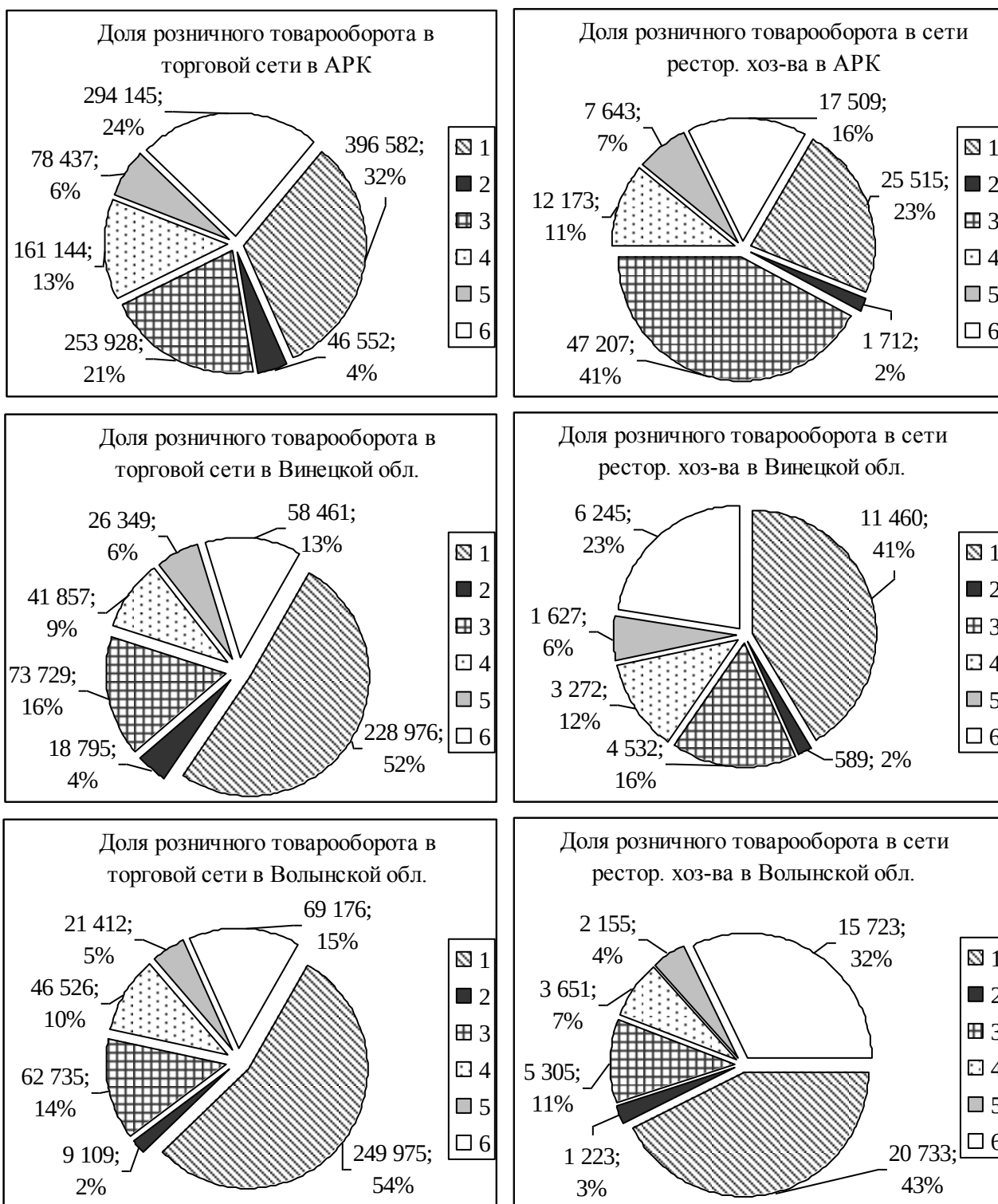


Рисунок 1.22 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

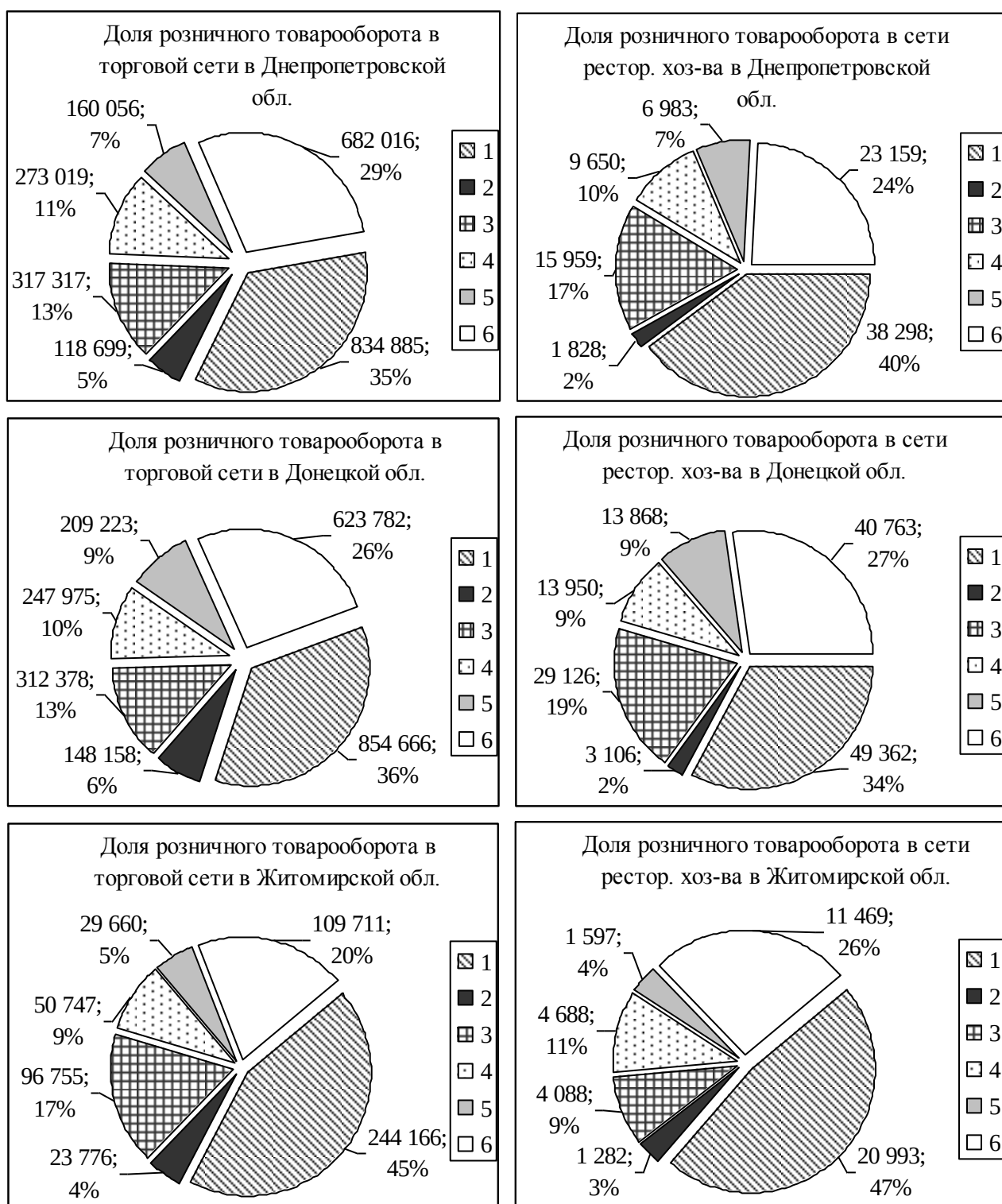


Рисунок 1.23 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

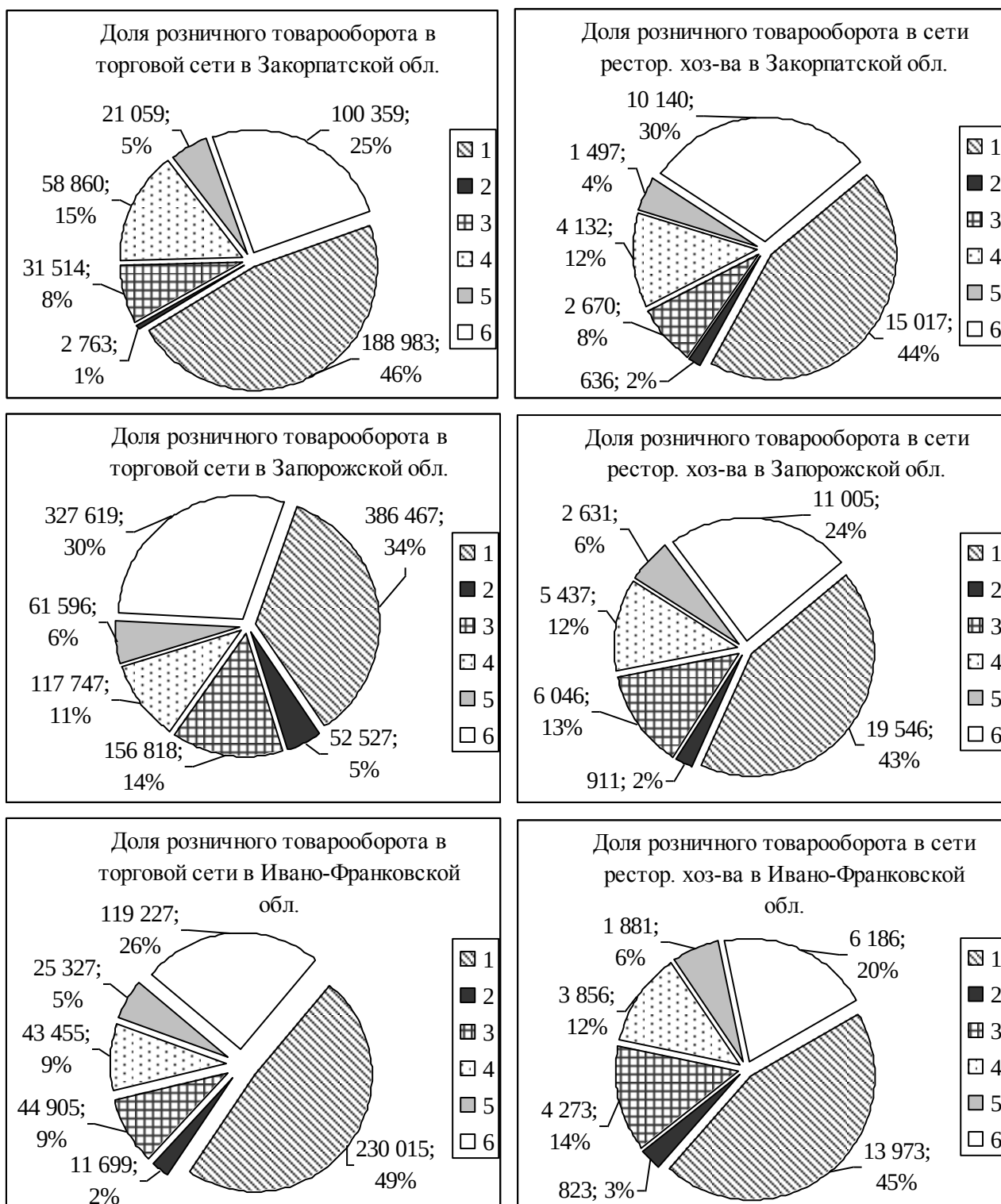


Рисунок 1.24 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

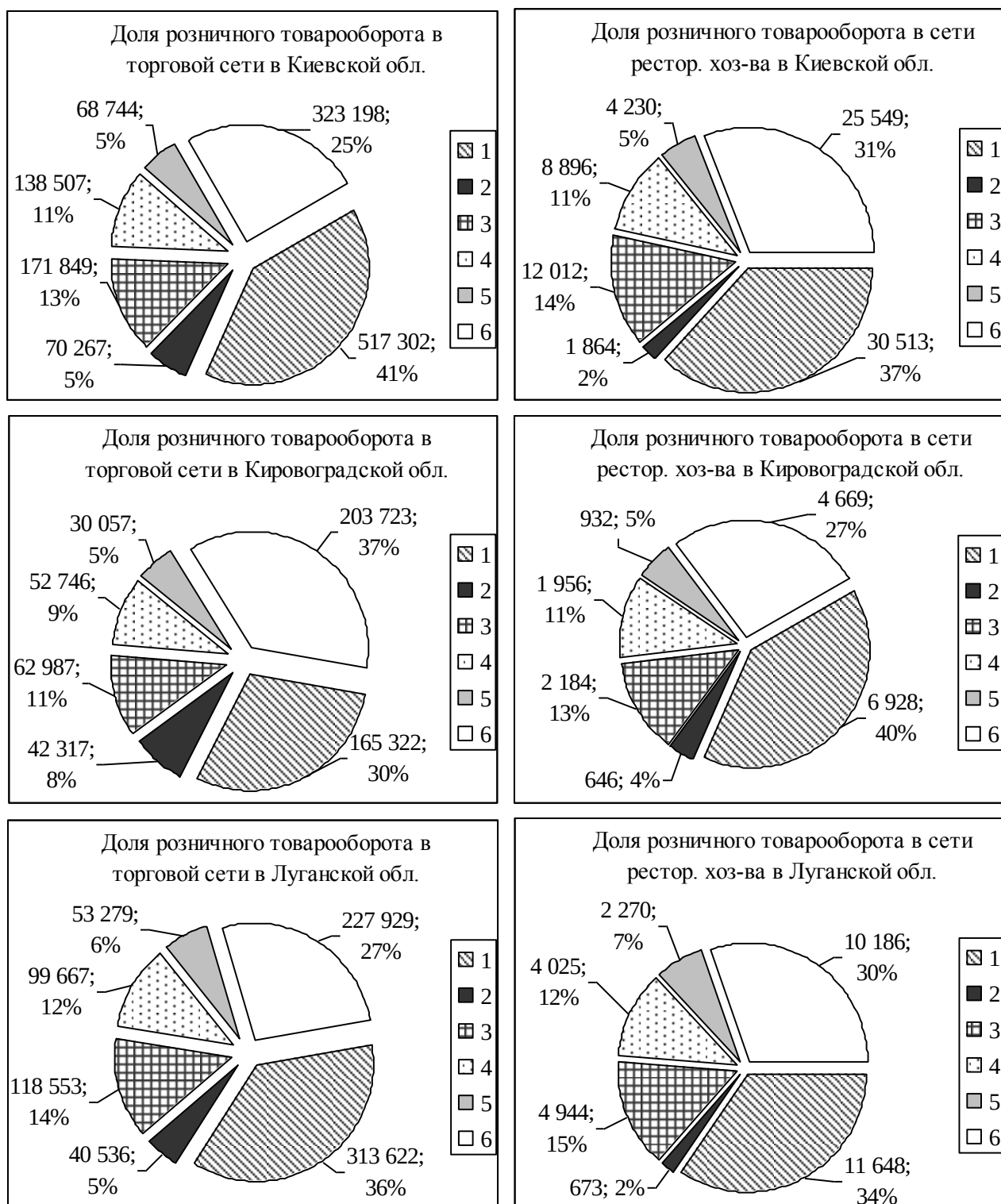


Рисунок 1.25 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

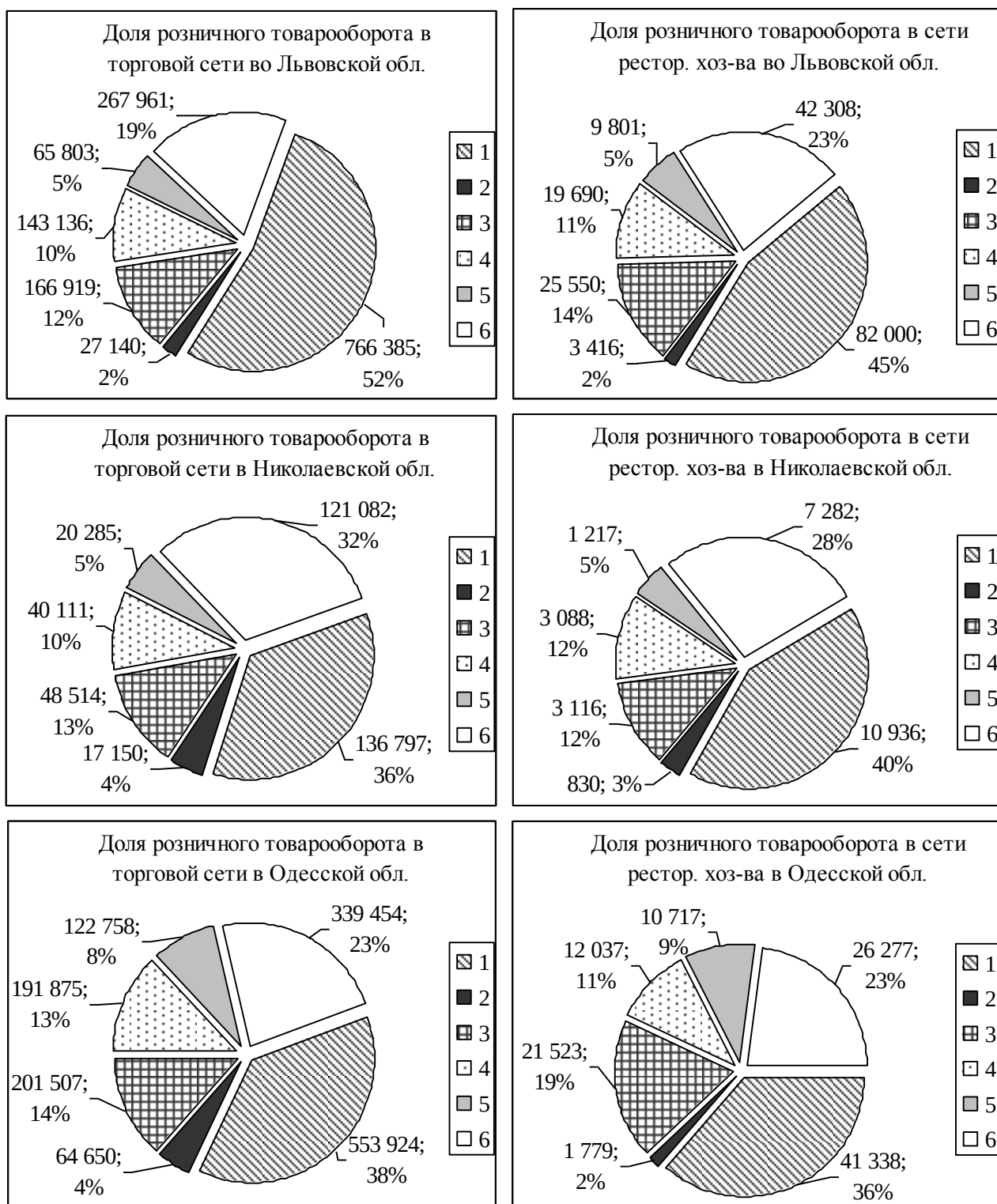


Рисунок 1.26 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

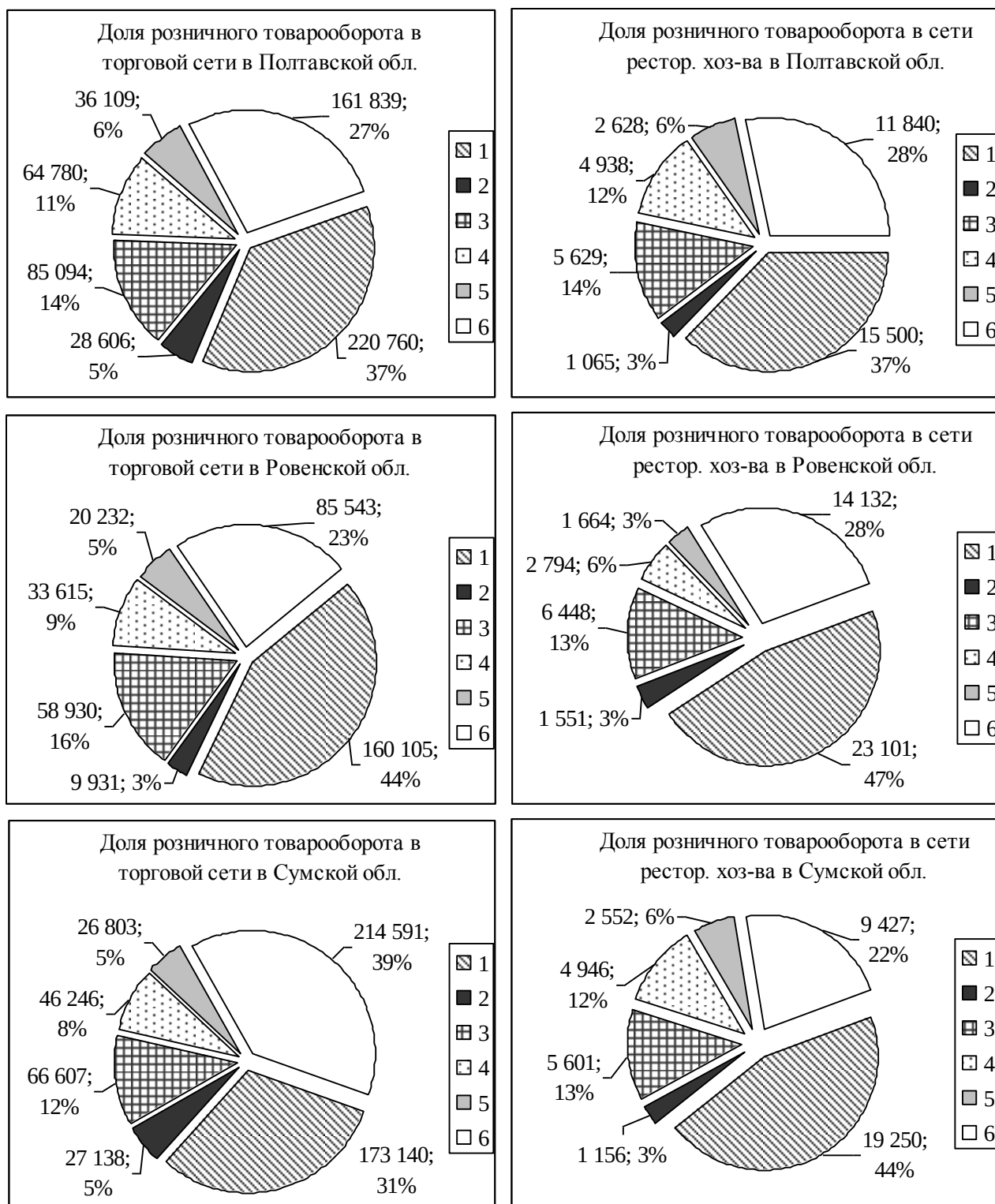


Рисунок 1.27 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

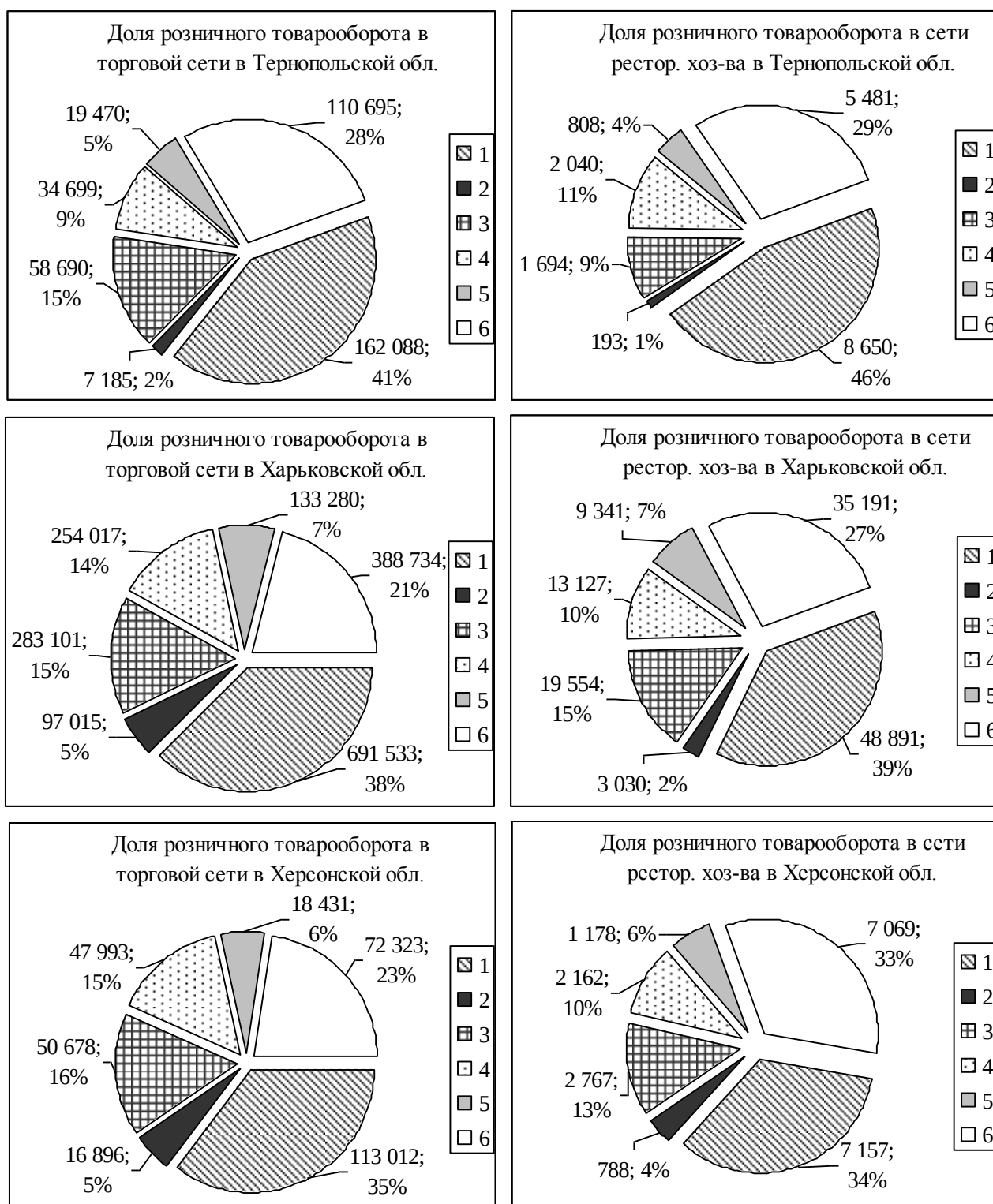


Рисунок 1.28 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

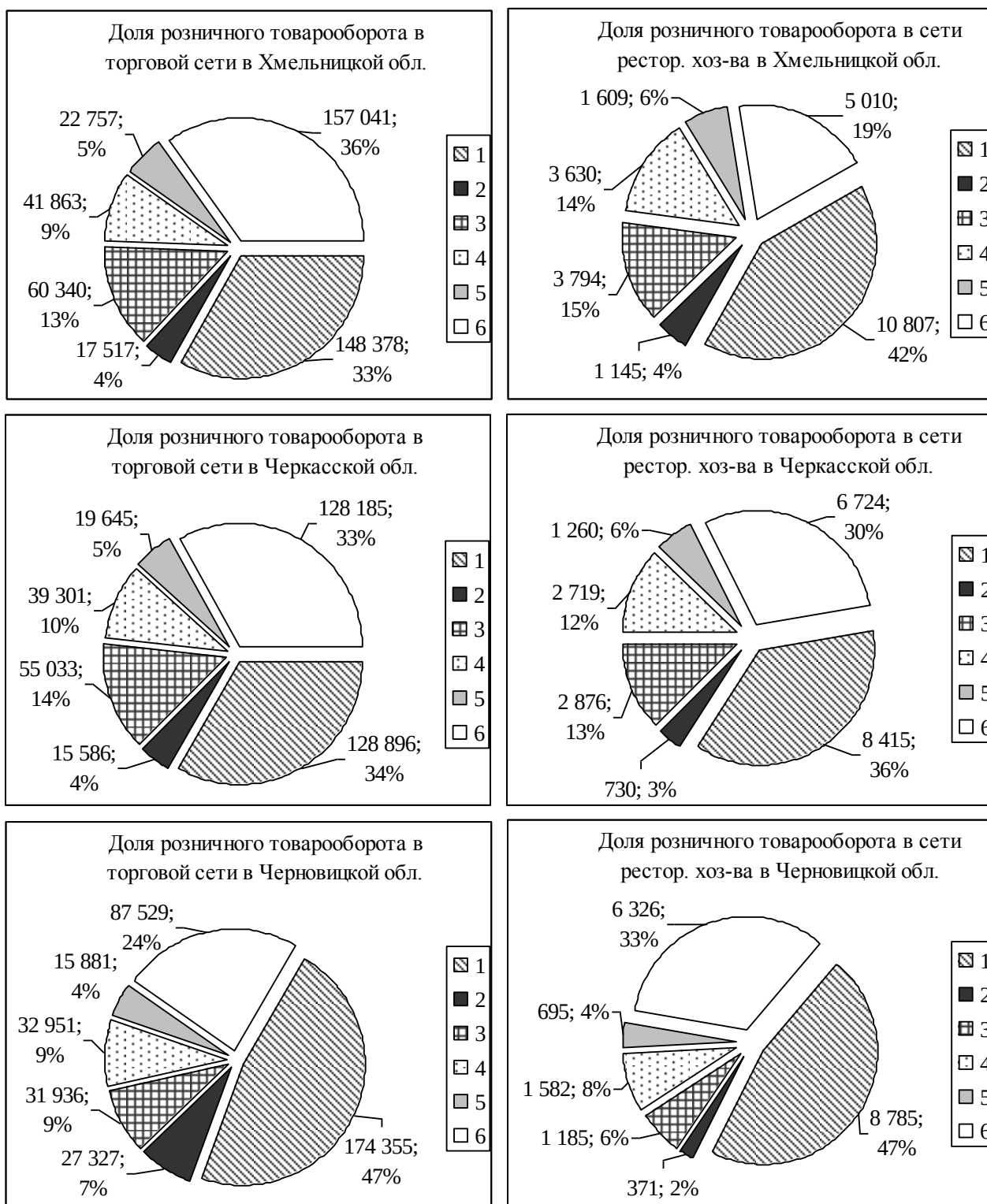


Рисунок 1.29 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

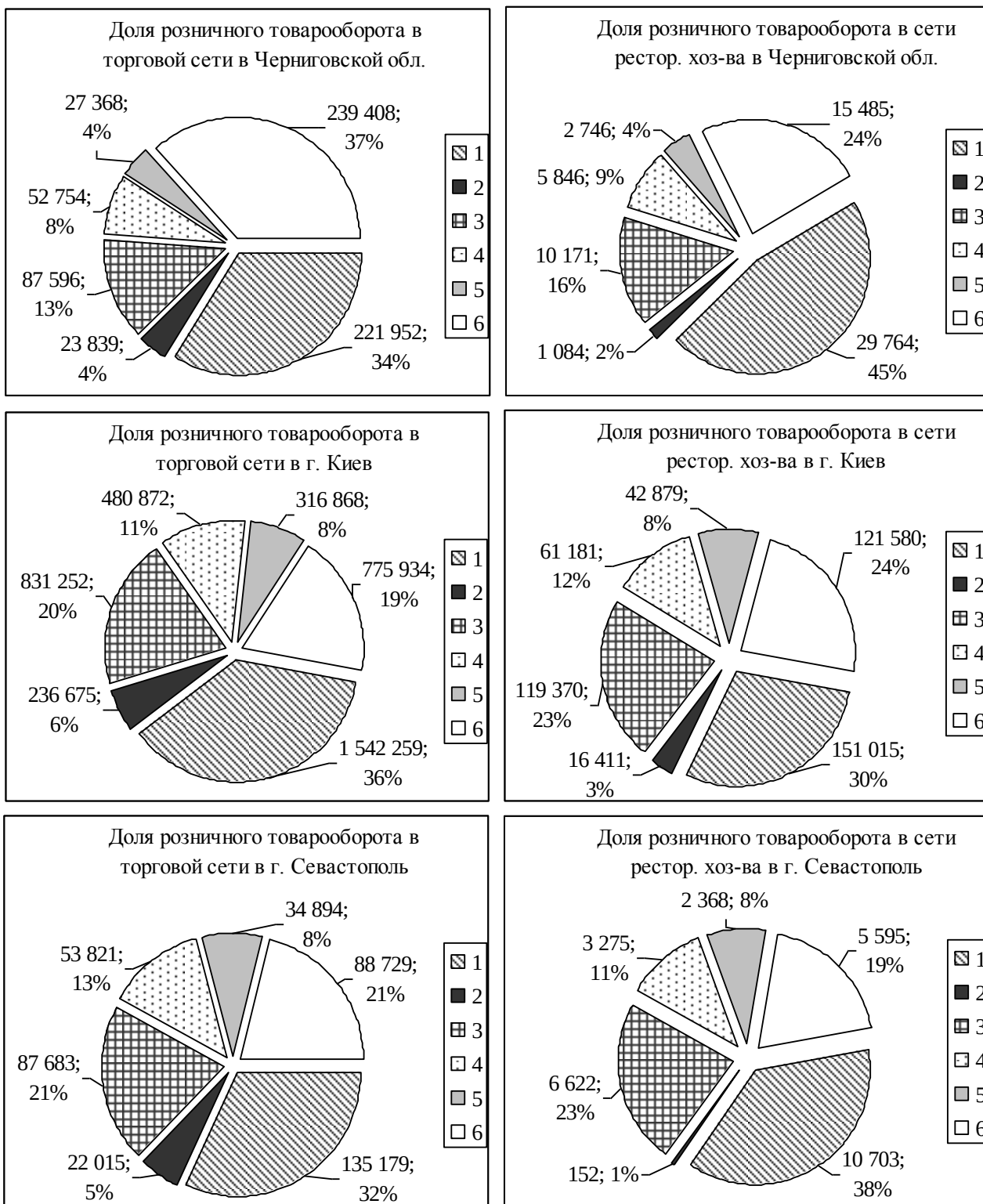


Рисунок 1.30 - Товарная структура розничного товарооборота алкогольной продукции в торговой сети и сети ресторанного хозяйства в Украине по регионам в 2012 г., тыс. грн.; доля товарооборота, %: 1 – водка, другие крепкие спиртные напитки; 2 – ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки, другие спиртные напитки; 3 – коньяк, бренди; 4 – вино виноградное; 5 – вино «Шампанское»; 6 – пиво

Анализируя розничный товарооборот торговой сети алкогольной продукции в Украине в 2012 г. можно сделать следующие выводы.

Наибольшие продажи алкогольной продукции (в денежном выражении) приходятся на водку и другие крепкие спиртные напитки - от 32% до 54%. Данные максимальные значения характерны для всех областей Украины, кроме Кировоградской, Сумской, Хмельницкой и Черниговской областей, которые характеризуются максимальными значениями доли пива – от 36% до 39%.

Наименьшая доля алкогольной продукции в денежном выражении приходится на ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки и другие спиртные напитки – от 1% до 6%. Данные минимальные значения характерны для всех областей Украины, кроме Кировоградской и Черновицкой областей, которые характеризуются минимальными значениями доли вина «Шампанского» – от 4% до 5%.

На основании розничного товарооборота в сети ресторанного хозяйства алкогольной продукции можно сделать следующие выводы.

Наибольшие продажи алкогольной продукции (в денежном выражении) приходятся на водку, другие крепкие спиртные напитки, что составляет их долю – от 30% до 47%. Данные максимальные значения характерны для всех областей Украины, кроме АРК, которая характеризуется максимальным значением доли коньяка, бренди – 41%.

Наименьшая доля алкогольной продукции (в денежном выражении) для всех областей Украины приходится на ликеры, сладкие наливки, спиртные настойки и другие спиртные напитки – от 1% до 4%.

В таблице 1.3 представлена структура товарных запасов в розничной сети по Украине (на конец года) в млн. грн., а в таблице 1.4 представлена структура товарных запасов в розничной сети по Украине (на конец года) в днях торговли.

Сумма всех товарных запасов по продовольственным товарам с 2005 г. (2466 млн. грн.) по 2012 г. (9260 млн. грн.) в денежном выражении увеличилась в 4 раза, при этом наблюдается положительная динамика из года в год. Поэтому, сумма товарных запасов алкогольной продукции также имеют положительную динамику, что характеризует плавное изменение данных характеристик. Товарные запасы алкогольной продукции в денежном выражении увеличились с 2005 г. (844 млн. грн.) по 2012 г. (2933 млн.

грн.).

Таблица 1.3 - Структура товарных запасов в розничной сети в Украине (на конец года) в млн. грн. [387-389]

Наименование	2005	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Продовольственные товары	2466	3917	5189	6152	7696	9843	9260
Водка и ЛВИ	366	538	673	799	967	1160	1173
Напитки слабоалкогольные	36	46	72	78	96	119	119
Вина	184	249	321	417	484	612	599
Коньяк	108	177	246	304	346	441	451
Вина игристые (шампанское)	63	106	135	184	231	254	308
Пиво	87	121	158	197	244	297	283
Алкогольная продукция – всего	844	1237	1605	1979	2368	2883	2933

Таблица 1.4 - Структура товарных запасов розничной сети в Украине (на конец года), в днях торговли [387-389]

Наименование	2005	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Продовольственные товары	22	24	23	26	26	29	24
Водка и ЛВИ	34	38	33	40	42	43	41
Напитки слабоалкогольные	40	34	33	40	43	43	36
Вина	44	45	43	48	54	64	56
Коньяк	39	43	43	52	49	54	50
Вина игристые (шампанское)	27	32	36	43	49	47	51
Пиво	21	19	20	24	23	24	19
Алкогольная продукция – всего	34	36	34	41	42	44	40

При рассмотрении товарных запасов, которые характеризуются в днях торговли, можно утверждать, что алкогольная продукция увеличила свои объёмы с 2005 г. до 2012 г. на 6 дней.

В таблице 1.5 представлены индексы цен производителей на отдельные потребительские товары. Так, алкогольная продукция представлена водкой и другими крепкими спиртными напитками. Индексы цен на протяжении периода с 2006 г. по 2012 г. имеют тенденцию к увеличению от года к году. При этом максимальная величина цены была получена в 2011 г. (декабрь 2011 г. к декабрю

2010 г.), что составило 131,8%, а минимальное увеличение было осуществлено в 2012 г (декабрь 2012 г. к декабрю 2011 г.), что составило 100,2%.

Таблица 1.5 - Индексы цен производителей на отдельные потребительские товары [432-434, 478] (декабрь к декабрю предыдущего года, %)

Наименование	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Водка, другие крепкие спиртные напитки	106,6	117,0	119,6	108,6	108,2	131,8	100,2

Для легальных производителей алкогольной продукции одной из ключевых проблем является большое количество нелегальных производителей, которые не только привлекают покупателей более низкой ценой некачественной продукции, но и наносят вред имиджу известным производителям [449]. Размер теневого рынка алкогольной продукции – это объем недоплаченного государству акциза [111, 449].

Если рассматривать легальный рынок алкогольной продукции, то его можно охарактеризовать как структурированный, высококонкурентный, маркетингово-ориентированный [390]. Поддержка и активизация продаж осуществляется посредством интегрированных маркетинговых коммуникаций [449], которые при правильно выбранной маркетинговой стратегии определяют успех компании по продвижению алкогольной продукции, при сравнимом качестве продукции разных производителей.

На сегодняшний день потребитель покупает не только алкогольную продукцию, но и прежде всего тот образ, который несет в себе бренд [390], его статус в глазах потребительской группы, к которой принадлежит покупатель [449]. В борьбе за внимание покупателя производители ищут новые каналы коммуникации, поэтому достигает успеха тот, кто сможет использовать его наиболее эффективно [390, 449].

По оценкам аналитиков рынка [390] стоимость маркетингового бюджета по выведению новой торговой марки (ТМ) на общенациональный уровень находится в пределах 1 млн. долларов [390]. По другим данным [287] выведение ТМ на рынок составляет от 3 до 8 млн. долларов. Поэтому можно утверждать, что на украинском рынке алкогольной продукции конкурирует не сама продукция, а маркетинговые бюджеты и отделы компаний [390].

Для продвижения ТМ используют всевозможные методы

стимулирования. Телевизионная реклама – самый эффективный вид из расчета стоимости контакта с одним респондентом [287, 449]. Дегустации и BTL-акции используют для знакомства потребителя с конкретным продуктом, PR-материалы, внешняя реклама работает на узнаваемость ТМ и т.д. Поэтому каналы продвижения необходимо выбирать, исходя из задач, которые стоят перед ТМ. Поэтому продукт абсолютного качества рекламирует себя сам 24 часа в сутки [449].

Сегодня в Украине чтобы подчеркнуть народный характер алкогольной продукции, производители опираются на общественные ценности: пропаганду исконных традиций, сохранение памятников старины, заботу об экологии, культуре потребления – качественная еда с качественной алкогольной продукцией. Особенно актуальным сегодня является обращение людей к патриотизму, что помогает не только завоевывать лояльность внутреннего потребителя, но и продвигать продукцию на другие рынки.

На сегодняшний день производители стремятся максимально расширить свой ассортимент алкогольной продукции с целью полного обеспечения потребительских ниш и ценовых сегментов. В свою очередь это предполагает привязку конкретных ТМ к определенным ценовым сегментам. Градация ценовых сегментов алкогольной продукции следующая [287, 448, 449]: нижний, средний, премиум.

Сегодня в Украине производят розлив около 100 ЛВП. Но большими производителями можно назвать около десяти ЛВП. Остальные – мелкие производители, которые работают в пределах области или нескольких районов [26, 448, 449]. Объемная доля больших производителей с каждым годом растет [26, 448, 449], поэтому они будут все больше укреплять свои рыночные позиции, и далее концентрироваться за счет вытеснения более слабых производителей в региональные ниши, либо за счет их поглощения [448].

Среди крупных производителей можно выделить следующие компании: ООО «Алкогольные традиции»; холдинг «Global Spirits»; ДП УВК «Nemiroff»; ООО «Крымская водочная компания»; УАК «Олимп».

В Украине отсутствуют международные (глобальные) бренды, для которых характерно соотношение 1:3 между продукцией, реализованной на внутреннем и внешнем рынках [390]. Производители все чаще используют экстенсивные методы распределения рынка алкогольной продукции: появляются новые ТМ,

расширяется ассортиментный ряд, увеличивается доля рынка алкогольной продукции.

По мнению аналитиков рынка [134, 390, 413, 448, 449], основные проблемы, которые могут существенно повлиять на дестабилизацию рынка алкогольной продукции и привести к снижению уровня её рентабельности являются:

- нелегальное производство алкогольной продукции;
- степень государственного контроля;
- увеличение ставок акцизного сбора;
- увеличение стоимости лицензий на оптовую торговлю алкогольной продукцией;
- повышение цен на спирт;
- повышение цен на комплектующие изделия;
- повышение цен на ГСМ.

Основные перспективы развития рынка алкогольной продукции [134, 449]:

- перераспределение спроса между группами алкогольной продукции;
- разрыв между ценами на водку и ценами на пиво;
- уменьшение доли теневого рынка;
- снижение доли продуктов нижнего ценового сегмента;
- оптимизация продуктов среднего ценового сегмента (должны остаться только продукты, особо востребованные рынком);
- развитие доли продуктов премиум сегмента.

РАЗДЕЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Ликеро-водочное производство – отрасль пищевой промышленности, которая обеспечивает выпуск алкогольной продукции, - водки и ликеро-водочных напитков, и является завершенным циклом производства от принятия сырья и вспомогательных материалов к расфасовке готовой продукции в бутылки, укладки их в ящики и передаче на склад готовой продукции [456].

Производство водки состоит из технологических процессов (рисунок 2.1) подготовки посуды, воды, приёмки и хранения спирта, смешивания спирта с водой с последующей обработкой ВСС активным углем (АУ) и фильтрацией [456].

Производство ликеро-водочных напитков включает технологические процессы производства полуфабрикатов – спиртных настоев, морса, ароматных спиртов, сахарного сиропа, колера, спиртуемого сока (на отдельных заводах), их смешивания со спиртом, водой и другими компонентами, фильтрацию купажа и выдержки готовых напитков [456].

Для производства водки используют СЭР и питьевую воду, которую дополнительно подготавливают. Спирт поступает из спиртоприемного отделения, подготовленная ТВ - из цеха водоподготовки [24].

Спирт и воду смешивают в определенных соотношениях (объемных), отвечающих требуемой крепости водки, в водочном цехе завода в непрерывно или периодически действующих установках, в результате чего получают ВСС, называемую в производстве сортировкой [24, 98].

Чтобы придать сортировке вкус и аромат, характерные для водки, ее обрабатывают АУ в контактных аппаратах, в которых АУ находится во взвешенном или неподвижном состоянии [24].

Перед обработкой АУ для отделения кальциевых солей и других образующихся осадков, снижающих активность АУ, сортировку фильтруют на кварцевых песочных фильтрах. Обработанную углем сортировку – водку вновь фильтруют с целью освобождения от мельчайших частичек увлеченного угля и придания продукту прозрачности [24].



Рисунок 2.1 - Принципиальная схема производства водки

Если крепость водки будет отличаться от требуемой, ее корректируют, добавляя СЭР или подготовленную воду. Затем водка проходит контрольную фильтрацию [24].

В моечно-разливочном цехе водку разливают в предварительно отсортированную, очищенную и хорошо вымытую стеклянную тару – бутылки, укупоривают их алюминиевыми колпачками с наложенным оттиском заводской печати, просматривают содержимое бутылок перед световым экраном (бракераж), наклеивают этикетки и укладывают бутылки в ящики. Все эти операции выполняют автоматы, установленные последовательно на механизированных линиях. Оформленная продукция конвейерами направляется в экспедицию для хранения и отпуска торгующим организациям [24].

Бутылки с водкой, в которых обнаружены посторонние включения, загрязнения поверхности стекла, а также плохо укупоренные и поврежденные отбраковывают, а водку сливают в специальный сборник. Эти отходы, называемые в производстве чистым браком, возвращаются в сортировочное отделение водочного цеха для переработки (приготовления сортировки). К чистому браку относятся также первые мутные порции водки из песочных фильтров и водка из аппаратов для обработки сортировок АУ при их зарядке и отключении для регенерации угля [24].

Грязным браком считается пролитая и загрязненная водка, а также ВСС, полученная при регенерации отработанного АУ. Этот брак собирают в отдельный сборник, подвергают перегонке и используют для приготовления денатурированного спирта [24].

2.1. Процесс подготовки технологической воды

2.1.1. Общая характеристика процесса подготовки воды

В настоящее время не существует единого подхода к достижению оптимального состава ТВ [46], поскольку исходная питьевая вода имеет разнообразный состав, а требования к составу воды часто находятся в противоречии с ее ионным балансом [483].

Рассмотрим основные процессы оптимизации состава ТВ [498]: улучшение органолептических свойств воды (осветление и обесцвечивание, дезодорация и др.); обеспечение эпидемиологической безопасности (хлорирование, озонирование, ультрафиолетовое облучение и др.); кондиционирование минерального состава (фторирование и обесфторивание, извлечение

ионов тяжелых металлов, обезжелезивание, деманганация, умягчение или обессоливание).

По способу подготовки воды для приготовления ВСС чаще всего подразделяют на три типа [482]:

- фильтрованная и дезодорированная вода, соответствующая ГОСТ 2874-82 [73];

- вода умягченная, посредством Na-катионирования;

- вода деминерализованная за счет обратного осмоса.

ТВ должна отвечать требованиям нормативной документации на воду (СОУ 15.9-37-237:2005 [72]), с соблюдением технологического регламента, технологической инструкции, санитарных норм и правил для каждого вида алкогольной продукции.

Применяемая в настоящее время технология получения очищенной воды первого типа включает следующие блоки водоподготовки.

Фильтр для обезжелезивания [523]. Служит для окисления двухвалентного железа в его трехвалентную форму кислородом воздуха под давлением, с последующим удалением гидроксида трехвалентного железа[482].

Многослойный фильтр. Служит для удаления взвешенных частиц коллоидного железа, крупных колоний микрофлоры, взвешенных частиц кремния и других механических примесей, путем их фильтрации через слои зернистых и пористых фильтрующих материалов различной структуры [215, 270, 482].

Фильтр для удаления коллоидных органических загрязнений. Служит для удаления из потока исходной воды соединений гуминовых и фульвокислот, алюмо- и ферросиликатов и других коллоидных загрязнений, путем их фильтрации через слой ионообменной смолы в Н – форме [482].

Карбоновый фильтр. Обеспечивает снижение концентрации свободного хлора и большей части растворенных органических соединений, посредством сорбции на АУ [28, 215, 482, 506].

Ультрафиолетовый стерилизатор. Принцип работы его основан на взаимодействии ультрафиолетовых (УФ) лучей с белковыми коллоидами цитоплазмы клеток бактерий, в результате чего изменяется структура клеток, приводящая к их гибели. Процесс обеззараживания может осуществляться только в прозрачной воде, так как взвешенные, коллоидные частицы и соединения железа экранируют УФ-лучи и препятствуют проникновению лучей в толщу

воды [521].

При получении умягченной воды для снижения содержания солей жесткости [523], в основном используют метод Na-катионирования, основанный на применении сильнокислотного катионита, например, КУ-2-8 чС в натриевой форме [207]. Иониты (ионообменники, ионообменные сорбенты) – вещества, способные к ионному обмену при контакте с растворами электролитов [28, 117, 215, 270, 284, 285, 474, 482, 506].

При получении деминерализованной воды на установке обратного осмоса происходит разделение раствора путем преимущественного проникновения растворителя через мембрану под влиянием внешнего давления [140, 210, 300, 522], которое гораздо больше разности осмотических давлений растворов по обе стороны мембраны [140, 503]. В обратноосмотической установке используются мембранные фильтрэlementы, которые удаляют до 99% растворенных неорганических солей, до 99,8% растворенных органических соединений и 100% микрофлоры [28, 47, 215, 265, 270, 482]. Также задерживаются ионизированные примеси антропогенного происхождения, включая радионуклиды, взвешенные коллоидные примеси, бактерии и вирусы [352].

Мембрана представляет собой жесткую селективно-проницаемую перегородку, разделяющую массообменный аппарат на две рабочие зоны, в которых поддерживают различные давления, и составы разделяемой смеси [141]. В большинстве своем, в технологической практике применяются мембранные фильтрэlementы рулонного типа (рисунок 2.2) [484].

На данный момент невозможно использование только одной ступени очистки – при помощи мембранной установки – поскольку мембраны задерживают различные ионы пропорционально величине селективности мембран, и поэтому невозможно с помощью мембран одновременно снизить жесткость в десятки раз, а щелочность – только в 2 – 4 раза [147].

Согласно нашим исследованиям [230, 235, 236, 464, 465, 469], умягченная вода в процессе производства алкогольной продукции используется только в соответствующей пропорции с деминерализованной, поскольку 100% умягченная вода по многим показателям не отвечает требованиям нормативной документации.

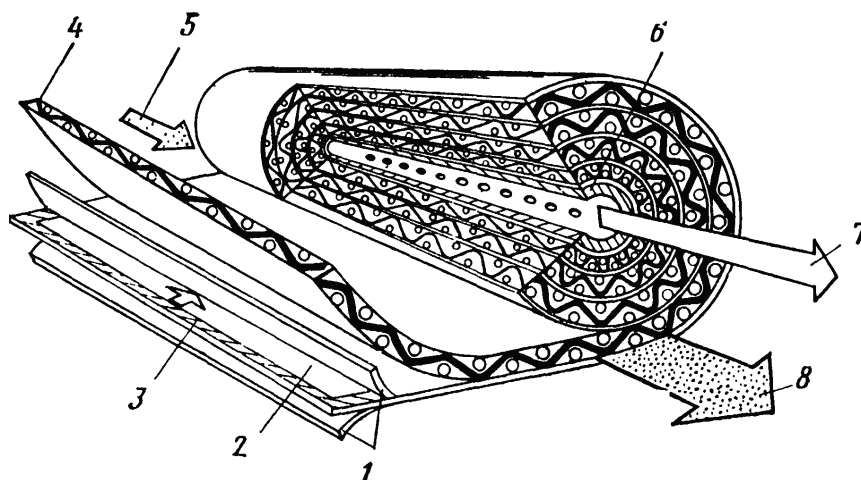


Рисунок 2.2 - Схема рулонного разделительного элемента [140]:
 1 – мембрана; 2 – дренажное устройство; 3 – клеевое соединение; 4 – турбулизатор; 5 – поток разделяемого раствора; 6 – отводящая трубка; 7 – поток фильтрата; 8 – поток концентрата

Например, водка, приготовленная на 100 % умягченной воде, по вкусовым показателям мягкая, но при хранении в стеклянной таре менее стабильная, а приготовленная на 100% деминерализованной воде – более стабильная в хранении, но жгучая на вкус. При этом пропорция ТВ с разными способами подготовки может, в одном случае, завуалировать нежелательные примеси СЭР, а в другом – обнажить нежелательные примеси или даже ухудшить органолептические свойства водки. Поэтому при изготовлении алкогольной продукции применяются разные вариации смесей умягченной и деминерализованной воды: 50:50%, 10:90% в зависимости от класса используемого спирта.

2.1.2. Альтернативные методы обработки воды для производства алкогольной продукции

Альтернативными методами обработки воды для производства алкогольной продукции являются: хлорирование [41, 129, 170, 226, 239, 316, 317, 408, 411, 513]; озонирование [226, 380, 381, 517, 576, 612]; обработка серебром [101, 521]; магнитная обработка [200]; структурирование [429]; электрохимическая активация (ЭХА) [149, 241, 369, 429]; термическая обработка (кипячение) [521]; отстаивание, фильтрация; коагуляция [205, 506]; дезодорация [205]; деманганация; осветление и обесцвечивание; обесфторирование; декарбонизация воды (известкование); фторирование; устранение сульфатов; устранение газов [506].

Хлорирование. Из существующих практических методов

обеззараживания воды, разделяемых на реагентные (с помощью окислителей, ионов металлов – меди, серебра и др.) и безреагентные (термический, ультразвуковой, УФ-облучение, радиоактивное излучение), наиболее широко применяют окислительную дезинфекцию воды [129, 170, 239, 316, 317, 408, 411, 513]. В качестве окислителей используют хлор, диоксид хлора, гипохлорит натрия и кальция, а также озон, реже пероксид водорода, перманганат калия и др. В свою очередь на практике предпочтение отдают хлору, его производным и озону [226].

Традиционное хлорирование предполагает инъектирование от 3 до 6 мг/дм³ активного хлора, который, инактивируя микрофлору и взаимодействуя с находящимися в воде органическими соединениями, образует моно-, двух-, и трехзамещенные галогенметаны, хлороформ, бромформ, четыреххлористый углерод, дибромхлорметан, содержание которых не должно превышать 10-20 мкг/л, т.к. они являются канцерогенами [41].

Хлорирование на ЛВП Украины применяют редко.

Озонирование. Озон (O₃) – аллотропная модификация кислорода, при нормальных условиях бесцветный газ с резким запахом, температура кипения -128°C. В жидком и твердом состоянии озон окрашен в черно-фиолетовый цвет, растворы имеют слабую голубую окраску [380, 576]. Озон нестабилен и легко распадается, особенно при нагревании ($E_{\text{расп.}} = 104$ кДж/моль), ядовит (ПДК = 0,1 мг/м³) и взрывоопасен. Однако его всегда используют в разбавленных газовых смесях, а газовые смеси, содержащие менее 15% (об.) озона, не взрывоопасны [612].

Озон обладает достаточным бактерицидным и вирулицидным действием, высокой степенью окисления органических веществ различных классов, эффективно реагирует с канцерогенными веществами, быстро окисляет железо и марганец, позволяет снизить цветность воды, улучшает вкус и запах воды, способствует повышению в ней кислорода [381, 517]. Используется как осаждающее средство – осаждают тяжелые металлы и может использоваться как флокулянт [226].

Типичная концентрация озона на этой стадии обработки воды 0,4 г/м и экспозиция 5 мин. Последующая адсорбция на АУ хорошо удаляет окисленную органику. Для заключительной дезинфекции воды достаточно использовать низкие дозы озона менее 0,1 мг/дм³, так как озон чрезвычайно сильное дезинфицирующее средство [226].

Обработка серебром. Действие серебряной воды эффективнее действия хлора, хлорной извести, гипохлорита натрия и других сильных окислителей при одинаковых концентрациях. Серебряная вода сохраняет свою бактерицидность на протяжении многих месяцев [521]. Но многолетнее использование серебряной воды приводит к негативным последствиям, так как серебро отлагается в селезенке, печени, нервных волокнах и других органах человека [101]. Накапливаясь, в частности, в коже, серебро придает им своеобразную серо-зеленую, голубоватую или аспидно-серую окраску, вызывая болезнь аргирию [521].

Магнитная обработка. Изменения воды после магнитной обработки в подавляющем большинстве случаев наблюдаются тогда, когда вода так или иначе соприкасается с твердым телом или газом, т.е. в гетерогенных системах, у границы раздела фаз – твердой и жидкой [200].

Основные физико-химические проявления измененных свойств воды после магнитной обработки [200]: ускорение коагуляции – слипания взвешенных в воде твердых частиц; образование кристаллов солей при выпаривании не на стенках, а в объеме; изменение смачивания твердых поверхностей; ускорение и усиление адсорбции; ускорение растворения твердых тел; изменение концентрации растворенных газов.

Термическая обработка. Термический метод применяется для обеззараживания небольших объемов воды. Полное обеззараживание воды, т.е. гибель всех находящихся в ней патогенных бактерий, достигается 5-10 минутным кипячением. Но, к сожалению, простое кипячение воды не избавляет от ионов тяжелых металлов, фенолов, гербицидов, вредных органических веществ и др. [521]. Кипячение воды, содержащей остатки активного хлора и органических загрязнений, может приводить к образованию высокотоксичных хлорпроизводных соединений.

Осветление и обесцвечивание. Осветление и обесцвечивание воды происходит в отстойниках (осветлителях) и фильтрах. При необходимости подщелачивания воды в нее добавляют известь [506].

Отстаивание, фильтрация. С целью освобождения воды от взвешенных частиц ее отстаивают или фильтруют, что является наиболее распространенным способом освобождения от взвешенных частиц [205]. В качестве фильтрующего материала используют кварцевый песок, антрацитовую и мраморную крошка, диатомит, фильтр-перлит и др. Очистка может производиться в одну ступень, две (в отстойниках или осветлителях и затем в фильтрах) и в три ступени

(предотстойниках, отстойниках и фильтрах) [506].

Коагуляция. Для освобождения воды от частиц, находящихся в коллоидном состоянии и не отделяемых при фильтровании, воду обрабатывают веществами, вызывающими укрупнение коллоидных частиц и выпадение их в осадок. В качестве веществ, вызывающих коагуляцию (коагулянты), используют сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3$, сульфат железа $FeSO_4$ [205], хлорид железа $FeCl_3$ и флокулянты – полиакриламид, активную H_2SiO_3 [506].

Дезодорация. Дезодорацию воды проводят для устранения неприятных запахов и привкусов. Наиболее распространенным способом дезодорации воды является озонирование и обработка АУ [205].

Деманганация. Очистка от соединений Mn осуществляется окислением – аэрацией, совмещаемой с известкованием, действием Cl_2 , $KmnO_4$, O_3 или ClO_2 [506].

Обесфторивание. Соединения F адсорбируются активным Al_2O_3 , гидроксилапатитом, $Al(OH)_3$ или $Mg(OH)_2$ [506].

Декарбонизация воды (известкование). Декарбонизация воды (в случаях когда ионов Ca^{2+} больше, чем HCO_3^-) либо известково-содовое умягчение (при содержании $Mg^{2+} < 15 \text{ мг/дм}^3$) включает осаждение $CaCO_3$ при добавлении извести (CaO) в вихревых реакторах и последующее доосветление воды на фильтрах. В случае подземных вод ($Ca^{2+} < HCO_3^-$) между реакторами и фильтрами устанавливают осветлители [506].

Также известкование применяют при необходимости одновременного снижения щелочности воды [506].

Фторирование. Фторирование воды для питья (при содержании F ниже 0,5 мг/л) производится путем добавления Na_2SiF_6 , $(NH_4)_2SiF_6$, NaF или кремнефтористоводородной кислоты перед подачей воды в фильтры и осветлители или после очистных сооружений перед обеззараживанием [506].

Устранение сульфатов. Для устранения сульфатов можно использовать соли Ba, однако из-за токсичности для обработки питьевой воды они не применяются [506].

Устранение газов. Растворенные в воде CO_2 и CH_4 удаляют аэрацией, O_2 – вакуумированием или действием SO_2 , Na_2SO_3 и др., H_2S – окислением или биохимически [506].

ЭХА. Под «активацией» воды и других жидкостей понимают сумма явлений, эффектов или новых свойств вещества, которые

возникают благодаря применению технических приемов управления реакционной способностью веществ (в том числе воды) без изменения их элементного химического состава [152].

ЭХА позволяет без применения химических реагентов давать устойчивые и воспроизводимые технологии получения воды с заранее заданными окислительно-восстановительными свойствами. Кроме того, технология ЭХА дает возможность управлять уровнем минерализации воды с сохранением достаточно крупных объемных биологически значимых кластерных соединений [429].

В ходе реакций, протекающих в электроактиваторах, все молекулярные структуры распадаются на ионы. Вода насыщается высокоактивными веществами – окислителями и восстановителями. Под действием электрического тока, а также высокоактивных окислителей и восстановителей, происходит деструкция микроорганизмов всех видов и форм [149], которая убивает живую микрофлору в воде за 0,4 мин, тогда как химические реагенты делали это за 20-30 мин [241].

Исследованию механизмов активации воды посвящено много трудов [19, 23, 135, 149, 240, 241, 247, 314, 332, 353, 354, 368, 429, 521]. В некоторых странах активированные растворы носят другое название: в Германии их называют ионизированными; в Японии и Америке «живую» воду именуют редуцированной, а «мертвую» - кислой [19].

При анализе этих механизмов установлено, что одним из перспективных методов активации водных растворов есть ЭХА, которая осуществляется за счет электролиза [19, 247, 332] через мембрану, хотя между этими понятиями существует ряд отличий, которые заключаются в следующем [152]:

- разложение воды электрическим током является физико-химической модификацией состава водной среды [152, 429] с появлением в ней ионов H^+ , OH^- , гидратов окислов металлов, кислот, перекисных соединений и радикалов, свободного хлора, озона, перекиси водорода, аниона гипохлорита и так далее [152];

- ЭХА в свою очередь означает приобретение модифицированной водной средой таких свойств, которые выходят за рамки чисто химических превращений [152].

При ЭХА технологии в электроактиваторах все молекулярные структуры распадаются на ионы [149]: вода напитывается высокоактивными веществами [429] – окислителями, восстановителями [149] и радикалами различной природы, которые, по данным [354],

могут иметь очень малое время жизни.

Для оценки энергетики процессов используется окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), который характеризует отклонение от ионного баланса свободных электронов, изменение концентрации которых приводит к изменению электронного заряда воды [429, 521]. Кроме этого, ОВП является важным показателем биологической активности воды [240, 368, 429, 521], положительное значение которого указывает на окислительную способность водного раствора, а негативное – на восстановительную [332, 354, 521].

Во время электролиза воды на катоде образуется атомарный водород (восстановитель) [23, 135, 247, 332, 353], что быстро превращается в молекулярный [135, 332, 354]. Раствор катодной зоны (католит) – «живая» вода [19, 247, 354], которая имеет негативное значение ОВП [332, 354]. На аноде образуется атомарный кислород (окислитель), который быстро соединяется в молекулы [135]. Раствор анодной зоны (анолит) – «мертвая» вода [19, 247, 354], которая имеет положительное значение ОВП [332, 354].

Дополнительно, при ЭХА под действием электрического тока, а также высокоактивных окислителей и восстановителей, происходит деструкция микроорганизмов всех видов и форм [149], которая убивает живую микрофлору в воде за 0,4 минуты, тогда как химические реагенты делали это за 20-30 минут [241].

Если сделать предварительные выводы, то применение технологии ЭХА позволит без использования химических реагентов создавать стойкие и воспроизводимые технологии получения воды с заданным ОВП и физико-химическими показателями. В будущем это поможет расширить спектр искомой технологической воды при создании алкогольной продукции.

Основные процессы, которые происходят в электролизере, можно представить в упрощенной форме таким образом [247]:

- окисление воды на аноде: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$;
- восстановление воды на катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$;
- образование на аноде газообразного хлора: $2\text{Cl}^- - 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$;
- образование в анодной камере высокоактивных окислителей: Cl_2O , ClO_2 , ClO^- , HClO , $\text{Cl}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$, O_3 , $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$;
- образование в катодной камере высокоактивных восстановителей: $\text{OH}^\cdot$, $\text{H}_3\text{O}_2^\cdot$, H_2 , $\text{HO}_2^\cdot$, HO_2^- , O_2^- .

Введение электронов в воду возле катода, равно как и удаление электронов из воды возле анода сопровождается целой серией

электрохимических реакций на поверхностях катода и анода (таблица 2.1), в результате которых образуются новые вещества, изменяется вся система межмолекулярных взаимодействий, в том числе и структура воды как растворителя [23].

Таблица 2.1 – Перечень химических реакций, которые возможны при технологии ЭХА

Реакции на аноде	Реакции на катоде
$2\text{H}_2\text{O}-4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ [23, 247, 314]	$2\text{H}_2\text{O}+2\text{e} \rightarrow \text{H}_2+2\text{OH}^-$ [23, 314]
$2\text{H}_2\text{O}-2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2$ [23]	$\text{O}_2+\text{e} \rightarrow \text{O}_2^-$ [23]
$\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}-2\text{e} \rightarrow \text{O}_3+2\text{H}^+$ [23]	$\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{e} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ [23]
$\text{OH}^- \text{e} \rightarrow \text{HO}^\bullet$ [23, 314]	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightarrow \text{HO}^\bullet + 2\text{OH}^-$ [23]
$3\text{H}_2\text{O}-6\text{e} \rightarrow \text{O}_3+6\text{H}^+$ [23]	$\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ [23]
$\text{O}_2+2\text{OH}^-3\text{e} \rightarrow \text{O}_3+\text{H}_2\text{O}$ [23, 314]	$\text{e}_{\text{cathode}}+\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{e}_{\text{aq}}$ [23]
$\text{H}_2\text{O}-\text{e} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$ [23]	$\text{H}^+ + \text{e}_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}^\bullet$ [23]
$\text{H}_2\text{O}_2-\text{e} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+$ [23]	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^-$ [23]
$3\text{OH}^-2\text{e} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ [23]	$\text{CO}_3^{2-}+6\text{H}^++4\text{e} \rightarrow \text{HCHO}+\text{H}_2\text{O}$ [23]
$\text{H}_2\text{O}-2\text{e} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{O}^\bullet$ [23]	$\text{CO}_3^{2-}+8\text{H}^++6\text{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}+2\text{H}_2\text{O}$ [23]
$\text{H}_2\text{O}-\text{e} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$ [23]	$2\text{CO}_3^{2-}+4\text{H}^++2\text{e} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$ [23]
$3\text{OH}^-2\text{e} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ [23]	$2\text{CO}_2+2\text{H}^++2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [23]
$2\text{Cl}^-2\text{e} \rightarrow \text{Cl}_2$ [23, 247, 314]	$\text{CO}_2+2\text{H}^++2\text{e} \rightarrow \text{HCOOH}$ [23]
$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}-2\text{e} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+$ [23]	$\text{CO}_3^{2-}+2\text{H}_2\text{O}+2\text{e} \rightarrow \text{HCO}_2^- + 3\text{OH}^-$ [23]
$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}-4\text{e} \rightarrow \text{HClO}_2 + 3\text{H}^+$ [23]	$2\text{SO}_4^{2-}+5\text{H}_2\text{O}+8\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}+10\text{OH}^-$ [23]
$\text{HCl}+2\text{H}_2\text{O}-5\text{e} \rightarrow \text{ClO}_2+5\text{H}^+$ [23]	$2\text{SO}_4^{2-}+4\text{H}^++2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$ [23]
$\text{Cl}^- + 4\text{OH}^-4\text{e} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$ [23]	$\text{SO}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}+2\text{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}+2\text{OH}^-$ [23]
$\text{Cl}^- + 4\text{OH}^-5\text{e} \rightarrow \text{ClO}_2+2\text{H}_2\text{O}$ [23, 314]	$\text{SO}_4^{2-}+4\text{H}^++2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3+\text{H}_2\text{O}$ [23]
$\text{Cl}^- + 2\text{OH}^-2\text{e} \rightarrow \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ [23, 314]	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}+6\text{e} \rightarrow \text{NH}_2\text{OH}+7\text{OH}^-$ [23]
$\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}-5\text{e} \rightarrow \text{ClO}_2+4\text{H}^+$ [23]	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}+4\text{e} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4^{2-}+4\text{OH}^-$ [23]
$2\text{SO}_4^{2-}2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [23]	$\text{N}_2+5\text{H}^++4\text{e} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+$ [23]
$2\text{H}_2\text{CO}_3^{2-}2\text{e} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_6^{2-}+4\text{H}^+$ [23]	$\text{Fe}^{2+}+2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$ [23]
$\text{HCl}+\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl}+\text{H}_2$ [314]	$2\text{H}_2\text{O}+2\text{Na}^++2\text{e} \rightarrow 2\text{NaOH}+\text{H}_2$ [314]
$\text{HO}_2^- \text{e} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet$ [314]	
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow {}^1\text{O}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ [314]	
$\text{Cl}_2+\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HClO}+\text{HCl}$ [314]	

При этом в анолите в достаточном количестве образуются сильные окислители и свободные радикалы [247], среди которых

можно выделить: гидропероксидные соединения ($\text{HO}\cdot_2$; $\text{HO}\cdot$); синглетный кислород ($^1\text{O}_2$); озон (O_3); кислородные соединения хлора (HClO ; ClO_2 ; $\text{ClO}\cdot$) [314].

Образцы анолита и католита водных сред с разными уровнями минерализации характеризуются резкими сдвигами pH и ОВП относительно первоначальных значений: для анолита – pH снижен [247], приобретает более кислотную реакцию [23], ОВП увеличен [23, 247] до крайних позитивных (окислительных) значений; в католите – pH увеличен [247], приобретает более щелочную реакцию [23], но ОВП уменьшен до крайних негативных (восстановительных) значений [23, 247].

При проведении pH-метрии и измерении ОВП (редоксметрия) водных растворов обычных химических реактивов и водных сред на основе неактивированной воды названные показатели распределяются в следующих диапазонах значений: pH=0...12,5; ОВП – от «минус» 100 до + 700 мВ по показателям платинового электрода при хлорсеребряном электроде сравнения [247].

На основе практического опыта и теоретического анализа была сформулированная концепция создания электрохимических реакторов для технологии ЭХА с диапазоном содержимого солей в воде от уровня, близкого к дистиллированной воде, до насыщенных солевых растворов.

На рисунке 2.3 представлен проточный электрохимический модульный элемент с коаксиальным расположением внешнего трубчатого и внутреннего стержневого электродов с трубчатой керамической диафрагмой между ними.

Диафрагма электрохимического модульного элемента является ультрафильтрационной и позволяет эффективно реализовывать основные условия электрохимической униполярной обработки воды, которая протекает через анодную и катодную камеры [247].

Проведенный литературный обзор позволяет определить перспективность применения технологии ЭХА при создании ТВ как альтернативного метода или дополнительного к существующим в производстве алкогольной продукции процессам: умягчение посредством Na-катионирования; деминерализации за счет обратного осмоса.

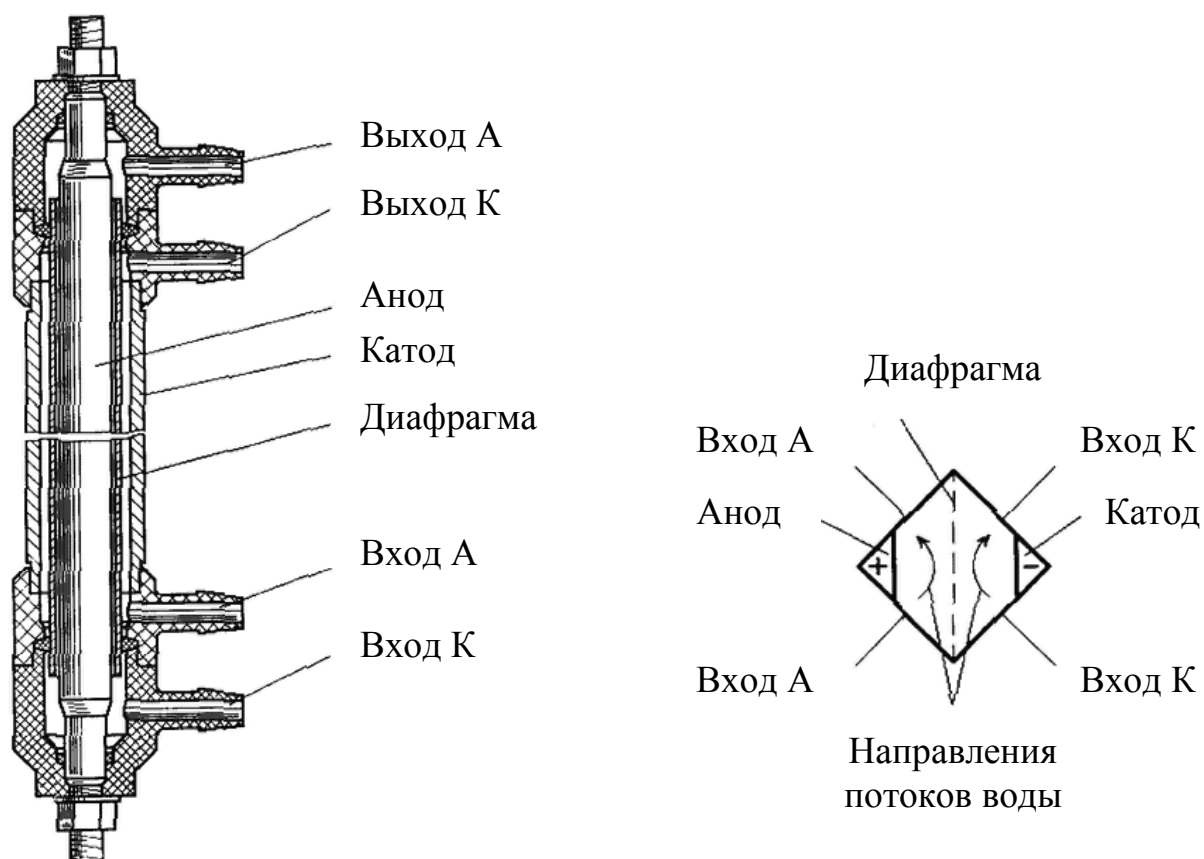


Рисунок 2.3 - Устройство и условное обозначение проточного электрохимического модульного элемента [247]

Технология ЭХА позволяет без применения химических реагентов направленно изменять в очень широких пределах кислотно-основные, окислительно-восстановительные и каталитические свойства разбавленных водных растворов и собственно воды и использовать такие жидкости вместо традиционных растворов химических реагентов в разных технологических процессах с целью экономии расходов труда, времени и материалов.

2.1.3. Моделирование свойств технологической воды

Для СЭР разного качества ТВ должна готовиться в соответствии с требованиями СОУ 15.9-37-237:2005 [72] по технологическому регламенту ТР У 18.5084-96 [456], технологической инструкции ТИ У-18 4466-94 [455], с соблюдением санитарных норм и правил.

Физико-химические и органолептические показатели СЭР зависят от конкретных условий производства на каждом спиртозаводе, но с соблюдением требований ДСТУ 4221:2003 [423]. В реальных условиях разные партии одного и того же класса спирта несколько отличаются по

физико-химическим и органолептическим показателям, то есть носят стохастический характер.

Поэтому для каждой партии спирта при приготовлении сортировки требуемого качества необходима ТВ с такими показателями, которые в наилучшей степени отвечали бы свойствам спирта. Поскольку требования к ТВ не могут учитывать условия каждого конкретного производства, перед производителем водки стоит задача оптимизации соотношения между свойствами СЭР и свойствами ТВ.

В работах [41, 496, 497] уточнены требования к качеству ТВ для производства водки. Однако применение этих норм на каждом конкретном производстве затруднено, поскольку требования к составу ТВ находятся в противоречии с ее ионным балансом.

Органолептические, физико-химические, токсикологические, микробиологические показатели ТВ, которые необходимо поддерживать в соответствии с требованиями СОУ 15.9-37-237:2005 имеют, как правило, одностороннее ограничение. Допустимый диапазон значений многочисленных показателей иногда вступает во взаимно противоречивые отношения, что затрудняет обеспечение постоянства характеристик воды.

В настоящее время не существует единых рекомендаций по процессу подготовки ТВ для достижения её оптимального состава. Поэтому чаще всего система водоподготовки на ЛВП предусматривает двухступенчатую схему с применением на первой ступени – На-катионирования, на второй ступени – нанофильтрационной деминерализации. Использование только одной ступени – очистка с помощью нанофильтров – невозможно, так как мембраны задерживают разные ионы пропорционально величине селективности мембран, и поэтому невозможно с помощью мембран одновременно снизить жесткость в десятки раз, а щелочность – только в 2-4 раза [228].

Умягченная вода в процессе производства водки используется только в соответствующей пропорции с деминерализованной, поскольку 100 % умягченная вода не отвечает требованиям СОУ 15.9-37-237:2005 по многим показателям. Водка, приготовленная на 100 % умягченной воде, по вкусовым показателям мягкая, но в условиях хранения – менее стабильная, а приготовленная на 100% деминерализованной воде – по вкусовым показателям жгучая, но в хранении более стабильная [613]. Независимо от класса используемого спирта, ЛВП применяются различные вариации смесей умягченной и деминерализованной воды: 50:50%, 10:90%, 0:100%. Однако, соотношение между умягченной и

деминерализованной водой требует научного обоснования на основе изучения физико-химических характеристик смесей требованиям НД.

Для поиска оптимальных пропорций ТВ для производства сортировки на предприятии ООО «ХЛВЗ» были проведены исследования её физико-химических характеристик, с использованием стандартных методик (таблица 2.2). Протокол исследования приведен на рисунках А.1-А.2.

Как видно, показатели вкуса и привкуса, запаха, мутности, цветности, массовой концентрации (МК) хлора остаточного свободного, МК аммиака, МК нитритов, МК нитратов, МК общего железа, МК полифосфатов, МК молибдена, МК мышьяка, МК цинка, МК свинца, МК меди, МК марганца, МК алюминия, МК кадмия, МК бериллия не зависят от способа подготовки ТВ. Реакция умягченной воды – слабощелочная ($pH=7,85$), деминерализованной – слабокислая ($pH=6,44$).

При обработке воды обратным осмосом МК натрия+калия уменьшается в 50 раз, МК хлоридов – в 39 раз, МК сульфатов – в 31 раз, содержание сухого остатка в 30,6 раза, кремниевой кислоты – в 9,5 раза; изменяются и физико-химические свойства воды: перманганатная окисляемость уменьшается в 27,5 раза, общая щелочность – в 18,3 раза, общая жесткость – в 1,7 раз.

Анализ показал, что значения таких показателей, как общая жесткость, МК хлоридов, уровень pH воды, обработанной указанными способами, находятся в пределах допустимых в ЛВП норм. А такие показатели, как сухой остаток, МК сульфатов, общая щелочность, перманганатная окисляемость для умягченной воды имеют значения, которые превышают допустимые для производства водки нормы.

Нормализация этих показателей возможна путем разбавления умягченной воды деминерализованной в таком количестве, чтобы значение показателей не входило за допустимые нормы для создания сортировки на основе спиртов соответствующего класса. При этом важно определить не просто допустимое соотношение, а диапазон, в пределах которого можно управлять показателями сортировки и водки.

На рисунке 2.4 представлены изменения показателей качества ТВ, в зависимости от пропорции умягченной и деминерализованной.

Точки (верхняя и нижняя), представленные на шкалах, показывают требования к физико-химическим показателям ТВ для производства водки на спиртах разного класса, согласно СОУ 15.9-37-237:2005. Данные границы определяют диапазон, в котором нужно поддерживать пропорцию ТВ для изготовления водки из соответствующего спирта.

Таблица 2.2 – Характеристика ТВ

Показатели	Ед. измерения	Содержание умягченной воды, %				
		0	10	30	50	100
		Содержание деминерализованной воды, %				
		100	90	70	50	0
Вкус и привкус	балл	0	0	0	0	0
Запах	балл	0	0	0	0	0
Мутность	мг/дм ³	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23
Цветность	град.	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
Водородный показатель	единицы рН	6,44	6,59	6,84	7,22	7,85
Окисляемость перманг.	мгО ₂ /дм ³	0,12	0,49	1,18	1,89	3,30
МК хлора остат. своб.	мг/дм ³	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
МК аммиака	мг/дм ³	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
МК нитритов (по NO ₂ ⁻)	мг/дм ³	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
МК нитратов (по NO ₃ ⁻)	мг/дм ³	<0,44	<0,44	<0,44	<0,44	<0,44
МК общего железа	мг/дм ³	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
МК хлоридов	мг/дм ³	1,00	8,00	17,00	23,00	39,00
Жесткость общая	ммоль/дм ³	0,018	0,020	0,022	0,026	0,030
Щелочность общая	ммоль/дм ³	0,29	0,98	2,03	2,72	5,30
МК сульфатов	мг/дм ³	6,00	18,00	69,00	109,00	186,00
МК натрия + калий	мг/дм ³	5,00	40,40	95,30	141,00	250,00
Сухой остаток	мг/дм ³	21,00	112,00	231,00	375,00	643,00
МК силикатов	мг/дм ³	0,98	2,12	3,25	4,97	9,30
МК полифосфатов	мг/дм ³	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
МК молибдена	мг/дм ³	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
МК мышьяка	мг/дм ³	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
МК цинка	мг/дм ³	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
МК свинца	мг/дм ³	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
МК меди	мг/дм ³	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
МК марганца	мг/дм ³	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
МК алюминия	мг/дм ³	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
МК кадмия	мг/дм ³	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
МК бериллия	мг/дм ³	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

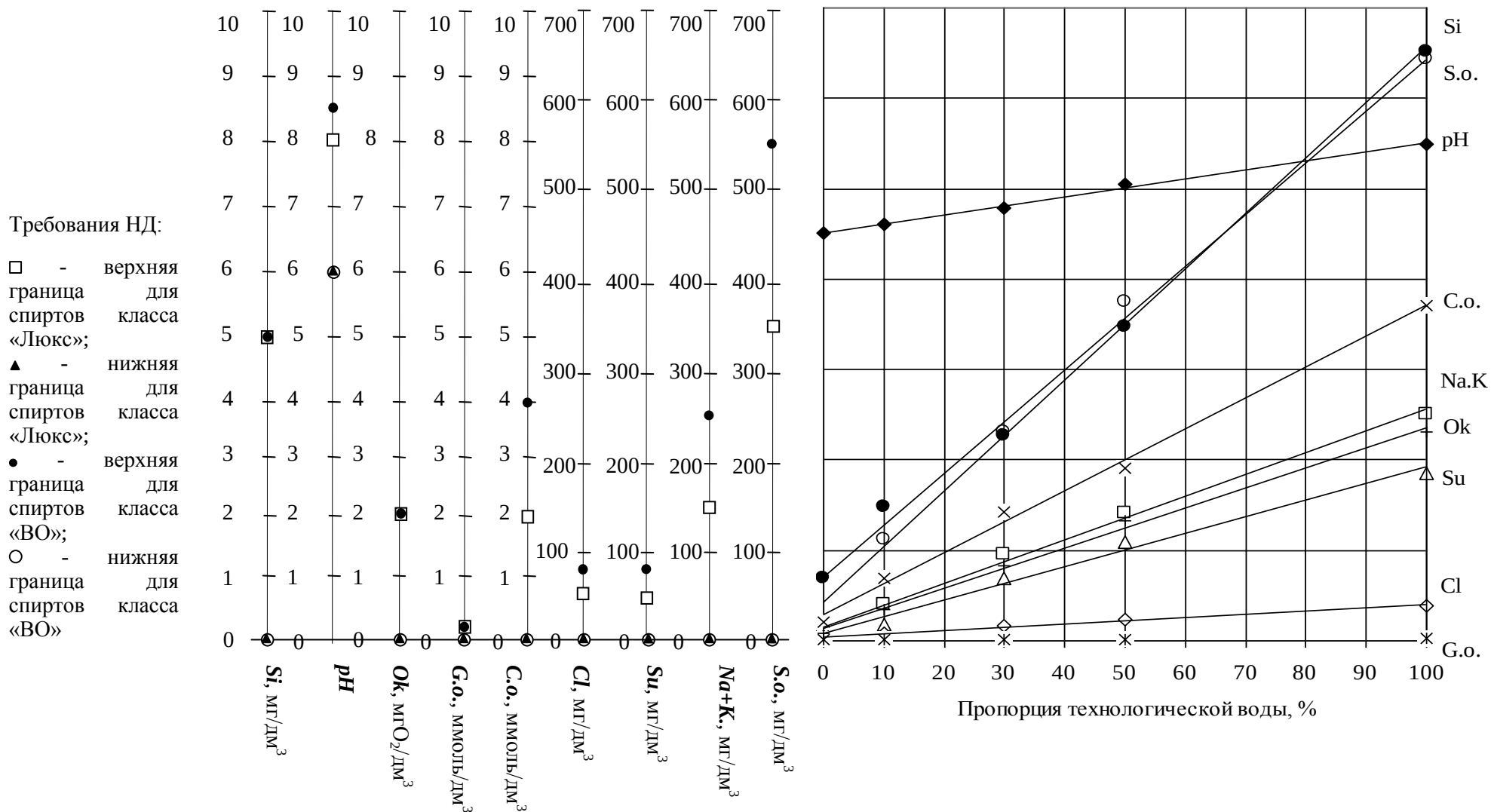


Рисунок 2.4 - Зависимость показателей качества ТВ от пропорции: Si – МК силикатов, pH – уровень pH, Ok – окисляемость перманганатная, G.o.- общая жесткость, C.o.- общая щелочность, Cl – МК хлоридов, Su – МК сульфатов, Na+K – МК натрия + калия, S.o. – сухой остаток

Содержание сухого остатка в ТВ для спиртов класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза» должно быть не более 350 мг/дм^3 , для спирта класса «ВО» - не более 550 мг/дм^3 . Критическое соотношение для данного показателя на спиртах класса «Люкс» системы «деминерализованная:умягченная» составляет 50:50 (то есть 50%). Для обеспечения нормируемого значения данного показателя в ТВ для приготовления водки на спиртах класса «ВО» содержание умягченной воды не может превышать 83%.

МК натрия+калия воды для спиртов «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза» должна быть не более 150 мг/дм^3 , для спирта «ВО» - не более 250 мг/дм^3 . Критическое соотношение для данного показателя на спиртах «Люкс» составляет 44:56 (то есть 56%), а на «ВО» - 98%.

МК силикатов в воде, согласно НД для спиртов класса «ВО» и «Люкс», должна составлять не более $5,0 \text{ мг/дм}^3$. Критическое соотношение по этому показателю составляет 51:49 (содержание умягченной воды не может превышать 49%).

МК сульфатов в воде, согласно НД для спиртов класса «Люкс», не должна превышать 50 мг/дм^3 , а для спиртов класса «ВО» - 80 мг/дм^3 . В критическом соотношении на спиртах класса «Люкс» содержание умягченной воды не может превышать 23% (соотношение 23:77), на спиртах класса «ВО» - 39%.

Окисляемость перманганатная ТВ для спиртов класса «Люкс» и «ВО» должна составлять не более $2 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$. Критическое соотношение составляет 43:57 (то есть 57%).

Общая щелочность воды для спиртов класса «Люкс» - должна составлять не более 2 ммоль/дм^3 , а для спиртов класса «ВО» - не более 4 ммоль/дм^3 . В критическом соотношении на спиртах класса «ВО» содержание умягченной воды не может превышать 74%, а на спиртах класса «Люкс» - 33%.

Из рисунка 2.4 видно, что для спиртов класса «Люкс» и «ВО» нормируемый показатель общей жесткости должен составлять не более $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$. Как ранее указывалось, этот показатель не вносит ограничений на применение воды, подготовленной рассматриваемыми способами.

МК хлоридов воды для спиртов класса «Люкс» должна составлять не более 60 мг/дм^3 , а для спиртов класса «ВО» - не более 80 мг/дм^3 . Поскольку МК хлоридов в ТВ не превышает нормируемых значений, были бы целесообразным использование наиболее оптимальных значений.

По НД для спиртов класса «Люкс» уровень рН воды должен составлять от 6 до 8, а для спиртов класса «ВО» - от 6 до 8,5. Несмотря на возможность использования ТВ, обработанной разными способами, на наш взгляд, следует отдавать предпочтение воде, рН среды которой нейтральный или слабокислый (доля умягченной воды не должна превышать 50%).

На основании проведенных нами исследований [230, 464] сделан вывод, что физико-химические свойства ТВ линейно изменяются в зависимости от пропорции – умягченная: деминерализованная.

Подытоживая вышеприведенные данные, следует отметить, что рекомендуемый диапазон соотношения умягченной воды по отношению к деминерализованной для отдельных физико-химических показателей не одинаковый. Поэтому необходимо найти оптимальные пропорции, которые удовлетворяли бы требованиям СОУ 15.9-37-237:2005 [72] одновременно по всем физико-химическим показателям ТВ для приготовления водки на спиртах различных классов (рисунки 2.5–2.6).

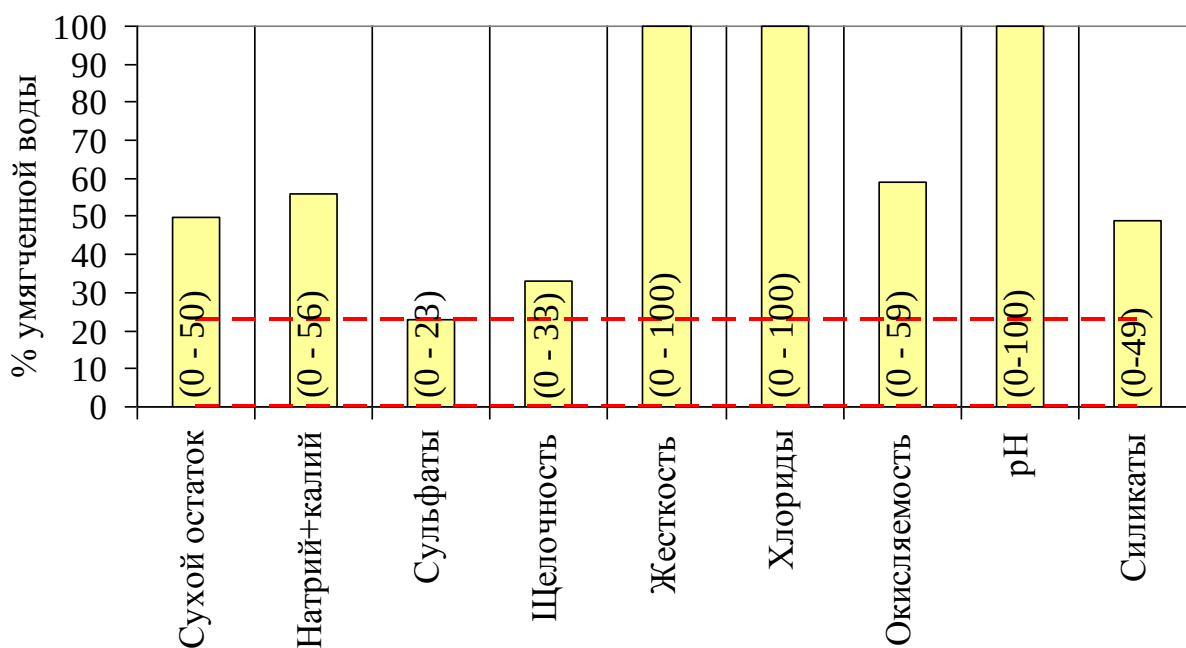


Рисунок 2.5 - Рациональные пропорции ТВ на спиртах класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза»

Как видно из рисунков 2.5 – 2.6, показатели общей жесткости, МК хлоридов, уровня рН – не лимитируют соотношение между умягченной и деминерализованной водой при приготовлении сортировки. Такие показатели, как сухой остаток, МК натрия + калия, окисляемость перманганатная – находятся в пределах 50%. Такие показатели как общая щелочность, МК сульфатов, МК силикатов следует отнести к

«критическим», поскольку для обеспечения их нормируемых показателей требуется меньшее количество умягченной воды чем деминерализованной, соответственно 33, 23 и 49 % для сортировки на спиртах «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза» и 74, 44 и 49 % для спирта класса «ВО».

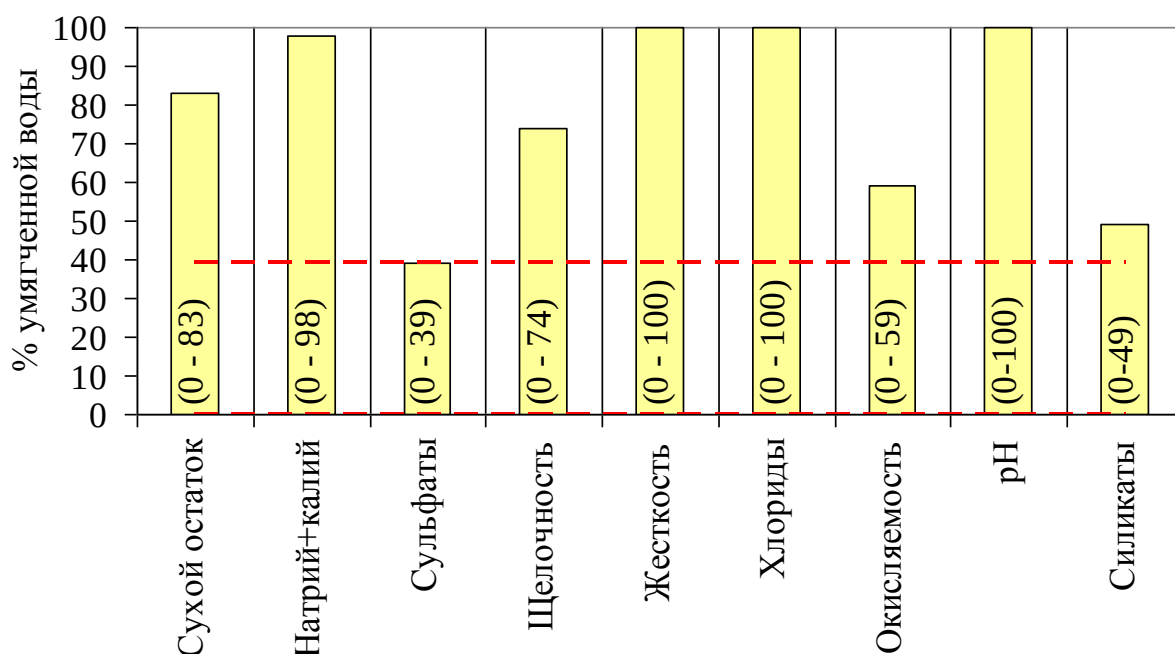


Рисунок 2.6 - Рациональные пропорции ТВ для приготовления сортировки на спиртах класса «ВО»

Таким образом, для соблюдения требований НД по всем физико-химическим показателям, соотношение между умягченной и деминерализованной водой на спиртах класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза» должно быть не более 23:77 %, а для спиртов класса «ВО» - не более 39:61 %.

Качество и свойства воды, которая используется в производстве, прежде всего, зависит от воды, которая поступает от естественных источников водоснабжения (в том числе из городских водопроводов). Следует предполагать, что микроэлементный состав подземных вод зависит от времени года, а значит и микроэлементный состав входной воды может быть непостоянным.

Нами были проведены исследования [230, 465] физико-химических показателей ТВ для производства водки в разное время года на одном из предприятий компании «Олимп» - АМиСП «ООО «ДА-ЛВ» в г. Донецк.

В холодный период времени ТВ имеет более кислую реакцию, в летне-осенний период уровень pH повышается, ближе к нейтральному.

Количество сухого остатка в деминерализованной воде повышается в весенне-летний период года. Вместе с этим растет и количество сульфатов.

Это можно объяснить взаимодействием химических соединений, так как при движении воды через пласты пород происходит насыщение ее анионогенными элементами (Cl^- , HCO_3^- , HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Общая жесткость воды в основном отсутствовала (равнялась нулю). Незначительное значение в сентябре месяце можно объяснить с выработкой ионообменных смол, которые являются блоком предподготовки перед обратным осмосом.

В таблицах 2.3–2.4 представлены результаты исследования микроэлементного состава ТВ, в зависимости от вида водоподготовки и времени года для определения оптимальных пропорций ТВ для приготовления водки на спиртах класса «Люкс» и «ВО».

Таблица 2.3 – Зависимость показателей деминерализованной воды от времени года

Показатель	Единицы измерения	январь	март	май	июнь	сентябрь	октябрь	декабрь
Уровень pH	-	5,86	6,44	6,03	6,13	6,52	6,47	5,90
Сухой остаток	мг/дм ³	11,97	15,00	17,5	23,20	7,50	13,80	8,00
МК сульфатов	мг/дм ³	0,35	2,40	3,70	3,30	4,10	3,30	2,40
МК хлоридов	мг/дм ³	0,30	2,00	0,50	0,05	0,20	1,50	0,80
Общая щелочность	ммоль /дм ³	0,20	0,30	0,20	0,01	0,02	0,20	0,15
Общая жесткость	ммоль /дм ³	0,015	0	0	0	0,035	0	0
МК натрий + калий	мг/дм ³	5,02	0,09	7,30	0,09	1,90	3,00	0,09

Как видно, существует прослеживаемость в разнице между умягченной водой и деминерализованной для каждого месяца. Средняя разница между умягченной водой и водой деминерализованной для каждого показателя имеет следующие показатели: уровень pH – 1,59; сухой остаток – 665 мг/дм³; МК сульфатов – 193 мг/дм³; МК хлоридов – 68 мг/дм³; общая щелочность – 4,8 ммоль/дм³; общая жесткость – 0,01 ммоль/дм³; МК натрий + калий – 260 мг/дм³.

С учетом полученных выше результатов, произведем поиск оптимальных пропорций умягченной воды в составе ТВ для приготовления водки для разного времени года с учетом требований НД (таблица 2.5).

Таблица 2.4 – Зависимость показателей умягченной воды от времени года

Показатель	Единицы измерения	январь	март	май	июнь	сентябрь	октябрь	декабрь
Уровень pH		7,44	8,04	7,61	7,71	8,14	8,08	7,48
Сухой остаток	мг/дм ³	654,97	701	709,5	727,2	631,5	684,8	640
МК сульфатов	мг/дм ³	180,35	191,4	200,7	197,3	206,1	199,3	192,4
МК хлоридов	мг/дм ³	67,3	75	62,5	61,05	69,2	73,5	70,8
Общая щелочность	ммоль /дм ³	5,1	5,2	5,1	4,91	4,82	4,9	4,75
Общая жесткость	ммоль /дм ³	0,037	0	0	0	0,057	0	0
МК натрия + калий	мг/дм ³	273	254	281	250	267	265	248

Таблица 2.5 – Оптимальные пропорции умягченной воды в составе ТВ для приготовления водки на спиртах «Люкс» и «ВО» для разного времени года

Класс СЭР	Диапазон	Время года						
		январь	март	май	июнь	сентябрь	октябрь	декабрь
«Люкс»	минимум	9	0	0	0	0	0	6
«Люкс»	максимум	28	25	24	24	23	24	25
«ВО»	минимум	9	0	0	0	0	0	6
«ВО»	максимум	44	41	39	40	38	39	41

Проведенные исследования позволяют утверждать следующее. Зависимость состава деминерализованной воды от времени года показывает изменчивость воды во времени, и требует жесткого ежемесячного контроля воды, возможно и еженедельного, на соответствие требованиям НД.

Для каждого из составляющих воды деминерализованной, найдена графическая зависимость от времени года. Это дает возможность рассчитывать оптимальные пропорции воды, в рамках НД, для конкретной партии спирта, и получать водку с наилучшими органолептическими показателями.

Для моделирования состава ТВ диапазон пропорций ТВ (деминерализованная:умягченная) довольно узок; ограничения по максимуму связаны с МК сульфатов, по минимуму – с уровнем pH.

Полученные оптимальные пропорции ТВ дают возможность моделировать водку с наилучшими органолептическими показателями для конкретной партии спирта в рамках физико-химической стабильности.

Для обеспечения требований НД при производстве водки с

использованием спирта класса «ВО» необходимо обеспечить содержание умягченной воды не более 38...39% (деминерализованной не менее 62...61%), а для производства водки на спирте класса «Люкс» - менее 23% (деминерализованной более 77%).

2.2. Процесс приготовления водно-спиртовой смеси

2.2.1. Общая характеристика технологии приготовления водно-спиртовой смеси

Согласно действующей в настоящее время технологии приготовления сортировки, для наилучшего перемешивания ВСС СЭР смешивают с подготовленной водой в определенной последовательности: сначала подается рассчитанное количество спирта, а затем добавляется вода, так как плотность спирта меньше плотности воды. При смешивании спирта с водой происходит уменьшение общего объема смеси с выделением теплоты [98, 257, 258, 349]. ВСС, полученная в результате перемешивания, не является конечным продуктом, а используется в дальнейшем технологическом процессе приготовления водки. При смешивании спирта с водой происходит повышение содержания альдегидов в сортировке [349] за счет активации окисления СЭР.

С целью получения однородных смесей и (или) интенсификации теплообмена и массообмена в аппаратуре используют принудительное перемешивание [506]. Наиболее часто применяют механическое перемешивание вращающимися мешалками [438] (рисунок 2.7).

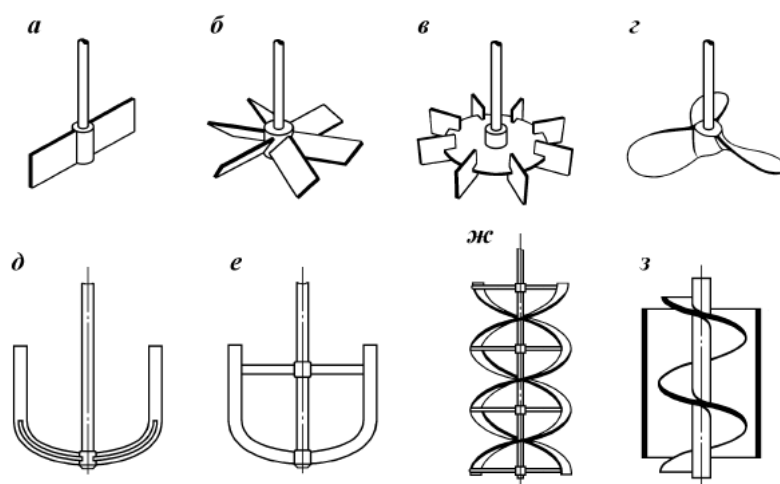


Рисунок 2.7 - Перемешивающие устройства [378, 506]: где а – г – быстроходные; д – з – тихоходные

Для обеспечения интенсивного перемешивания сортировки во всем объеме смесительного аппарата применяются быстроходные пропеллерные мешалки с окружной скоростью до 10 м/с [106, 378] (рисунок 2.7 а), либо тихоходные шнековые (типа «шнек в трубе») [351], с частотой вращения вала – до 1 об/с [414]. Эта мешалка при своем вращении создает радиальное и осевое движение жидкости (наряду с вращательным). В результате возникают циркуляционные потоки жидкости.

При смешивании в емкостях с мешалками измерение объема производится с помощью мерной шкалы, что не позволяет достигать высокой точности смешивания, из-за значительной погрешности в измерениях при большем объеме смесительных емкостей, температуры спирта и воды, а соответственно, и их плотности [435]. Из-за невозможности обеспечить необходимую точность настройки и поддержания заданного режима, качество получаемой сортировки не соответствует требованиям регламента, поэтому приходится дополнительно доводить ее до заданной крепости в доводных чанах [16].

По мнению специалистов [24, 205, 349], для ЛВП предпочтительным считается барботажный способ перемешивания путем пропускания сжатого воздуха, что несколько улучшает качество сортировок, но также возможно и повышенное альдегидообразование в сортировке. При этом необходимо учитывать возможность образования в мешалке при взаимодействии перемешиваемого продукта с барботирующим газом взрывоопасных смесей [378]. Поэтому, для улавливания спирта из воздуха, выходящего из сортировочных чанов, должны быть установлены специальные спиртоловушки [24].

Достоинствами барботажного перемешивания являются отсутствие движущихся частей, простота устройства и легкость поддержания твердой фазы суспензий во взвешенном состоянии. Недостатки этого метода: большой расход энергии на получение сжатого газа [106].

В работе А.И. Иванова [161] для ЛВП предложен, как наиболее эффективный, циркуляционный способ перемешивания сортировки (рисунок 2.8). По данным [24], продолжительность перемешивания сокращается примерно вдвое.

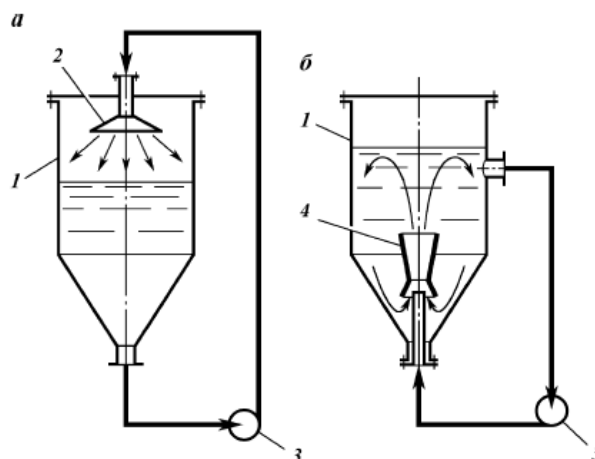


Рисунок 2.8 - Схемы циркуляционных смесителей [106, 378]: а – смеситель с циркуляционным насосом; б – смеситель с циркуляционным насосом и эжектором; 1 – емкость; 2 – разбрызгиватель; 3 – циркуляционный насос; 4 – эжектор

При гидравлическом способе перемешивания ВСС может быть применен статический смеситель-реактор, который позволяет повысить безопасность производства, существенно уменьшить габаритные размеры смесителя и снизить потребление энергии. Статические смесители в таких реакторах играют роль теплообменных поверхностей и выполнены из труб, внутри которых циркулирует теплоноситель (рисунок 2.9) [378].

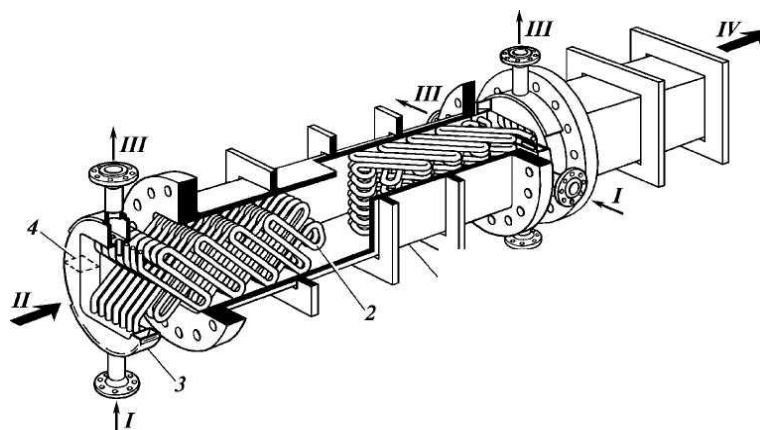


Рисунок 2.9 - Смеситель-реактор [378]: где 1 – корпус; 2 – статический смеситель; 3 – распределительная камера; 4 – перегородка; потоки: I – вход теплоносителя; II – исходное сырье; III – выход теплоносителя; IV – продукты реакции

В ЛВП является перспективным применение кольцевых смесителей. Кольцевой смеситель спирта и воды состоит из двух частей: нижней и верхней (рисунок 2.10). Нижняя часть представляет собой кольцообразный коллектор 1, предназначенный для предварительного смешивания спирта и воды, поступающих по патрубкам 2 и 3. Верхняя часть 4 имеет цилиндрическую форму, снабжена разделительной диафрагмой 5 и служит для окончательного перемешивания. В этой части расположены две сетки 6, соединенные стержнем 7. Кольцообразный коллектор и цилиндрическая часть смесителя соединены между собой переходным конусом 8. Вода и спирт, поступающие одновременно в смеситель, проходят диафрагму и сетки, смешиваются и выходят через патрубок 9 [24].

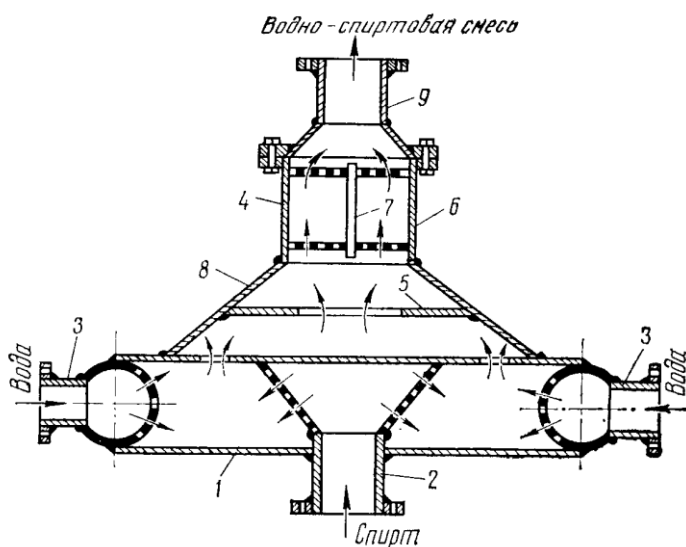


Рисунок 2.10 - Кольцевой смеситель [24]

Перспективным считается приготовление ВСС на установке автоматического смешивания в потоке воды и спирта с точностью $\pm 0,1\%$. Исходной является информация от массовых расходомеров, расположенных на входе. Управление специальными клапанами обеспечивает высокую точность дозирования количества воды и спирта, поступающих на смешивание [435].

2.2.2. Оптимизация процесса приготовления водно-спиртовой смеси на модельной установке

Для проведения активного эксперимента по оптимизации показателей ВСС подготовлен опытный стенд (рисунок 2.11), проверены и откалиброваны приборы, подготовлены исходные материалы и сырьё, составлен специальный журнал. Журнал

оформлен в соответствии с методикой и планом экспериментов.

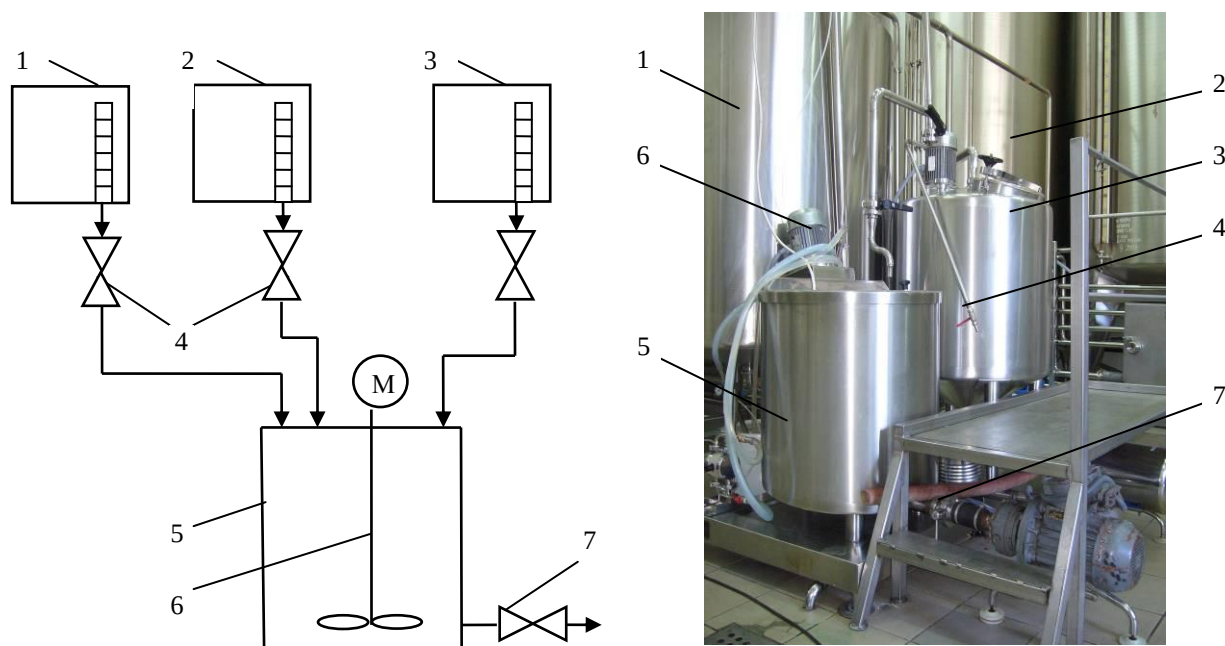


Рисунок 2.11 - Принципиальная схема и общий вид экспериментального стенда приготовления сортировки периодическим способом: 1 – емкость для умягченной воды; 2 – емкость для деминерализованной воды; 3 – мерник со спиртом; 4 – запорная арматура; 5 – чан-смеситель; 6 – мешалка; 7 – кран для отбора проб

Экспериментальный стенд был сформирован в цехе слабоалкогольных напитков (САН) ООО «ХЛВЗ» г. Харьков. Спирт и воду смешивали в чане-смесителе, который представляет собой герметически закрытый цилиндрический резервуар, снабженный лопастной мешалкой. Рядом с чаном-смесителем на площадке установлены: емкость с умягчённой водой, емкость с деминерализованной водой и мерник со спиртом. Емкости для воды и спирта имеют водомерные трубки с градуировочной шкалой.

Для охлаждения спирта и воды использовалась холодильная камера с регулятором температуры, выведенным на пульт управления.

Сортировку готовили следующим образом: в чан-смеситель подавали рассчитанные количества сначала спирта, согласно спиртометрическим таблицам [447], затем подготовленной воды; спирт с водой перемешивали до получения однородной смеси; производили отбор проб и в ней определяли крепость. При

отклонении крепости от заданной, её корректировали, после чего смесь вторично перемешивали.

Эксперимент состоял из следующих этапов: формирование целей; составление плана; реализация плана (сбор данных); статистическая обработка данных; анализ данных; интерпретация результатов.

2.3. Технология производства водки

2.3.1. Очистка водно-спиртовой смеси

Для удаления из ВСС небольшого количества взвешенных частиц, ее подвергают фильтрованию на песочных фильтрах перед обработкой АУ для отделения кальциевых солей и других образующихся осадков, снижающих активность угля [24, 205]. В приготовленной сортировке всегда содержится небольшое количество тонкодисперсных частиц, приносимых с умягченной водой и образующихся из солей жесткости воды при смешивании со спиртом [24], а также ржавчины, которая приходит с ТВ [485].

В процессе обработки АУ вследствие гидродинамического воздействия ВСС АУ постепенно разрушается, отделяя от поверхности мельчайшие частички («коллоидный» АУ). В связи с тем, что взвешенные примеси, содержащиеся в исходной сортировке, забивают поры АУ и снижают его активность, а обработанная АУ сортировка должна быть совершенно прозрачна (в видимой области спектра оптически пуста) [24]. Обработанную АУ сортировку вновь фильтруют с целью освобождения от мелкодисперсных включений, которыми являются частицы пылевидного АУ [486] и придания продукту прозрачности [24, 98, 205].

Поэтому, сортировку фильтруют дважды – до и после обработки АУ [24, 138].

В качестве основного фильтрующего материала используется кварцевый песок [24, 138, 205, 454], который должен удовлетворять следующим требованиям [24, 454]:

- структура песка – зернистая, поверхность зерен – шероховатая;
- величина зерен от 1 до 3,5 мм и от 3,5 до 5 мм для периодически действующих песочных фильтров с прокладками из фильтротканей; фракции песка с зернами размером от 0,5 до 1 мм, от 1,5 до 2 мм и от 2 до 3 мм – для непрерывно действующих песочных фильтров;
- наличие землистых, глинистых частиц и известняка в песке не допускается.

Кварцевый песок содержит массовую долю (МД) оксида кремния не менее 98%, Fe_2O_3 – не более 0,07%, CaO и MgO – не более 0,3% [290].

Для достижения высокой степени очистки фильтрата и для предотвращения попадания песка в готовый продукт [290] его сортируют по фракциям [138, 454] (величине зерен) просеиванием через металлические сита [454]. Затем тщательно промывают водой [24, 138, 454] для удаления землистых частей [454], обрабатывают 2-3%-ным раствором соляной кислоты [24, 138] и снова обрабатывают водой [138]. Обработанный таким образом песок загружается в цилиндрические барабаны, называемые песочными фильтрами [138].

Песочные фильтры изготавливают из листовой меди, луженой изнутри [24, 138], либо листовой нержавеющей стали в виде цилиндра диаметром 0,7 м и общей высотой 1 м. Фильтры снабжены ротаметром для контроля скорости фильтрации, стеклянным фонарем (эпруветой) для определения прозрачности водки [24].

Направление движения сортировки во время фильтрования через песочные фильтры – сверху вниз [138], поэтому сортировку подают в чан, расположенный в самом верхнем этаже завода, служащий для создания напора при фильтрации и обработке АУ [484].

Песочные фильтры успешно решают задачу объемного структурирования сортировки, однако решить задачу ее освобождения от мелкодисперсных включений они не в состоянии [485]. Производительность фильтров невелика, так как осадок быстро закупоривает поры матерчатой прокладки [24], а кроме того, в процессе эксплуатации они сами выделяют частицы мелкодисперсного кварцевого песка в поток фильтруемой сортировки [485].

Наряду с песочными фильтрами, используют монолитные керамические фильтры [24, 138], основой которых являются керамиковые пористые плитки, изготавливаемые из смеси шамота (75%) и бентонита (25%) с обжигом при температуре 1300°C [24], с размерами пор несколько десятков мкм [138] (40 мкм [24]). Керамические фильтры хуже осветляют водку, чем песочные, так как поры плиток имеют неодинаковый размер, поэтому часть тонкодисперсных взвешенных частичек проходят и не задерживаются на фильтре [24].

2.3.2. Обработка сортировки активным углем

Очень важным процессом при производстве водки является обработка очищенной на песочных фильтрах сортировки

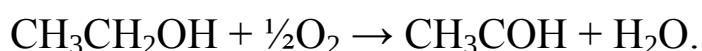
адсорбентами.

Поскольку гранула любого адсорбента пронизана совокупностью каналов и полостей, которые создают систему пор, внутренняя поверхность которых может составлять на 1 г сотни квадратных метров, при контакте с жидкостью последняя проникает в пространство пор за счет капиллярной пропитки с дальнейшим заземлением находящегося в них воздуха. Для уменьшения времени пропитки рекомендованы такие мероприятия [8]: вакуумирование капиллярно-пористых тел перед контактом с жидкостью; повышение давления на жидкость во время пропитки; замена воздуха в порах частиц на газ, вследствие чего ускоряется диффузионная стадия пропитки.

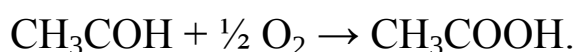
Обработка сортировки на АУ – это сложный процесс, так как одновременно в сорбции и катализации участвуют до 50 различных веществ [296] (например, адсорбируются некоторые примеси, которые портят вкус и аромат водки [98]). Основными процессами при обработке сортировки АУ является извлечение примесей альдегидов, кетонов, сложных эфиров, карбоновых кислот и высокомолекулярных веществ и их каталитическое превращение, протекающее в адсорбированной фазе: окисление непредельных соединений, спиртов и альдегидов, этерификация кислот и омыление сложных эфиров [98, 296]. При этом, по мнению дегустаторов, водка приобретает «букет» [98].

При обработке сортировки АУ, по данным [496, 497], показатель щелочности возрастает. Поверхность АУ, как правило, имеет высокие значения рН от 9 до 10. При обработке сортировки АУ происходит корректировка рН сортировки в сторону увеличения [347, 496, 497], причем эта корректировка в начальный период уменьшается и затем остается постоянной в процессе всей работы [347].

Реакции, происходящие на поверхности АУ при взаимодействии с сортировкой, протекают через образование альдегидов и уксусной кислоты [349]. Самой первой реакцией является окисление молекулы этилового спирта в альдегид под действием кислорода, который находится на поверхности АУ и в растворенном состоянии [347, 349]:



В дальнейшем образующиеся молекулы альдегидов окисляются на АУ до уксусной кислоты (вторая реакция) [349]:



Скорость второй реакции ниже, чем первой, поэтому остается избыток альдегидов, концентрация которых и регулируется скоростью прохождения сортировки. На поверхности АУ имеются группы основного характера, с которыми взаимодействует образующаяся уксусная кислота. Часть молекул уксусной кислоты взаимодействуют с молекулами спирта, и образуются эфиры. Избыток уксусной кислоты нейтрализуется поверхностью АУ [349].

По мере работы часть групп основного характера, находящихся на поверхности АУ, блокируется избыточной уксусной кислотой, падает скорость проходящих на поверхности АУ химических реакций, соответственно при постоянной скорости обработки сортировки качество ее будет понижаться. В целях поддержания качества на должном уровне в процессе работы угольной колонны скорость обработки сортировки АУ понижают, увеличивая время контакта [347, 349].

Прежде, при использовании более низкокачественных спиртов и воды, прошедшей только стадию умягчения, для улучшения органолептических показателей сорбция органических примесей при обработке сортировок АУ была определяющей. В настоящее время, в силу использования воды с измененными показателями и спиртов с более низким содержанием органических примесей, как считают А.Н. Петров и Н.В. Лимонов [347], уже недостаточно использовать только сорбционные свойства АУ, акцент при обработке сортировки смещается в сторону оптимизации химических реакций, протекающих на поверхности АУ.

Еще одним фактором, указывающим на необходимость смещения акцента при обработке сортировок АУ в сторону химических процессов, является оценка отработанного АУ. Если учесть тот факт, что сама технология получения древесных АУ за последние полвека у большинства производителей не претерпела существенных изменений, то за изменениями показателей воды и спирта можно наблюдать по показателю адсорбционной активности по йоду отработанных АУ, когда показатель по адсорбции уксусной кислоты приближается к нулю [347].

Если прежде, при работе ЛВП на умягченной воде и спирте «ВО» у отработанных АУ адсорбционная активность по йоду не превышала 10 % [347], то в настоящее время, при работе на деминерализованной воде и спиртах «Экстра», «Люкс» показатель адсорбционной активности по йоду отработанных древесных АУ в среднем составляет 35 – 45%, т.е. сорбционный объем отрабатывается на треть [347].

Для достижения лучших органолептических показателей рекомендуется соблюдать постоянную скорость фильтрации и температурный режим фильтруемой жидкости [435]. Поэтому, для выбора определенного диапазона скоростей необходимо адаптировать АУ (по сорбционным и каталитическим показателям) под сортировку с учетом показателей исходной воды [347]. В этом случае можно говорить о «технологически адаптированном АУ».

Существует несколько схем обработки сортировок АУ. Наиболее распространенным является динамический способ обработки сортировки в неподвижном слое дробленого АУ.

Основной принцип динамического способа обработки сортировки – это принцип самотека ВСС из напорной ёмкости, которая находится выше уровня угольной колонки и песочных фильтров, под действием гидростатического давления направляется в первый песочный фильтр (направление потока сверху – вниз), а потом попадает в угольную колонку где происходит обработка АУ (направление потока снизу – вверх), а уже после, - происходит очистка от угольной пыли в конечном песочном фильтре (направление потока сверху – вниз) и производится слив водки в доводные емкости (рисунок 2.12).

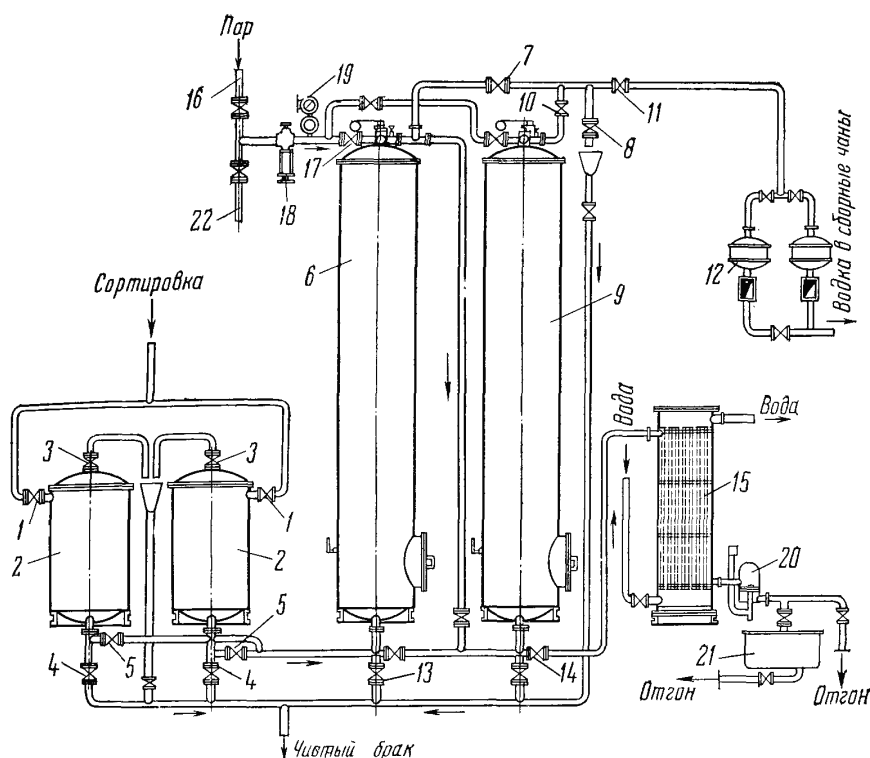


Рисунок 2.12 - Установка для обработки сортировки АУ по динамическому методу [24]

Адсорбер представляет собой цилиндр, выполненный из листов нержавеющей стали (марка 12Х18Н10Т) толщиной 3 мм, диаметр цилиндра – 0,7 м, высота – 4,2 м. Высота слоя угля в колонке – 4 м.

Предельно допустимые скорости подачи сортировок на один адсорбер диаметром 0,7 м на свежем угле могут варьироваться в пределах от 40 до 90 дал/ч, или регенерированным – от 30 до 60 дал/ч. При этом, для более полного удаления воздуха скорость заполнения колонны должна быть 5...10 дал/ч, а для насыщения микропор АУ молекулами этилового спирта и более быстрого набора крепости необходимо выдерживать заполненную колонну в течение 2 ч. Соблюдение всех этих условий способствует снижению процесса альдегидообразования при запуске колонки со свежим АУ в работу и уменьшению потерь сортировки.

Скорость обработки сортировок АУ зависит от показателей адсорбционной и каталитической активности АУ, высоты слоя угля, качества спирта и воды, природы растворённых примесей, их концентрации, температуры сортировок и др. При этом обязательным условием является получение позитивного эффекта от обработки и, прежде всего, увеличение дегустационной оценки водки. При отсутствии улучшения органолептических показателей скорость фильтрации снижают, а если при снижении до 10 дал/ч дегустационная оценка сортировки не повышается под действием АУ, последний регенерируют или меняют. Снижение скорости проводят ступенчато, каждый раз на 5 дал/ч.

Динамический метод очистки сортировки через угольно-адсорбционную батарею имеет следующие достоинства: обеспечивает оптимальные условия процесса очистки и окисления [296], достигается оптимальное соотношение между сорбционными и каталитическими процессами, происходящими на поверхности АУ [349]; способствует протеканию более полной гидратации спирта [296]; интенсифицирует процесс [452]; обеспечивает высокое качество продукции, особенно улучшает органолептические показатели [296, 338, 349, 451, 452] за счет удаления примесей, придающих ей неприятный запах и вкус [205, 338]; простота процесса [452]. Уровень механизации, автоматизации и энергетического обеспечения предопределили размещение технологического процесса по вертикали, максимально обеспечивающего принцип самотёка [178].

Динамический метод имеет следующие недостатки: невысокая

скорость обработки сортировок и, соответственно, низкая производительность угольных колонок; большой расход угля; неравномерность обработки сортировок из-за высокой вероятности «каналообразования» и самосортирования угля, пристеночного и грунтового эффектов; высокие технологические потери АУ [296, 401, 452], вызываемые его механическим разрушением и уносом [401, 452, 485]; существенное повышение МК альдегидов и, следовательно, увеличение брака продукции, особенно при запусках и временных остановках колонок [274, 296, 338, 347, 401, 451, 452, 456]; необходимость непрерывной работы колонки в заданном режиме [338, 401, 451, 452, 456].

Как альтернативный, в литературе [24, 164, 178, 205, 274, 401] описан в различных вариациях непрерывный способ производства водки с использованием тонкодисперсного или мелкозернистого угля во взвешенном слое (рисунок 2.13).

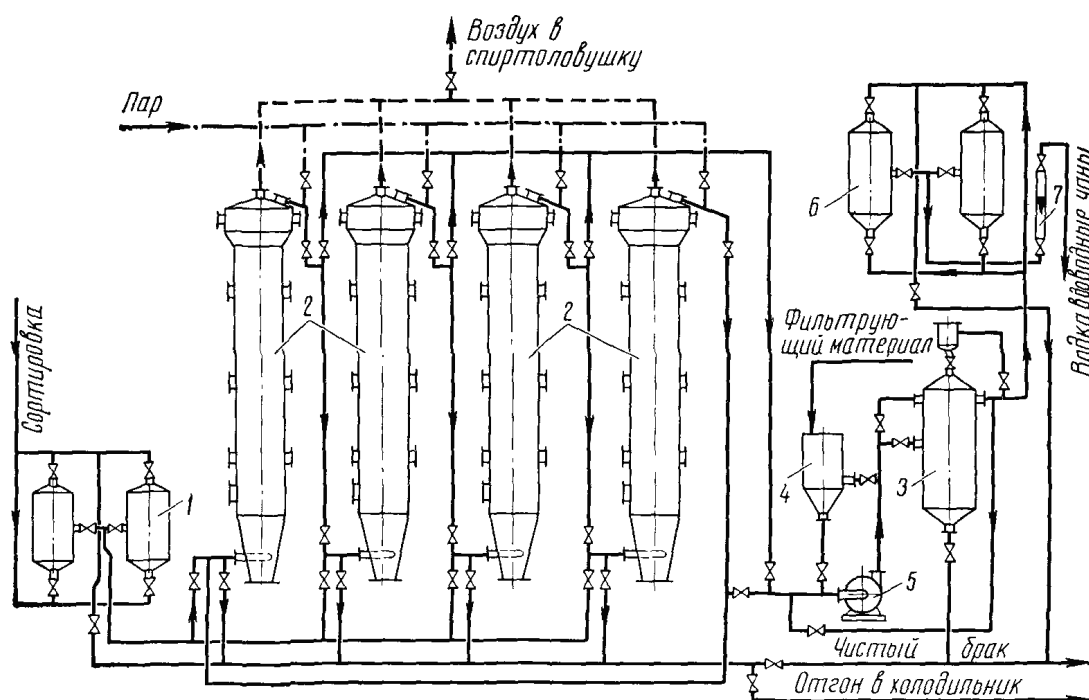


Рисунок 2.13 - Принципиальная схема установки для непрерывной обработки сортировки во взвешенном слое АУ [24]: 1 – песочные фильтры для предварительной фильтрации; 2 – контакторы; 3 – фильтр с намывным слоем; 4 – бачок для приготовления суспензии фильтрующего материала; 5 – центробежный насос; 6 – песочные фильтры для окончательной фильтрации; 7 – ротаметр

Обработка сортировки АУ во взвешенном слое угля осуществляется на непрерывно действующей установке, основным аппаратом которой является контактор, представляющий собой цилиндр с коническим днищем. В технологической схеме может быть от 3 до 4 контакторов, через которые последовательно проходит сортировка. СЭР и умягченная вода из сборников поступают в сортировочный чан-смеситель для перемешивания и получения ВСС с заданной крепостью. Приготовленную сортировку охлаждают в теплообменнике, до температуры, создающей условия для минимального образования примесей при смешивании. По одним данным [177], температура сортировки должна быть 10...15°C, по другим [164] – 15...18°C. Охлаждённую ВСС закачивают насосом в напорный сборник с теплоизоляцией, а затем он насосом подается в адсорбер.

Дальнейшая обработка сортировки производится в контакте с порошкообразным, либо пылевидным АУ [164, 177, 179, 221] при непрерывном перемешивании. Размер зёрен угля может составлять по разным источникам следующие значения: 0,1 – 0,2 мм [179, 221]; 0,2 – 0,4 [205]; 0,1 – 0,8 мм [178]. Уголь переходит из неподвижного состояния во взвешенное, занимаемый им объём увеличивается, улучшаются условия взаимодействия угля с ВСС.

Достоинства этого способа: проведение производственного процесса в режиме любой ритмичности с обеспечением постоянства качественных показателей продукции [164, 177-179, 221, 274, 338]; высокие органолептические свойства [24, 178]; существенная интенсификация массообмена [164, 401, 452]; мощность одного адсорбера сопоставима с работой 5-8 колонок [177]; упразднение процесса регенерации отработанного угля вследствие его одноразового использования [164, 179, 221, 274]; сокращение расхода АУ на 10-15% [179, 221]; сокращение эксплуатационных расходов на обслуживание оборудования очистного участка [164].

Недостатки: мелкодисперсный уголь не проходит предварительной очистки от зольных и минеральных образований [338, 451]; требуется продолжительное время для насыщения сорбента сортировкой [178]; требуется использование сложного и дорогостоящего дозирующего оборудования для введения мелкодисперсного адсорбента в поток [338, 451, 452]; необходимость создания многоступенчатого узла оборудования для фильтрации ВСС с высоким содержанием тонкодисперсного угля [338, 451, 452]; высокий удельный расход мелкозернистого АУ по

сравнению с применением зернистого угля по классической технологии, тем более что АУ может быть неоднократно регенерирован [338, 451]; быстрый механический износ АУ [401, 452] и, как следствие, повышение затрат на контрольную фильтрацию водок, а также увеличение сложности управления процессом [401]; разовое использование адсорбента требует утилизации осадочной смеси, отделения и выпаривания отработанного угля с образованием значительного количества неисправимого брака [338, 451].

С течением времени микропоры АУ оказываются заблокированными высокомолекулярными органическими примесями [102, 323], что приводит к снижению адсорбционных и окислительных свойств АУ [205]. Это обуславливает необходимость замены АУ [102, 205] и приводит к образованию значительных масс отработанного АУ [102]. Восстанавливают сорбционные и каталитические свойства АУ термической обработкой – пиролизом или водяным паром [102, 350].

При регенерации водяным паром с температурой по одним источникам [205] – (110 – 115°C), по другим [350] – (115 – 130°C), сначала из колонны удаляется сорбированный спирт, а затем выходит слив с уксусной кислотой [350]. Регенерация пиролизом проводится в печах при высоких температурах: выше 800°C [350]; (800 – 900)°C [205]; (700 – 800)°C [102]; (800 – 850)°C [323].

2.3.3. Изучение процесса обработки сортировки активным углем на модельной установке

Для проведения исследований подготавливается экспериментальный стенд, проверяются и калибруются приборы, подготавливаются исходные материалы и сырьё, составляется специальный журнал, в соответствии с методикой и планом опытов.

Обработку ВСС АУ проводят на экспериментальном стенде, принципиальная схема и общий вид которого представлен на рисунке 2.14.

Сортировка из напорных емкостей 1 через запорные вентили 2 подается самотёком (за счет гидростатического давления) по трубопроводу 3 через регулируемый вентиль 5 (регулировка скорости фильтрации), при открытом кране 4, поступает в песочный фильтр 6 (направление подачи сортировки в песочный фильтр сверху – вниз) и постепенно заполняет его, вытесняя воздух. Как только из крана 4 появляется жидкость, кран 4 закрывается, и сортировка направляется в первую угольную колонку 8 при закрытом кране 10 (направление

потока сортировки в угольной колонке снизу – вверх). При открытом кране 7 из колонки вытесняется воздух до появления в воздушной трубке жидкости.

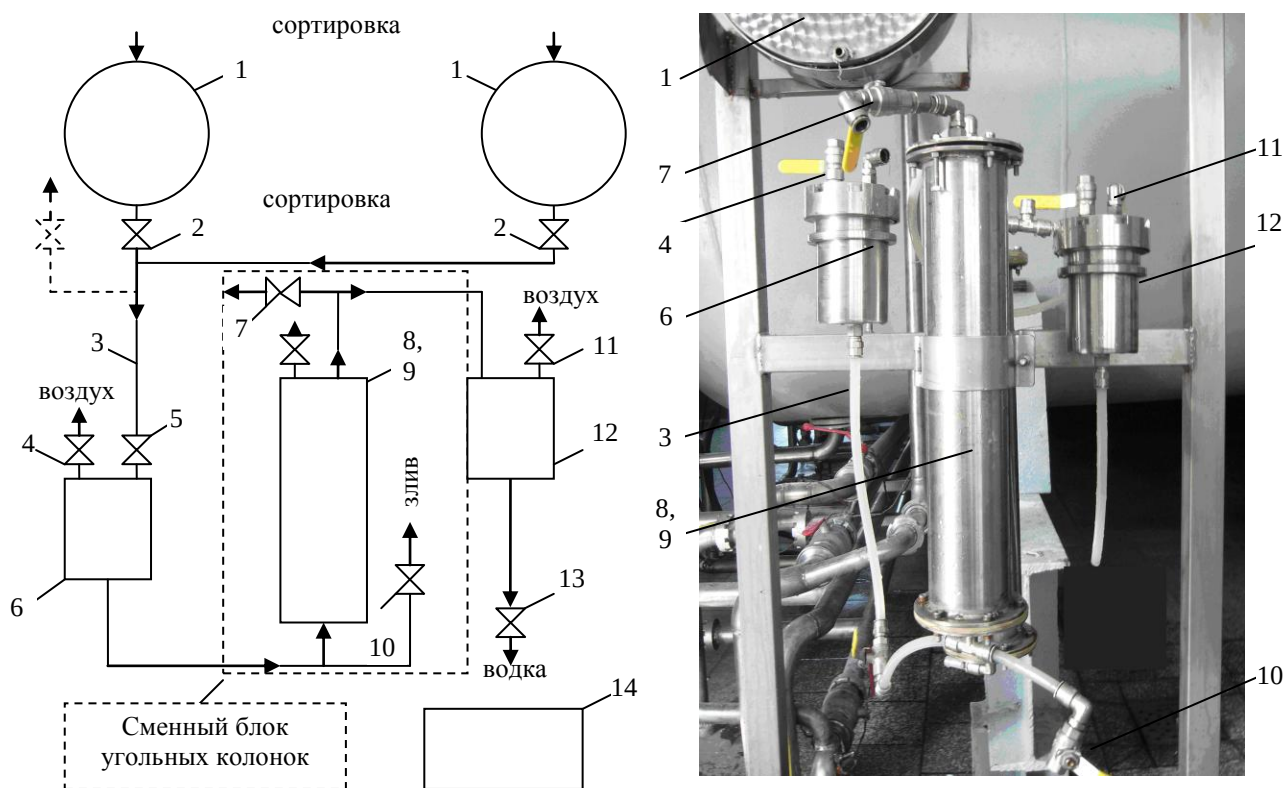


Рисунок 2.14 - Принципиальная схема и общий вид экспериментального стенда обработки сортировки АУ: 1 – напорная емкость; 2, 5 – запорные вентили; 3 – трубопровод; 4, 7, 10, 11, 13 – краны; 6, 12 – песочный фильтр; 8, 9 – угольная колонка; 14 – приемная емкость

После заполнения первой угольной колонки кран 7 перекрывается, и сортировка по гибкому трубопроводу устремляется во второй песочный фильтр при открытом кране 11 и закрытом кране 13, вытесняя воздух через вентиль 11. Как только из крана 11 появится жидкость, кран закрывается, а сливной кран 13 открывается для подачи водки в приёмную емкость 14.

Напорные баки 1 легко демонтируются, поэтому подготовленную сортировку подаем в баки при закрытых кранах 2, после наполнения закрываем баки сверху крышками. Данные баки возможно либо охлаждать, либо нагревать, т.к. сортировка должна обладать заданной температурой, согласно условиям проведения эксперимента.

Перед проведением эксперимента стенд требует предварительной подготовки. В колонку 8 и колонку 9 засыпается АУ необходимого фракционного состава. В верхней части колонки находится сетка, для того чтобы мелкие частицы угля не проходили с фильтратом в готовый продукт. Вниз колонки укладывается сетка, сверху засыпается АУ и поверх слоя угля также укладывается сетка, чтобы поток сортировки по патрубкам сверху не размывал слой угля. Сетку поджимают, надев по внутреннему диаметру колонки упорное кольцо, которое уплотняет сетку, и накрывают крышкой с резиновой прокладкой, для недопущения протекания сортировки. Колонка готова к работе.

Такая же технология подготовки к работе и 2-й колонки, только уголь засыпается с другим фракционным составом.

Сверху и снизу песочные фильтры накрыты сеткой, между ними засыпан подготовленный песок. Технология подготовки песочных фильтров к работе такая же, как и при подготовке угольных колонок.

Для подготовки экспериментальной установки к работе (процесс обработки сортировки АУ) промываем систему ТВ с целью недопущения преждевременного засорения угольных колонок песком из первого форфилтра, и мелкодисперсным углём второго форфилтра. Для этого систему отключаем от второго конечного песочного фильтра 5 и по технологической цепочке – подаём воду на первый песочный фильтр, и несколько минут промываем до момента отсутствия в отходящей воде посторонних включений. Так же промываем второй песочный фильтр.

После того как промыты песочные фильтры, промываем угольные колонки. Воду подаём снизу вверх, согласно технологии обработки сортировки АУ, до момента отсутствия на выходе угольной взвеси. После этого, производим соединение гибким трубопроводом технологических участков.

Так как существует опасение при пропуске сортировки из напорных баков 1, что к моменту прохождения по системе 22 литров сортировки (вместимость 2-х баков – по 11 литров каждый) колонка не выйдет на нормальный режим. Поэтому через открытый вентиль 5 подаём сортировку из запасного ввода (при разъединении соединения патрубков – вентиль) из напорной емкости, при продавливании системы 20 литров. Во время подготовительной работы запорная арматура калибруется для выхода на нужную скорость фильтрации. После того, как колонка вышла на режим, патрубок и вентиль 5

соединяем и в систему подаём сортировку с заданной температурой из напорных баков 1.

После того как на колонке с заданным фракционным составом эксперимент проведён и требуется проведение эксперимента на угле с другим фракционным составом, производится консервация угольной колонки – АУ в колонке остается с сортировкой, а система заглушается патрубком и кранами 7, 10.

Экспериментальные исследования процесса обработки сортировки АУ проводили в лаборатории ООО «Олимп – Содействие». Спирт и воду смешивали в сортировочной емкости до получения однородной смеси, а после производили отбор проб и определяли крепость на автоматическом анализаторе плотности «Anton Paar DMA 4500» (погрешность измерения $\pm 0,06$ об. %). При отклонении крепости от заданной, её корректировали, после чего смесь вторично перемешивали.

Для охлаждения сортировки и поддержания необходимой температуры использовали морозильный ларь NORD, под управлением термодатчика INTER 300 (погрешность измерения $\pm 1^{\circ}\text{C}$), выведенным на пульт управления. Для подогрева сортировки использовали термостат жидкостный «Julabo F34ed» (погрешность измерения $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). Сортировку обрабатывали АУ в лабораторных условиях, в зависимости от плана проведения эксперимента (варьируемых факторов), фильтровали от АУ и производили отбор образцов для исследования на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.1» (погрешность измерения по метанолу $\pm 0,002$ об. %, по остальным позициям $\pm 0,5$ мг/дм³) и ионном хроматографе «Metrohm 792» (погрешность измерения $\pm 0,1$ мг/дм³).

Учитывая выше проведенный анализ современных тенденций технологии производства водки и научных представлений о процессах формирования её качественных характеристик, дальнейшее развитие научных исследований должно быть направлено на отыскание оптимальных условий проведения основных процессов с целью повышения качества отечественной продукции по широкому комплексу показателей и его стабилизации. Это позволит производить и поставлять на рынок конкурентоспособную продукцию и удовлетворять спрос на высококачественную водку. Поэтому разработка комплексного показателя, позволяющего в количественной форме обобщить характеристики и показатели качества водки, актуально и целесообразно для стабильного развития ЛВП.

2.3.4. Внесение ингредиентов

Одной из лимитирующих стадий производства алкогольных напитков является процесс приготовления соответствующих высококачественных купажей. Существующая технология получения купажей предусматривает гомогенизацию и распределение ароматизированных компонентов в купажной емкости путем механического перемешивания мешалками, либо проведением замкнутого циркуляционного цикла по схеме: емкость – насос – емкость. Существенным недостатком отмеченных схем гомогенизации является длительность процесса [167].

Эти способы гомогенизации позволяют получать купажи, качество которых предусмотрено нормативными документами с допустимыми отклонениями. Однако даже допустимое отклонение от нормы таких компонентов, как спирт и сахар, приводит к снижению вкусовых качеств напитка и – как следствие – потребительских свойств [167].

По данным [167] на предприятиях разработана и внедрена система интенсификации процесса приготовления многокомпонентных жидкофазных смесей акустическими колебаниями. Акустическая система обеспечивает диспергирование и равномерное распределение используемых компонентов во всем объеме приготавливаемой смеси.

Одним из важных направлений развития пищевой промышленности является улучшение вкуса, аромата пищи, сохранение (или дополнение) питательной ценности конечного продукта. В большинстве стран получают широкое распространение функциональные, энергетические продукты, содержащие биологически активные вещества (БАВ) направленного действия из натурального сырья. Создание целого ряда новых продуктов с применением пищевых добавок (ПД) (в том числе экстрактов) для людей различного возраста и состояния организма направлено на поддержание и улучшение их здоровья [508].

Большую группу вкусоароматических веществ составляют растительные продукты, которые также имеют биологическую ценность: витамины, микроэлементы, каротины, натуральные кислоты и др. Многие вещества обладают лечебными свойствами, что обеспечивает их лечебно-профилактическое действие в составе разнообразной пищи. В настоящее время известно более 200 видов лекарственных растений, из них около 65% составляют дикорастущие растения, которые могут быть разумно использованы в пищевой промышленности [508].

Эффективное извлечение ароматических и БАВ из сырья обеспечивают различные технологии, имеющие те или иные особенности: прессование, крио-измельчение, вакуум-выпаривание, экстракция растворителями в условиях высокого и низкого давления, механическое центрифугирование, кавитационно-ротационные способы, ультразвуковые методы и др. Оборудование для получения экстрактов и ароматических веществ должно соответствовать следующим общим требованиям [508]:

- максимальное сохранение БАВ, исходных ароматических и вкусовых свойств продукта;
- минимальная по времени продолжительность процесса;
- полное извлечение полезных веществ;
- полная экологичность процесса, отсутствие в составе пищевых экстрактов вредных компонентов;
- невысокая стоимость оборудования.

2.3.5. Контрольное фильтрование

Одной из основных технологических стадий производства алкогольной продукции является фильтрование [68, 237]. Эта операция неоднократно применяется на различных этапах производства [68, 488] с целью осветления [68], удаления посторонних включений [485] и придания необходимой прозрачности [68], а также сохранения стабильных свойств продукта в процессе его хранения [68].

Контрольное фильтрование перед розливом является одной из завершающих стадий производства водки, которая определяет её качество и розливостойкость [1, 2, 115, 216, 237, 486, 519].

Основной метод, применяемый при контрольном фильтровании – мембранный метод разделения, который дает возможность выделить из напитков механические частицы, дрожжи, бактерии, а также молекулы биополимеров, которые являются основными компонентами, вызывающими коллоидные помутнения [44].

Наиболее эффективным способом [115, 519] является каскадное фильтрование [115, 116, 519] с использованием мембранных и глубинных фильтроэлементов (картриджей) с градиентной пористой структурой [115, 216, 486, 519].

Градиент средней величины пор фильтрующего материала картриджа в направлении от входной поверхности картриджа к поверхности выхода позволяет распределить общее количество

фильтруемых загрязнений, в соответствии с их геометрическими размерами [216], равномерно по всему объему сменного рабочего элемента [216, 486]. Это существенно повышает механическую фильтрационную, а также и сорбционную емкость рабочих элементов, тем самым увеличивая номинальный срок их эксплуатации [216, 486].

В качестве основы для производства фильтрэlementов используются инертные агрессивностойкие полимерные материалы [486, 488] с регулируемой многослойной пористой структурой, что позволяет равномерно распределять нагрузку в фильтрующей матрице [488], а также обеспечивают надлежащее качество фильтрации и необходимую химическую стойкость [115]. Среди них выделяют – фторопласт-4, модифицированный полиэтилен [115, 116, 486, 487, 488], а также полипропилен [216, 488, 519].

Фторопласт и модифицированный полиэтилен имеют достаточно высокую ресурсность и легко регенерируются обратным током воды [488]. Полипропилен имеет самую низкую цену, но и значительно меньший ресурс наработки (более чем в 10 раз), является фильтрэlementом разового пользования, так как не подлежит регенерационным промывкам [488]. Эффективность удержания частиц у полипропилена ниже, чем у фторопласта, но выше, чем у полиэтилена [488].

Правильный подбор фильтрующих элементов [1, 115] является одним из условий повышения конкурентоспособности продукции на рынке [1, 486], поэтому позволяет обеспечить максимальный технологический эффект при минимальных эксплуатационных затратах [115, 486], т.е. оптимальное соотношение цены и качества [115].

Технологически реализация контрольного фильтрования водок подразделяется на два способа:

- узел контрольного фильтрования комплектует линию розлива, т.е. работает в комплекте с автоматом розлива. Этот способ позволяет максимально сократить расстояние между контрольным фильтром и автоматом розлива. Соответственно, фильтрованное изделие находится в подводящем трубопроводе минимальное время, что практически исключает возможность попадания случайных мелкодисперсных частиц в бутылку с изделием. Но этот способ самый дорогой, как по капитальным вложениям, так и по эксплуатационным затратам, т.к. количество фильтрэlementов и

мощность насосного агрегата приходится завышать до 30% от номинала, чтобы узел контрольной фильтрации не лимитировал работу линии розлива [485];

- узел контрольного фильтрования работает как самостоятельный блок между доводным и напорными чанами. Этот способ дешевле, т.к. производительность фильтра и мощность насосного агрегата можно принять заниженными относительно номинала, используя возможность его эксплуатации в графике очистного отделения. Кроме того, этот способ позволяет наиболее полно вырабатывать ресурс фильтроэлементов и минимизировать потери при переходе от одного изделия на другое [485].

На сегодняшний день, согласно нашим исследованиям [237], не исключена возможность попадания случайных мелкодисперсных частиц в бутылку с изделием на этапе укупорки колпачком (разливоукупорочный автомат). Так как на практике практически все ЛВП используют колпачки с дозаторами, существует возможность попадания механических загрязнений у производителя колпачка – в процессе сборки, а также при укупорке готовых изделий (в процессе загрузки, транспортировки, подачи колпачка в вибробункер). Поэтому необходимы дополнительные мероприятия по очистке разливоукупорочного оборудования от пыли и посторонних включений, антистатические мероприятия, а также входной контроль колпачка на наличие механических включений. Только соблюдение комплекса дополнительных мероприятий с контрольным фильтрованием перед розливом определяет стабильное качество готового продукта.

2.4. Управление инновациями и технологиями в процессе производства алкогольной продукции

Для определения основных этапов инновационных исследований при разработке новых технологий, рассмотрим основные понятия и характеристики «инновации», с целью осуществления возможных комбинаций с продуктом.

Понятие «инновация» (нововведение) является русским вариантом английского слова *innovation*, что буквально означает «введение новшеств» или «введение новаций». Под новшеством понимается новый порядок, новый метод, изобретение, новое явление [341, 479]. Новация (лат. *Novation*) в соответствии с толковым словарем Даля трактуется как изменение, обновление.

В зависимости от объекта и предмета исследования инновацию можно рассматривать как процесс [453], систему [341, 518], изменение [93], результат [297]. Поэтому, проанализировав существующие варианты, в качестве искомого мы будем использовать следующее определение.

Инновация – комплексный процесс [341] (объект, результат) создания, распространения и практического использования качественно новых идей, решений, изобретений [297, 453], или лучшего удовлетворения уже известной общественной потребности [341], которые приводят к целевому изменению [93] и созданию лучших по свойствам товаров (продуктов, услуг), технологий [245, 518], обеспечивающих экономию затрат [453], получение прибыли, дохода и охватывающий весь спектр видов деятельности – от исследований и разработок до маркетинга [341].

Как субъект инновационного процесса, нововведения определяют [518]: создание нового продукта; использование новой технологии производства; использование новой организации производства; открытие новых рынков сбыта; открытие новых источников сырья.

В зависимости от признаков, нововведения классифицируют [341]: по источнику инициативы: заказные и авторские; по масштабу нововведений: единичные и диффузные; по научно-инновационному потенциалу: радикальные, модифицирующие, псевдоинновации; по содержанию инноваций: продуктные, технологические, экономические, управленческие, информационные, психологические, педагогические, социальные; по местам возникновения, разработки и распространения: межгосударственные, внутригосударственные, межорганизационные, внутриорганизационные, межотраслевые, внутриотраслевые, межнаучная кооперация инноваций; по степени завершенности: завершенные и незавершенные инновации; по уровню результативности: результативные и нерезультативные.

Под инновационным продуктом чаще всего понимают [341] любой продукт, который не дублирует товары, имеющиеся в данный момент на рынке, или рассматривают «новый продукт» как бы с внутренней точки зрения и отвечающий тем потребностям, которые к моменту его выхода на рынок сформируются у потенциальных покупателей. При этом приоритет следует отдавать продукту, который удовлетворит либо совершенно новую потребность, либо традиционную – на более высоком уровне.

В первом случае инновация может обеспечивать уже существующее качество, закрепленное в НД, а уже во втором – обеспечивать более высокий уровень качества, то есть создание новых, дополнительных свойств продукции.

Так как в первом случае производство водки и ЛВИ заданного качества уже существует, поэтому обеспечение необходимого качества, достигается путем совершенствования процессов и технологий на основных этапах производства: создания ВСС и обработки ВСС АУ.

Для этого проводится сбор исходных данных относительно всех факторов производства и критериев оптимальности технологических процессов создания водки, которые формируют качество продукции, включая оценку качества готовой продукции, для выработки мер по предотвращению появления отклонений в производстве, вызывающих брак и технологические потери.

В таблице 2.6 представлен график ввода нового вида продукции на ЛВП в зависимости от основных этапов работ.

Так как решение практических проблем технологического процесса носит сложный характер, поэтому проблема решается опытным путем на модели процесса. А для того, чтобы этот опыт провести с наименьшей затратой средств и одновременно получить максимальную пользу, необходимо выполнение следующих этапов: проектирование и построение опытной установки; выполнение замеров; обобщение полученных результатов измерений и определение математической модели процессов.

Во втором случае, когда необходимо осуществить разработку инновационного продукта с дополнительными или улучшенными свойствами, необходимо прохождение следующих этапов [341]: организация и планирование процесса создания инновационного продукта; разработка сметы расходов; поиск и оценка идей инновационного продукта; разработка требований к инновационному продукту, его конструирование, изготовление опытных образцов; принятие окончательного решения о переходе к разработке инновационного продукта.

Для реализации существующего тайминга в инновационном проекте компания создает модель продукции, при разработке и утверждении которой проводится серия последовательных экспериментов, внедряются прототипы разрабатываемой продукции, разрабатывается и утверждается в установленном порядке рецептура и технологическая инструкция.

Таблица 2.6 – Тайминг ввода нового вида продукции

Основные этапы работ		Месяц, неделя																			
		январь				февраль				март				апрель				май			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Этикетка	Разработка и согласование дизайна																				
	Финализация дизайна																				
	Заказ тестовой высечки																				
	Заказ пром. партии																				
Бутылка	Разработка чертежей																				
	Изготовление модели в оргстекле																				
	Разработка формокомплекта																				
	Доставка, размещение на стекольном заводе																				
	Получение тестовой партии (прокатка)																				
	Изготовление и доставка пром. партии																				
Колпачок	Разработка и согласование дизайна																				
	Получение и согласование тестового образца																				
	Получение пром. партии																				
Гофротара	Изготовление чертежа																				
	Разработка и согласование дизайна																				
	Получение и согласование тестового образца																				
	Получение пром. партии																				
Рецептура	Разработка вкусов, внутренняя дегустация																				
	Разработка и утверждение рецептур																				
	Получение штрих-кодов																				
	Сертификация, внесение в лицензию																				
	Заказ ингредиентов																				
Оборудование	Заказ и получение комплекта переналадки, доп. оборудования																				
	Монтаж и наладка оборудования																				
	Прокатка тестовых комплектующих																				
Готовность к выпуску																					

В нашем случае, разработан инновационный продукт, который обладает оптимальными физико-химическими свойствами и сбалансированными органолептическими показателями [235].

2.5. Системное представление технологического процесса производства водки

Расширение торгово-экономических связей Украины на внешнем рынке и выход на рынок лидеров отечественных производителей ликеро-водочной продукции вынуждают обеспечивать стабильное качество своей продукции. Это заставляет научных и практических работников более детально и комплексно рассматривать вопрос производства качественной продукции.

ЛВП – отрасль пищевой промышленности, которая выпускает водку и ликеро-водочные напитки, имеет завершённый цикл производства – от принятия сырья и вспомогательных материалов к расфасовке готовой продукции в бутылки, составление их в ящики и передачи в состав готовой продукции. Производство водки состоит из технологических процессов подготовки посуды, воды, прием и хранение спирта, смешивание спирта с водой с дальнейшей обработкой ВСС активным углем и фильтрованием [456].

Внимание специалистов ЛВП чаще всего привлекают те технологии, которые оказывают содействие улучшению не одного, а целого ряда функциональных свойств продукта или параметров процесса. При этом проблемы технологии рассматриваются, как правило, комплексно – во взаимосвязи с техническими, организационно-экономическими и другими вопросами.

Стремительное развитие научно-технического прогресса в XX ст. и возрастающая сложность исследуемых процессов и явлений привели к возникновению таких понятий, как сложные и большие системы, исследование и анализ которых связаны со специфическими трудностями. Необходимость решения этих проблем послужила причиной появления многих приемов, методов, подходов, которые постепенно накапливались, развивались, обобщались, формируя определенную методологию преодоления количественных и качественных трудностей в процессе исследования сложных объектов [512]. Комплексное исследование производства водочной продукции требует системного подхода к решению научных проблем и использование соответствующей методологии – системного анализа.

2.5.1. Введение в системный анализ

Биологи и психологи уже давно пришли к выводу, что при исследовании целостного организма очень редко удается наблюдать за изменением одной конкретной переменной в чистом виде. Изменения одного из параметров, как правило, служат причиной взаимосвязанных изменений многих других параметров, которые, в свою очередь, влияют на первый. Для исследования подобных процессов необходимо было создать определенную модель исследуемого объекта, которая бы учитывала бы наиболее важные взаимосвязи и имитировала бы на абстрактном уровне поведение объекта.

В последнее время эта тенденция наблюдается во все большей интеграции, т.е. во всех сферах человеческой деятельности.

Поэтому при исследовании современной экономики и отдельных ее составляющих недостаточно применение лишь традиционных аналитических исследовательских приемов. Необходимы целостные, комплексные и всесторонние подходы, которые акцентируют внимание не только на определенном экономическом объекте, но и на исследовании окружающей среды, в которой он функционирует. Одним из таких методов является системный подход, который рассматривает экономику как сложную целостную систему в разных аспектах: как совокупность элементов разных уровней агрегирования (макроуровень, области и секторы экономики, микроуровень), в разрезе сфер деятельности (производственная и непроизводственная) и функций (маркетинг, финансы, аудит и т.п.) [512].

Аппарат системного анализа позволяет раскрыть и понять закономерности функционирования технических, биологических, социальных систем, логику их внутреннего развития, и потому он широко применяется в этих науках.

Если еще до недавнего времени научные работники направляли свои усилия на поиск новых фактов, то сегодня – в эпоху информационно-коммуникационных технологий – они уже не могут управиться с огромными информационными потоками. Соответственно, аналитические методы отдельных научных дисциплин, которые применяют при изучении частных явлений и процессов, теперь не вполне отвечают требованиям современной науки. На повестку дня стал системный подход к познанию, в соответствии с которым объект познания целесообразно

рассматривать как самостоятельную систему, которая функционирует в конкретной среде, взаимодействуя с другими системами, в том числе принадлежащими другим средам.

Системное мышление открывает новые перспективы в исследовании природы и человека, в создании техники и новой общественной жизни. Оно представляет собой также новый способ организации исследований благодаря использованию таких понятий, как система, системные свойства и отношения. Системный подход к окружающей нас материальной и социальной среде превратился в общественную необходимость и составляющую многих направлений науки и удовлетворение нужд развития техники и технологии [430].

Системный подход – это вид методологии специально-научного познания и социальной практики, в основе которого лежит исследование объектов как систем. Специфика системного подхода состоит в том, что он ориентирует исследование на раскрытие целостности объекта и механизмов, ее обеспечивающих, на выявление разнообразных типов связей сложного объекта и сведение их в единую теоретическую картину. Сегодня системный подход используется практически во всех областях знаний. В общетеоретическом плане системный подход нашел свое воплощение в теории систем, а в прикладном – в системном анализе.

Системный анализ и теория систем являются еще довольно молодым направлением в научных исследованиях. Их становление продолжается и в наше время.

Главное в системном анализе – сложное превратить в простое, проблему, которую тяжело решить и понять, превратить в четкую последовательность задач, для которых или существует тривиальное решение, или которые можно легко решить известными методами.

Первая часть процедуры системного анализа заключается в том, чтобы разбить целостную проблему на более доступные для решения составные части и использовать для решения отдельных подпроблем наиболее приемлемые специальные методы. Эта часть называется анализом. Вторая часть системного анализа – объединение отдельных решений в общее решение проблемы – получила название синтез.

Таким образом, системный анализ предусматривает не только аналитическое деление проблемы на части и исследование связей и отношений между этими частями, но и делает особый акцент на рассмотрение целей и задач, общих для всех частей, и согласно этому осуществляется синтез общего решения из отдельных решений. По

сути дела, в системном анализе методы анализа и синтеза взаимно переплетаются, при выполнении аналитических процедур обращается внимание на способы объединения отдельных результатов в единое целое и влияние каждого элемента на другие элементы системы.

Система – это отделенная совокупность взаимодействующих между собой элементов, которая образует некоторую целостность, обладает определенными интегральными свойствами, позволяющими ей выполнять в среде определенную функцию. Под интегральными свойствами понимают свойства, которые характерны для системы в целом и которыми не обладает ни один из ее элементов.

Основные свойства системы:

- система – это совокупность элементов;
- все элементы этого множества взаимосвязаны между собой, причем сила этих связей преобладает над связями этих элементов с элементами, не входящими в данную систему;
- элементы множества в соответствии с некоторым признаком (например, функциональным) образуют вполне определенную целостность, в которой появляются определенные интегральные свойства, характерные для системы в целом, но не являются присущими ни одному из ее отдельных элементов. Целостность системы – принципиальная несводимость свойств системы к сумме свойств элементов, ее образующих, и вместе с тем свойства каждого элемента зависят от его места и функций внутри системы;
- для реализации функциональных свойств системы необходимо информационное взаимодействие между элементами, то есть наличие не только каналов связи, но и материальной наполненности их сигналами. Это свойство называют информационностью.

В системных исследованиях приходится раскладывать объект на ограниченное количество частей, учитывая связи между частями, характеризующие их взаимодействие. Именно с этого начинается интерпретация исследуемого объекта как сложной системы, а его частей – как подсистем.

Если некоторые подсистемы оказываются все еще весьма сложными, то каждую из них можно разделить (с сохранением связей) на определенное число более мелких подсистем. Процедуру деления подсистем можно продолжать до получения таких подсистем, которые в условиях данной задачи будут признаны довольно простыми и удобными для непосредственного изучения. Именно такие подсистемы, которые не подлежат дальнейшему

делению, правомерно называть элементами сложной системы. Деление системы на элементы разными субъектами при решении разных задач может быть выполнено по-разному и является в определенной мере условным. Таким образом, элемент – это граница деления системы с точки зрения аспекта рассмотрения системы, решения конкретной задачи, поставленной цели.

В понятии «система» наибольшая нагрузка приходится на связи. Именно вокруг связей в значительной мере группируется вся проблематика, характерная для системного подхода. Для начала можно определить связь предметов таким образом: между двумя объектами существует связь, если, при отсутствии или наличии некоторых свойств у одного из них мы можем делать вывод об отсутствии или наличии тех или иных свойств у другого объекта. Поскольку дать определение понятию «связь» тяжело, то это можно сделать хотя бы приблизительно путем эмпирической классификации связей на: связи взаимодействия (координации), порождения (генетические), преобразования, построения (структурные связи), функционирования, развития, управления.

Чаще всего под структурой системы понимают совокупность внутренних постоянных и важных связей между элементами, которая определяет основные свойства системы. Знание структуры системы – это знание закона, по которому выделяются элементы системы и отношения между ними. Эти отношения формируют именно те системные свойства, которые задают закон существования и функционирования системы, обеспечивают сохранение ее основных свойств при разнообразных внешних и внутренних изменениях. При этом качественная природа элементов системы не учитывается, а главное внимание направлено на их связи.

Система же представляет объект в целом со всеми характерными для нее внутренними и внешними связями и свойствами, акцентируя при этом внимание и на качественную специфику элементов, которые и задают целостность объекта. Для представления такой системы приходится обращаться к понятию структуры – частично упорядоченных элементов или отношений между ними по некоторому признаку.

Состояние системы характеризуется наличием зафиксированных во времени свойств системы, признаков этих свойств и определенных количественных значений этих признаков.

Свойство – это особенность объекта, которая может проявляться

в процессе производства (или создания, формирования, построения, подготовки) и потребления (или эксплуатации, использования, применения) согласно его назначению. Сложное свойство – такое свойство, которое может быть разделено (разбито, подвергнуто декомпозиции) на два или больше других, менее сложных свойств. Простое свойство – такое свойство, которое такому делению не подлежит. Признак свойства – качественная (неизмеряемая) или количественная (измеряемая) характеристика свойства объекта. Среди качественных признаков большое значение имеют альтернативные признаки - «да» - «нет», «есть» - «нет».

Понятия структуры системы и подсистемы, состояния элемента системы и подсистемы неразрывно связаны с понятием времени и, следовательно, с функционированием системы. В ходе функционирования системы ее элементы, подсистемы и система в целом приобретают определенное состояние. Соответственно, функционирование системы – это процесс, который представляет собой последовательный переход системы из одного состояния в другое. Функционирование системы, подсистемы, элемента целесообразно разделять на отдельные действия. Действие – это переход элемента, подсистемы, системы с одного, предыдущего, состояния в другое, следующее.

При анализе подсистемы следует рассматривать лишь те ее состояния, изменение которых изменяет или создает предпосылки для изменения состояния некоторой другой подсистемы или элемента. Каждое такое последовательное изменение состояний должно изменять состояние системы в целом и некоторым образом влиять на реализацию основной функции системы. Причем изменение состояния системы будет заключаться (по определению понятия состояния) или в потере системой некоторого свойства, или в приобретении дополнительного нового свойства, или в изменении признака некоторого свойства, или в количественном изменении признака свойства. Другие состояния подсистем и системы в целом, т.е. те состояния, которые не дают вышеуказанных результатов, интереса при исследовании систем не представляют.

Важно подчеркнуть, что функционирование системы – это процесс. Отличают три типа функционирования системы: естественное, которое происходит благодаря действию внутренних движущих сил системы; вынужденное, которое происходит в результате действия на систему внешних сил; фактическое, которое

происходит в результате действия на систему как внутренних, так и внешних сил. В реальности функционирование любой системы является фактическим. Однако конкретные задачи исследования той или иной системы могут потребовать рассмотрения или только естественного, или только вынужденного типа ее функционирования.

При анализе структуры и функционирования системы необходимо исследовать ее «вход» и «выход», а также «вход» и «выход» каждой подсистемы – элементной базы системы. «Вход» и «выход» – это те элементы системы (подсистемы), которые, соответственно, принимают входную или передают выходную информацию. Входная информация подсистемы – это действие других подсистем и отдельных элементов на исследуемую подсистему, приводящее к изменению состояния последней. Как выходную информацию подсистемы следует рассматривать совокупность тех ее воздействий на другие подсистемы и отдельные элементы, которые приводят к изменению состояния последних.

Познание окружающего мира человек осуществляет в процессе моделирования, стараясь построить приближенную модель реального объекта – как соответствующую ему систему, доступными средствами. Системность деятельности проявляется в том, что она осуществляется по определенному плану или алгоритму. Этот алгоритм или план как образ будущей деятельности является ее моделью. Таким образом, моделирование является обязательным, неминуемым действием любой целенаправленной деятельности, пронизывает и организует ее, является неотъемлемым атрибутом этой деятельности. Модель строится для того, чтобы с ее помощью выявить и исследовать те свойства и связи системы, которые являются важными с точки зрения целей исследования.

Модель – это не просто заменитель оригинала, а целевое его отображение. То есть, модель отображает не сам по себе объект-оригинал, а то, что нас в нем интересует и соответствует поставленной цели. Целевое назначение моделей позволяет выделить два типа моделей: познавательные (теоретические) и прагматические (практические). Познавательные модели являются формой организации и представления знаний, средством соединения новых знаний с теми, которые человек уже имеет. Познавательная деятельность ориентирована в основном на приближение (путем изменения) модели к реальности, которую эта модель отображает.

Прагматические модели являются средством управления,

средством организации практических действий или их результата, т.е. являются рабочим представлением целей. Использование прагматических моделей заключается в том, чтобы выявить расхождение между моделью и реальностью и направить усилие на смену реальности таким образом, чтобы приблизить реальность к модели. Т.е., прагматическая модель играет роль стандарта или образца, под который подгоняется сама действительность.

Для построения моделей человек имеет в своем распоряжении два типа материалов: средства сознания и средства окружающего нас материального мира. Соответственно модели делятся на материальные и нематериальные.

Нематериальные (виртуальные) модели являются идеальными конструкциями, построенными средствами мышления, сознания. Прежде всего, к нематериальным моделям относят языковые конструкции. На естественном языке можно говорить обо всем, он является универсальным средством построения любых нематериальных моделей. Если при их построении не хватает имеющихся языковых средств, то появляются специализированные языки. Вершиной конкретности и однозначности считают модели, построенные с помощью языка математики.

Методологическая специфика системного подхода определяется тем, что он ориентирован на раскрытие целостности объекта и механизмов, которые эту целостность обеспечивают; на выявление многочисленных типов связей в сложном объекте и сведение их в единую теоретическую картину; на представление сложного объекта в виде иерархической системы взаимосвязанных моделей (очень часто языком графики), что дает возможность формализовать свойства объекта в целом, его структуру и динамику.

Под иерархией системы понимают расположение ее подсистем или элементов в определенном порядке от высшего к низшему. Иерархичность системы характеризуется такими показателями: количеством уровней иерархии управления системой; многообразием компонентов и связей; сложностью поведения и неаддитивностью свойств; сложностью описания и управления системой; количеством параметров и необходимым объемом информации для управления системой. Иерархичность системы также заключается в том, что систему можно рассматривать как элемент системы высшего порядка (надсистемы), а ее элементы – как системы.

2.5.2. Системный анализ производства водки

Применение методологии системного анализа к производству водки продиктовано необходимостью дальнейшего углубления научных исследований в области производства водочной продукции, повышение эффективности и оптимизации технологических процессов.

Нашей задачей на данном этапе является представление сложного объекта (производства водки) в виде системы взаимосвязанных моделей, что дает возможность формализовать свойства объекта в целом, его структуру и динамику.

Исходя из основных положений и понятий системного анализа, система – это выделенная совокупность взаимодействующих между собой элементов, которая образует некоторую целостность, обладает определенными интегральными свойствами, что позволяет ей выполнять во внешней среде определенную функцию. Поэтому представим производство водки на современных отечественных предприятиях как систему.

В системных исследованиях приходится раскладывать объект на ограниченное количество частей, учитывая связи между частями, которые характеризуют их взаимодействие.

Именно с этого начинается интерпретация исследуемого объекта как сложной системы, а его частей – как подсистем. Подсистемой называют совокупность элементов, которые объединены единым процессом функционирования и при взаимодействии реализуют определенную операцию, которая необходимая для достижения поставленной перед системой в целом цели.

Если некоторые подсистемы оказываются все еще весьма сложными, то каждую из них можно разделить (с сохранением связей) на определенное число более мелких подсистем. Процедуру деления подсистем можно продолжать до получения таких подсистем, которые в условиях данной задачи будут признаны довольно простыми и удобными для непосредственного изучения.

Чаще всего под структурой системы понимают совокупность внутренних постоянных и важных связей между элементами, которая определяет основные свойства системы. При этом делается акцент на том, что структуру образуют наиболее важные и наиболее постоянные отношения между объектами. Эти отношения формируют именно те системные свойства, которые задают закон существования и функционирования системы, обеспечивают сохранение ее основных

свойств при разнообразных внешних и внутренних изменениях [430].

На рисунке 2.15 приведена структурная модель системы производства водки.

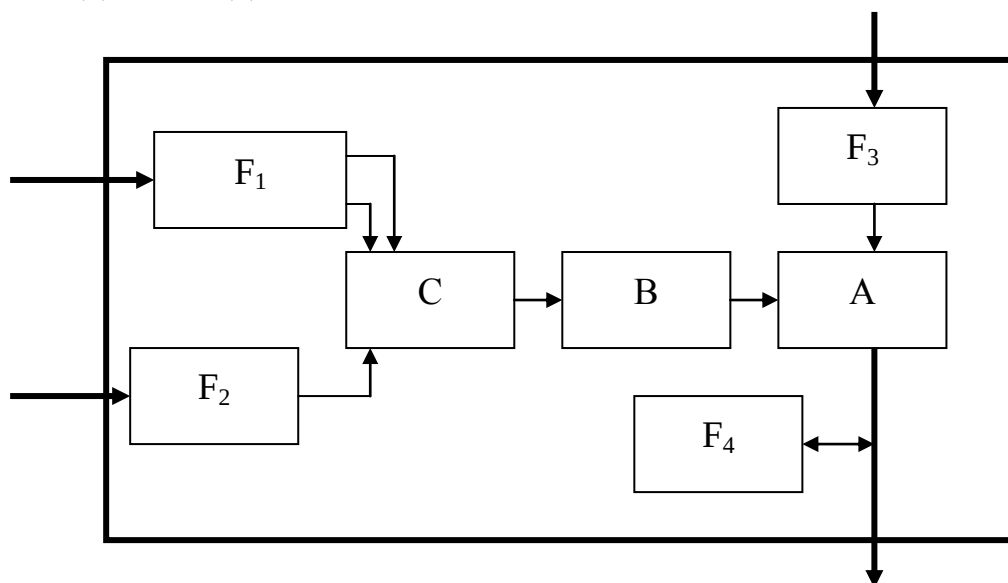


Рисунок 2.15 - Структурная модель производства водки

Как видно, система имеет границы и связи с окружающей средой – три входа и один выход. Вход системы – это действие на нее внешней среды. Выход системы – результат функционирования системы для достижения определенной цели.

Сложную систему, как правило, невозможно «охватить» полностью и детально описать, что на практике не всегда и необходимо. Основная проблема при описании систем состоит в том, что приходится находить компромисс между простотой описания и необходимостью учета многочисленных факторов и характеристик сложной системы. Как правило, эта проблема решается посредством иерархического описания системы, т.е. система описывается не одной моделью, а несколькими или семейством моделей, каждая из которых описывает поведение системы с точки зрения разных уровней абстрагирования.

С учетом последнего, внутри системы выделено семь подсистем, которые имеют технологические связи между собой в виде материальных потоков. Нами использована предложенная ранее классификация выделенных подсистем, суть которой состоит в выделении подсистем, выход которых должен отвечать заданным технологическим показателям материального потока [339].

Так, как выход подсистемы А – подсистемы (результат её функционирования) должен отвечать требованиям стандарта (или другой нормативной документации), согласно которой он направляется потребителю. Подсистема В – подсистема, выход

которой должен отвечать заданным показателям качества, специфическим для данного изделия, в частности для водке, как пищевого продукта. Подсистема С – выход которой удовлетворяет требованиям следующих технологических процессов (требованиям процесса приготовления водки). Подсистема F обозначена нами как такая, выход которой удовлетворяет требованиям поставленной цели ее функционирования.

Таким образом, система производства водки имеет такие подсистемы: F_1 – подготовка воды к использованию в производстве водки; F_2 – подготовка спирта к использованию в производстве водки; F_3 – подготовка посуды для розлива водки; F_4 – хранение готовой водочной продукции; С – создание сортировки (ВСС); В – обработка сортировки; А – производство водки.

Системный анализ технологического процесса предусматривает его формализацию. В общем случае, формализация – это представление содержательной стороны явления (процесса), объекта специальными средствами. Такими средствами, которые чаще всего используют, являются графические модели.

Формализация технологического процесса начинается из представления его разными схемами. Наивысшую степень формализации технологического процесса выражает операторная схема; она обобщенно представляет его физико-химическую природу. В этой схеме, в зависимости от задач исследования, технологический объект представляют или типовым оператором, или совокупностью операторов.

В [337] к основным технологическим операторам отнесены операторы химического и биологического преобразования, межфазного обмена, смешивание без сохранения поверхности раздела, разделение. К вспомогательным технологическим операторам отнесены операторы, которые изменяют энергетическое и фазовое состояние технологических потоков: нагревание или охлаждение, сжатие или расширение, смена агрегатного (фазового) состояния вещества. Относительно пищевой промышленности введены операторы соединения с сохранением поверхности раздела, уплотнения, усреднения, растворения, формования и др. Однако этих операторов недостаточно, чтобы описать технологический процесс изготовления любой пищевой продукции. Кроме того, для обозначения ряда операций и процессов в разных областях производства иногда применяют разные термины.

Это затрудняет формализованное представление физико-

химических и энергетических явлений, которые происходят при изготовлении водочной продукции, и требуют от исследователя глубокого анализа с целью унификации и конкретизации терминологии со следующей ее формализацией в виде типичных для этого производства операторов и процессоров.

Следует отметить, что в [404] затронута семантическая логика в применении терминов «процессор» и «оператор». В этой работе «оператор» используется как совокупность «процессоров». Однако современный толковый словарь русского языка [409] дает такое определение: «процесс – 1) последовательная смена состояний в развитии чего-либо; 2) совокупность последовательных действий, направленных на достижение результата»; «операция – отдельная законченная часть технологического процесса, выполняемая на одном рабочем месте одним или несколькими рабочими». Из этого значит, что процессор должен объединять операторы, а не наоборот.

Технологический процесс производства водочной продукции – это совокупность отдельных, главным образом последовательно проведенных операций. На эффект каждой операции влияет результат действия на материальный поток как в предыдущей, так и в последующей операциях.

На рисунках 2.16–2.20 приведены операторные схемы технологического процесса выделенных подсистем производства водки на ЛВП компании «Олимп».

ЛВП используют для приготовления водки как питьевую водопроводную воду, так и, что чаще всего, воду из собственного источника естественной воды – буровой скважины, из которой ее направляют и накапливают в отстойнике.

Питьевая вода, как основа ТВ, согласно ГОСТ 2874-82 [73], должна отвечать гигиеничным, микробиологическим, токсикологическим, органолептическим и физико-химическим требованиям.

На рисунке 2.16 приведенная операторная схема подсистемы подготовки воды для производства водки. В этой подсистеме выделено три внутренних подсистемы – процессоры – питьевой, смягченной и деминерализованной воды.

Для очистки природной воды используют соответствующие блоки – операторы: фильтр для удаления трехвалентного железа, которое образуется из двухвалентного железа под действием кислорода воздуха, многослойный фильтр из пористых материалов

для удаления механических примесей; фильтр для удаления коллоидных органических загрязнений; карбоновый фильтр, обеспечивающий снижение концентрации свободного хлора и большей части растворенных органических соединений благодаря сорбции на АУ; ультрафиолетовый стерилизатор.

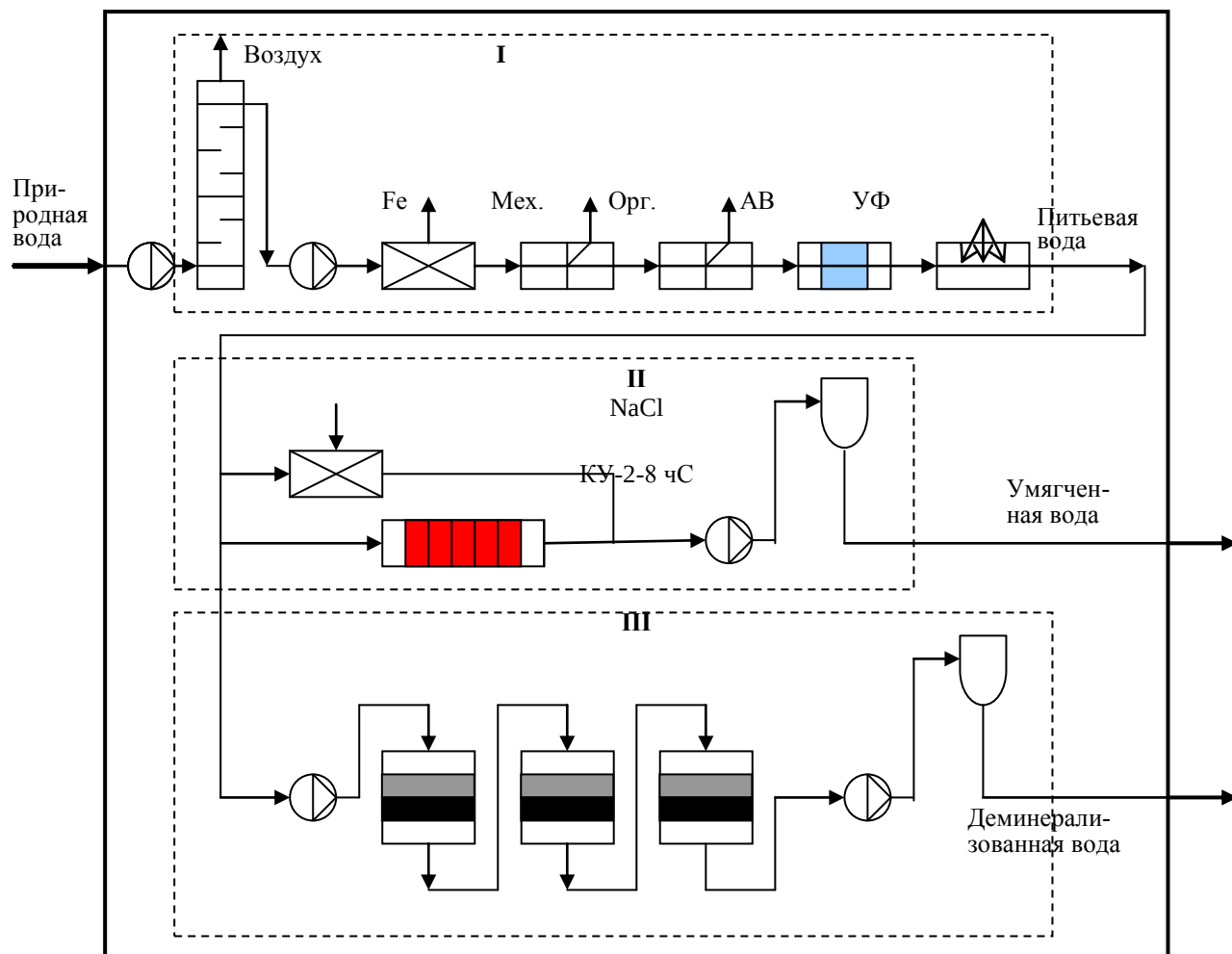


Рисунок 2.16 - Операторная схема подсистемы подготовки воды (F_1): I – процессор питьевой воды; II – процессор смягченной воды; III – процессор деминерализованной воды

По способу подготовки воды для приготовления ВСС чаще всего ее делят на два типа: умягченную и деминерализованную.

Для получения умягченной воды для снижения содержания солей жесткости (в основном Ca^{2+} и Mg^{2+}) используют метод натрий-катионирования, основанный на применении сильнокислотного катионита КУ- 2-8 чС в натриевой форме.

Для получения деминерализованной воды осуществляют неоднократное очищение воды на селективно-проницаемых жестких

мембранах методом обратного осмоса под действием внешнего давления, которое превосходит разность осмотического давления растворов с обеих сторон мембраны. В обратноосмотическом аппарате используются мембранные фильтры-элементы, которые удаляют до 99% растворенных неорганических солей, до 99,8% растворенных органических соединений и 100% микрофлоры.

Умягченная и деминерализованная вода направляется в сборные емкости.

На рисунке 2.17 приведена операторная модель технологического процесса приемки и хранения СЭР. В соответствии с ДСТУ 4221:2003 [423], СЭР для производства водки разделяется на классы. Для каждого из них установлены требования к показателям.

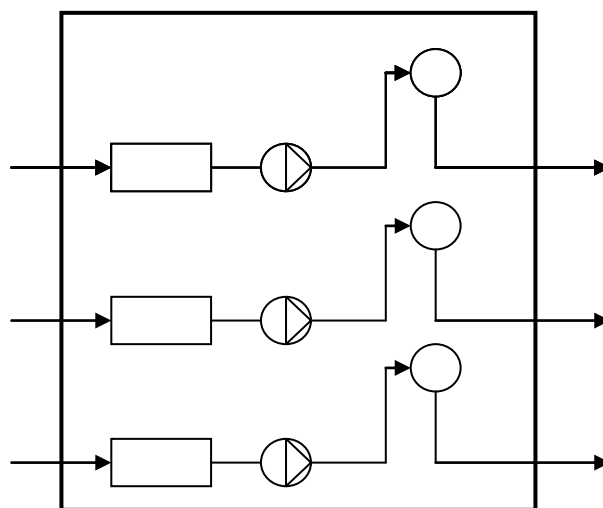


Рисунок 2.17 - Операторная схема подсистемы приемки и хранения спирта (F_2)

Физико-химические и органолептические показатели СЭР зависят от конкретных условий производства на каждом спиртозаводе, однако готовый продукт – спирт – выпускается с соблюдением требований ДСТУ 4221:2003 [423]. В реальных условиях разные партии спирта одного и того же класса одного и того же спиртозавода несколько отличаются по физико-химическим и органолептическим показателям.

Поэтому при приемке каждой партии спирта обязательно проводится его химический анализ, дегустацию и классификацию, на основании чего спирт направляется к разным сборникам для хранения. Спирт из соответствующих сборников самотеком поступает для приготовления ВСС.

Для смешивания с СЭР разного класса ТВ должна готовиться в соответствии с требованиями СОУ 15.9-37-237:2005 по

технологическому регламенту ТР У 18.5084-96 и технологической инструкцией ТИ У-18 4466-94.

При приготовлении необходимого качества сортировки, нужна такая ТВ, которая бы наилучшим образом отвечала спирту данного класса. Так, водка, которая приготовлена на умягченной воде из спирта любого класса по вкусовым показателям мягкая, однако при хранении нестабильная, а приготовленная на деминерализованной воде – на вкус жгучая, однако более стабильна при хранении.

Поскольку требования к ТВ не могут учитывать условия конкретного производства, производитель водки должен решать одну из важных проблем – обеспечить соответствие свойств воды свойствам спирта. В зависимости от класса использованного спирта, ЛВП применяют разные соотношения между умягченной и деминерализованной водой.

С учетом вышеизложенного, на рисунке 2.18 приведенная операторная схема процесса приготовления сортировки.

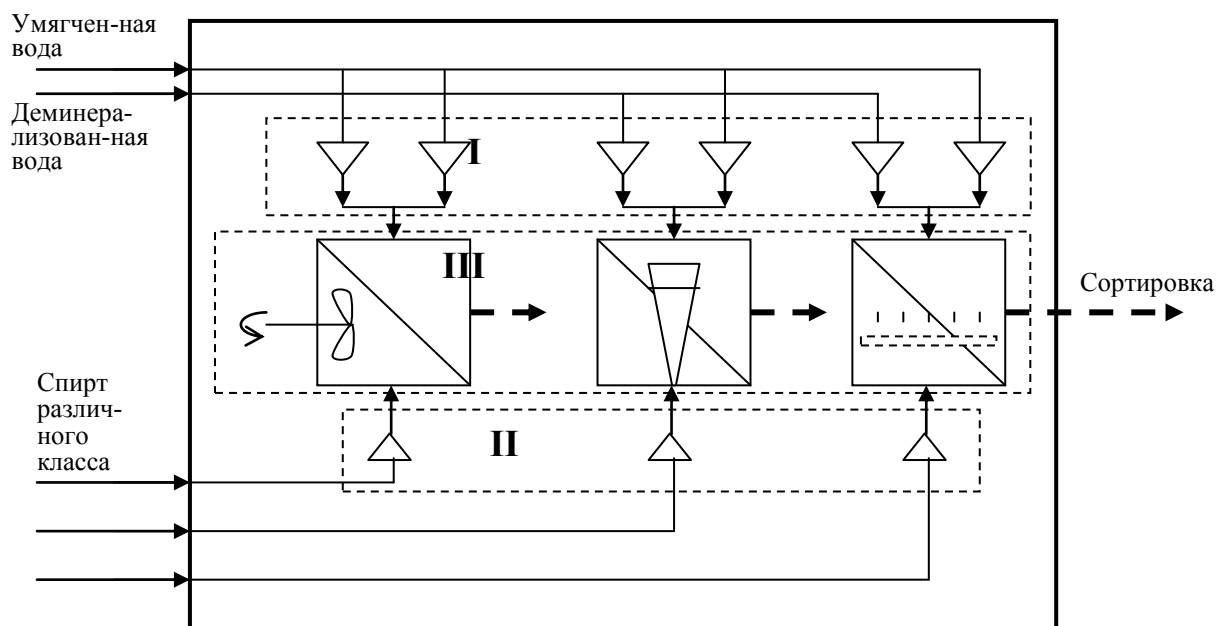


Рисунок 2.18 - Операторная схема подсистемы образования сортировки (С): I – процессор дозирования воды; II – процессор дозирования спирта; III – процессор образования ВСС

Микроэлементный состав входящей воды, которая используется в производстве, зависит прежде всего от воды, которая поступает из естественных источников (в том числе и водопроводной), а также от климатических условий и поры года.

По современной технологии при периодическом способе приготовления ВСС для лучшего перемешивания, СЭР смешивают с подготовленной водой в определенной последовательности: сначала в сортировочный чан подается рассчитанное количество спирта, а потом добавляется вода.

С целью получения однородных смесей и интенсификации тепло- и массообмена при смешивании используется принудительное перемешивание с помощью механических мешалок (чаще всего высокоскоростных пропеллерных), пропускания сжатого воздуха (барботажный метод); непрерывным способом – с помощью эжектора, дополненного турбулизатором, внутри которого размещена перфорированная труба (способ Полтавского ЛВЗ).

Готовую сортировку перекачивают насосом в напорную емкость.

Для улучшения органолептических свойств водки сортировку обрабатывают АУ. Уголь адсорбирует примеси и одновременно катализирует окислительные процессы, которые благоприятно влияют на качество водки. Обработку сортировки осуществляют в динамических условиях в фильтрационной батарее, которая состоит из песочных форфильтров, угольных колонок (одной или двух), соединенных последовательно или параллельно, и песочных фильтров.

На форфильтрах отделяются механические примеси, содержащиеся в сортировке. Фильтрация водки после угольных колонок через песочные фильтры обеспечивает удержание мелкодисперсных частиц угля, которые образуются вследствие его истирания в процессе эксплуатации, и обеспечивает прозрачность водки.

Фильтрацию через песочные фильтры проводят в направлении сверху вниз. Сортировка из форфильтра медленно поступает в колонку, проходя снизу вверх через слой АУ, а потом направляется на песочные фильтры таким же образом, как и на форфильтры – сверху вниз. Первые мутные порции фильтрата после форфильтра и песочного фильтра, а также сортировку пониженной крепости после угольной колонки направляют в сортировочное отделение для переработки (исправимый брак).

Водка после угольно-фильтрационной батареи поступает в сборник готовой продукции (доводные чаны), в которые добавляют ингредиенты, предусмотренные рецептурой, и, в случае необходимости, крепость водки доводят до стандартной, добавляя

спирт или воду, перемешивают и проверяют на прочность. Готовую стандартную продукцию направляют на разлив.

Изложенная технология производства водки приведена на рисунке 2.19.

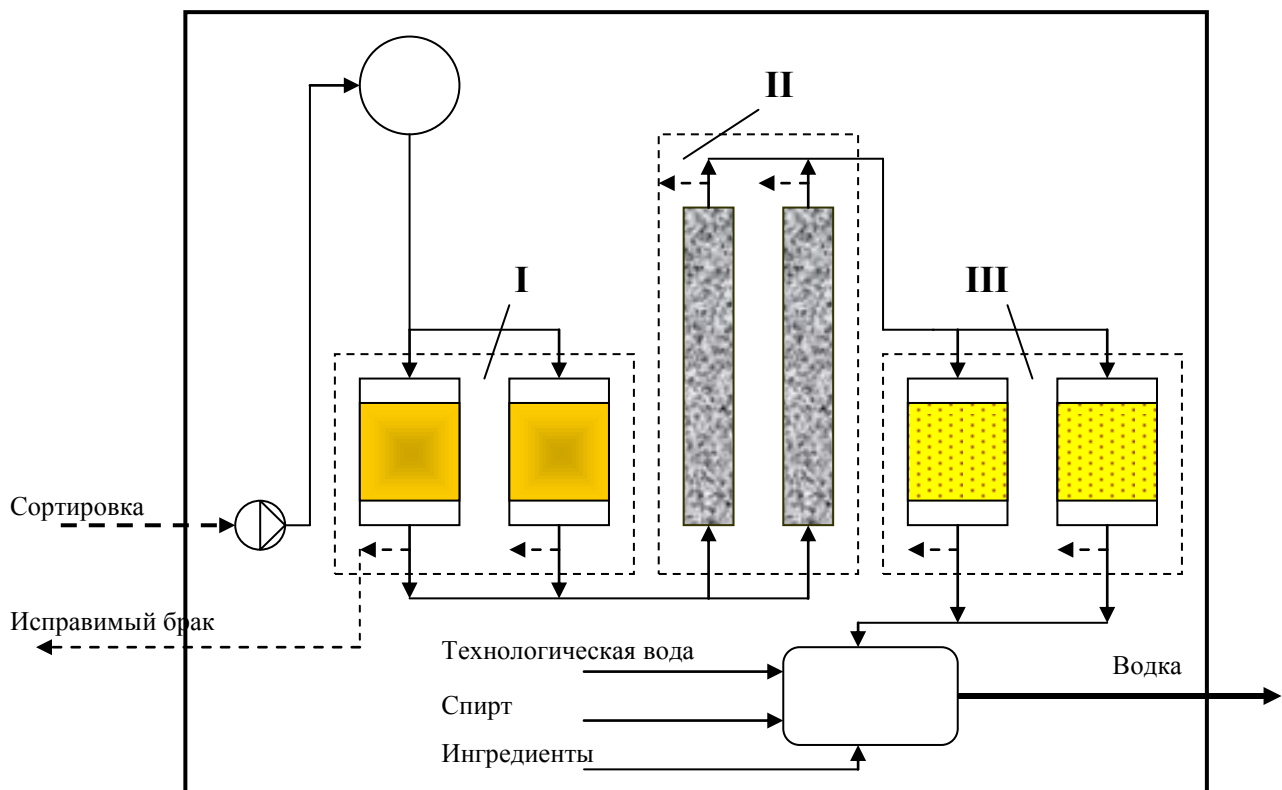


Рисунок 2.19 - Операторная схема подсистемы обработки сортировки (В): I – процессор фильтрации сортировки; II – процессор обработки сортировки АУ; III – процессор фильтрации обработанной АВ сортировки

На рисунке 2.20 приведена операторная схема подсистемы А, предназначенной для создания готовой водочной продукции, которая поступает на рынок для продажи потребителю.

Функционирование этой подсистемы испытывает потребность в функционировании двух вспомогательных подсистем – подсистемы подготовки бутылок (F_3), которая состоит из процессора образования моечного раствора (I) и процессора их мытья с дальнейшей инспекцией вымытых бутылок, и подсистемы (F_4) установки бутылок с водкой в ящики, складирование и хранение запаса готовой продукции после прохождения счетчика бутылок (1).

Подсистема А – это автоматическая линия, которая состоит из разливного автомата (1), укупорочного автомата (2), бракеражного

автомата (3), который обеспечивает инспекцию качества укупорки бутылок с водкой, после чего автоматом (4) наносятся на бутылки этикетки и акцизные марки и снова продукция проходит инспекцию (5). Готовый товар потом поступает на склад готовой продукции и затем на продажу.

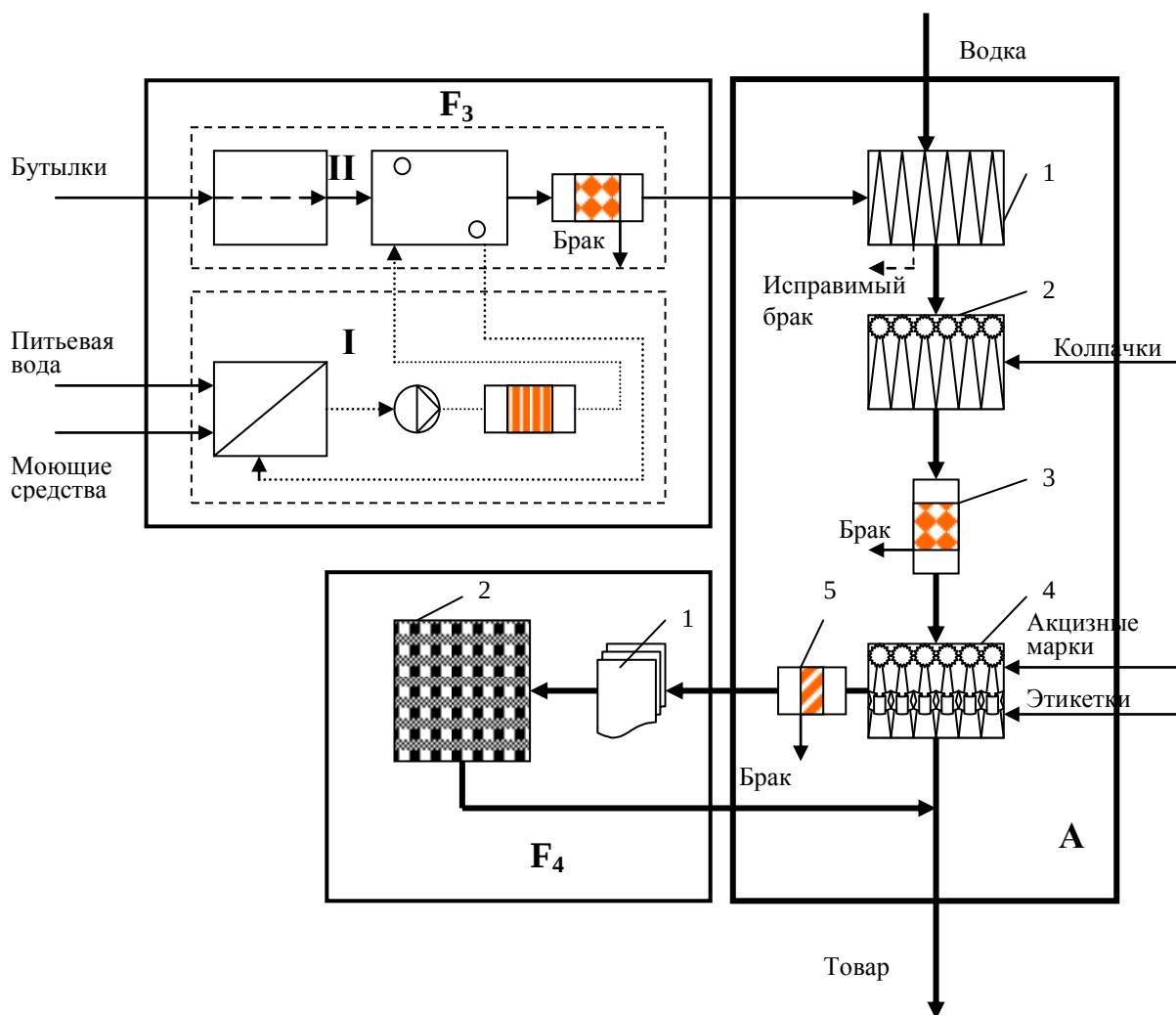


Рисунок 2.20 - Операторная схема технологического процесса изготовления водочной продукции до реализации потребителю на рынке

Необходимо подчеркнуть, что операторная модель разрабатывается для проведения системного анализа процесса, а не с целью дублирования технологической схемы. Поэтому в зависимости от цели системного исследования, в операторных моделях одни участки технологической системы могут быть представленные в более детализированном виде, другие – в обобщенном (менее детализированном) виде. Более детально представляется тот участок технологического процесса, который порождает проблему (где

возникла проблема, на решение которой будет направлено системное исследование технологического процесса).

В заключение необходимо отметить, что структурная схема технологического процесса как взаимозависимая совокупность технологических операторов является исходной моделью для последующего системного его анализа – формулирования проблем и поиска способов их решения.

Таким образом, решение общей проблемы отечественных производителей водки, которая была сформулирована ранее, – повышение и стабилизация качества водки – состоит в решении совокупности частных проблем (подпроблем) – обеспечение необходимых качественных показателей материальных (технологических) потоков, входящих в каждую из выделенных подсистем и выходящих из них, с учетом конкретных условий, зависящих от источников воды и спирта и применяемой технологии на данном производстве.

РАЗДЕЛ 3

КАЧЕСТВЕННАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Производство алкогольной продукции в Украине имеет многовековую историю. Требования к качественным показателям и условиям проведения технологического процесса её производства в настоящее время достаточно регламентированы.

В соответствии с ДСТУ 3297:95, водка – алкогольный напиток крепостью от 37,5 об.% до 56 об.%, полученный при смешивании СЭР с водой, подготовленной в соответствии с СОУ 15.9-37-237:2005, и обработанный АУ, с внесением нелетучих ингредиентов или без них [72, 113, 205, 250, 423, 477, 481].

Современная технология производства водки предполагает следующие этапы: приемка СЭР, подготовка ТВ, приготовление ВСС, фильтрование ВСС на песочном фильтре, обработка ВСС АУ, вторичное фильтрование на песочном фильтре, внесение ингредиентов, доведение водки до нормативных показателей по крепости, розлив.

Свойства основных составляющих водки – ТВ, СЭР, ВСС характеризуют качество конечного продукта. В отечественной и зарубежной литературе большая часть публикаций посвящена качественным характеристикам питьевой и ТВ, а также процессам обработки ВСС АУ.

3.1. Характеристика качества воды, используемой в процессе производства водки

3.1.1. Химическое строение воды

Вода, или оксид водорода H_2O , имеет молекулярную массу 18,016. На водород приходится 11,19% массы молекулы, на кислород – 88,81% [180].

Молекула воды имеет структуру равнобедренного треугольника. Вершину этого треугольника занимает кислород, а два атома водорода лежат в его основании (рисунок 3.1) [17, 155, 180].

Длина связи ОН и угол 2α для молекул H_2O представлены в таблице 3.1.

Вода содержит три различных изотопа водорода и три

кислорода, поэтому существует девять устойчивых видов воды с общей формулой H_2O . Изотопный состав воды зависит от ее происхождения, возраста и т.п. Чистая вода обладает способностью к диссоциации, и в ней всегда самопроизвольно образуются ионы гидроксила (OH^-) и гидроксония (H_3O^+) [200].

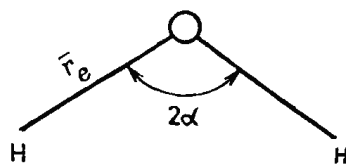


Рисунок 3.1 - Геометрия молекулы H_2O

Таблица 3.1 – Размер молекулы H_2O [155]

Молекула	H_2O
Длина связи $\cdot 10^8$ см ($< r_e >$)	$0,9572 \pm 3,10^{-4}$
Угол молекулы 2α	$104,523^\circ \pm 0,005^\circ$

В последнее время некоторое распространение получила идея [399] о существовании в воде двух разновидностей молекул, одна из которых образует льдоподобный тетраэдрический каркас, а другая заполняет полости каркаса [181].

Данная теория получила развитие, например в работе [429] – о формировании так называемого иерархически организованного кристалла, в котором изменение положения одного структурного элемента под действием любого внешнего фактора или изменения ориентации окружающих элементов под влиянием добавляемых веществ, приводит к изменению информационной системы воды. Высказывается мнение о существовании так называемой памяти воды. Эти теории не имеют надёжных экспериментальных доказательств.

3.1.2. Свойства воды

Одним из уникальных свойств воды является ее способность при обычных температурах и давлении находиться в трех агрегатных состояниях: твердом (лед), жидком и газообразном (пар) [180].

Рассмотрим основные свойства воды [498]:

- физические (температура, запах, вкус, мутность, цветность, электропроводимость, содержание взвешенных частиц и др.);
- химические (рН, жесткость, щелочность, окисляемость, сухой остаток, содержание газов, наличие азотсодержащих соединений, хлоридов, сульфатов, железа, марганца, кальция, магния, некоторых ядовитых и радиоактивных веществ и др.);

- биологические (гидробионты);
- бактериологические (общее количество бактерий, коли-индекс и др.).

Физические свойства воды. По сравнению с другими химическими соединениями вода обнаруживает необычные отклонения по ряду физических свойств – плотности, удельной теплоемкости и др. Эти аномалии воды в значительной степени связаны с ассоциацией ее молекул [180]. В таблице 3.2 приведены основные физические характеристики питьевой воды, при $p = 0,1$ МПа.

Таблица 3.2 – Основные физические характеристики воды [180]

Показатель	Размерность	Значение
Температура замерзания, плавления	°C	0
Температура кипения	°C	100
Плотность при $t=0^{\circ}\text{C}$	г/см ³	0,99984
Плотность при $t=3,98^{\circ}\text{C}$	г/см ³	0,99984
Плотность при $t=20^{\circ}\text{C}$	г/см ³	0,99820
Удельная теплоемкость воды при $t=20^{\circ}\text{C}$	Дж/(г·К)	4,178
Вязкость при $t=0^{\circ}\text{C}$	Па·с	0,001793
Вязкость при $t=20^{\circ}\text{C}$	Па·с	0,000895
Удельная электрическая проводимость при $t=20^{\circ}\text{C}$	см/м	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Относительная диэлектрическая постоянная при $t=20^{\circ}\text{C}$		81
Поверхностное натяжение при $t=18^{\circ}\text{C}$	Н/м	$73 \cdot 10^{-3}$

Температура – показатель, который влияет на физические, химические, биохимические и биологические процессы, происходящие в воде. От температуры в значительной мере зависит кислородный режим, интенсивность окислительно-восстановительных процессов, активность микрофлоры, продуктивность систем очистки воды, вязкость а, следовательно, скорость осаждения взвешенных в воде частиц, скорость химических реакций, растворимость газов в воде. Оптимальный показатель температуры для питьевой воды – от 7 до 15°C [521].

В интервале температур от 0 до 4°C (плавление льда) происходит разрушение части водородных связей, т.е. нарушается структура льда, достигается более плотная упаковка молекул в результате размещения отдельных молекул воды в пустотах оставшихся агрегатов. В этом интервале температур фактор нарушения структуры преобладает над тепловым расширением, и плотность воды повышается, достигая максимального значения при 3,98°C. При 3,98°C оба фактора взаимно уравновешиваются [180].

Теплоёмкость воды также аномально высокая, она составляет – 4,18 Дж/(г·К). Высокая теплоемкость воды есть следствие расхода части теплоты на разрыв водородных связей [180, 521]. Вода является регулятором температуры на Земле, так как имеет свойство – медленно остывать и медленно нагреваться [180].

Плотность воды также аномально изменяется при нагревании-охлаждении. При понижении температуры от 100°C до 3,98°C вода непрерывно сокращается в объеме. Но после пересечения границы 3,98°C наступает обратное явление. Единица объема воды при 3,98°C весит больше, чем при 0°C [521].

Нагревание воды до 100°C сопровождается нормальным снижением плотности, так как преобладает действие теплового расширения [180].

Вязкость воды закономерно изменяется в зависимости от температуры: уменьшается с ее возрастанием. С повышением концентрации растворенных в воде солей вязкость увеличивается. Действие давления на вязкость воды довольно специфично: с понижением температуры при умеренном давлении вязкость воды снижается, хотя логично было бы ожидать ее повышения, а если давление увеличить значительно, то поведение воды подчиняется общему правилу [180].

Относительная диэлектрическая постоянная воды имеет очень высокую величину (таблица 3.2). Этим объясняется большая ионизирующая сила воды [180].

Поверхностное натяжение вода имеет максимальное для жидкостей [180, 521], благодаря чему обеспечивается возможность движения соков в растениях, крови в сосудах животных и человека. С повышением температуры поверхностное натяжение воды уменьшается [180].

Оптические свойства воды оцениваются по ее прозрачности, которая зависит от длины волны луча, проходящего через воду. Ультрафиолетовые лучи легко проходят через воду, поэтому растительные организмы способны развиваться в толще воды и на дне водоемов [180].

Удельная электропроводность является общим показателем чистоты воды, выражаемая в микросименсах на сантиметр (1 мкСм/см) [294]. Зависит, в основном, от степени минерализации и температуры, поэтому по её величине можно судить о степени минерализации воды [521]. Установки обратного осмоса на ЛВП оснащены кондуктометрами,

которые в потоке измеряют удельную электропроводность пермеата (очищенной воды). Это облегчает оперативный контроль качества воды.

Чистая вода имеет удельную электропроводность около 0,04 мкСм/см при 18°C. А в условиях равновесия чистой воды с двуокисью углерода, содержащейся в воздухе, удельная электропроводность воды повышается примерно до 0,75 мкСм/см [294].

ОВП – является важным показателем биологической активности воды [521]. Характеризует в жидкой среде отклонение от ионного баланса свободных электронов [429].

Изменение концентрации свободных электронов в воде, приводит к изменению её электронного заряда и соответственно ОВП [429]. Если ОВП – положительный, то это указывает на окислительную способность водного раствора, а отрицательный – на восстановительную. Тем самым, величина ОВП позволяет оценить энергетику процессов, т.е. характеризует активность ионов в окислительно-восстановительных реакциях [521].

Растворимость. Высокая диэлектрическая проницаемость обуславливает самую большую растворяющую способность воды по отношению к веществам, молекулы которых полярны. Из неорганических веществ в воде растворимы очень многие соли, кислоты и основания. Из органических веществ растворимы лишь те, в молекулах которых полярные группы составляют значительную часть – многие спирты, амины, органические кислоты, сахара и т.д. [180].

Растворимость твердых веществ в воде зависит от природы этих веществ и температуры и изменяется в широких пределах. Повышение температуры в большинстве случаев увеличивает растворимость солей [180].

При взаимном растворении жидкостей, одной из которых является вода, возможны различные случаи. Спирт и вода смешиваются друг с другом в любых соотношениях, так как оба полярны. Бензин (неполярная жидкость) в воде практически нерастворим. Наиболее общим является случай ограниченной взаимной растворимости. При нагревании взаимная растворимость для одних жидкостей возрастает, для других – уменьшается [180].

Газы (например, NH_3 , CO_2 , SO_2) хорошо растворимы в воде, как правило, в тех случаях, когда они вступают с водой в химическое взаимодействие; обычно же растворимость газов невелика. При повышении температуры растворимость газов в воде уменьшается [180].

Растворимость кислорода (таблица 3.3) в воде почти в 2 раза выше,

чем растворимость азота, вследствие чего состав растворенного в воде водоемов или очистных сооружений воздуха отличается от атмосферного [180].

Таблица 3.3 – Растворимость в воде кислорода, при атмосферном давлении [180]

Наименование показателя	Единицы измерения	Значения			
Температура воды,	°С	0	10	20	30
Концентрация O ₂	мг/л	14,62	11,33	9,17	7,63

Химические свойства воды. Жесткость воды – совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ [17, 205, 243, 498, 506] а также бария и стронция [17, 498].

Существуют следующие виды жесткости воды: общая, карбонатная, некарбонатная, устранимая, неустраиваемая [243].

Общая жесткость представляет собой сумму молярных концентраций эквивалентов ионов кальция ($\frac{1}{2}$ Ca²⁺) и магния ($\frac{1}{2}$ Mg²⁺) в воде [243]. Она складывается из карбонатной (временной) и некарбонатной (постоянной) жесткости воды [17, 24, 205, 498, 506].

В таблице 3.4 приведена классификация общей жесткости воды согласно различным источникам [41, 243, 506].

Таблица 3.4 – Классификация общей жесткости

Тип воды	Источник информации		
	[41]	[243]	[506]
Очень мягкая	-	0 – 1,5	-
Мягкая	0 – 1	1,5 – 3	0 – 2
Умеренно-жесткая	1- 4	3 – 6	2 – 10
Жесткая	4 – 9	6 – 9	> 10
Очень жесткая	> 9,0	> 9,0	-

Карбонатная (временная) жесткость вызвана присутствием гидрокарбонатных солей – Ca(HCO₃)₂ и Mg(HCO₃)₂ [17, 24, 205, 498, 506]. При нагревании она снижается за счет кристаллизации и осаждения карбонатов, а при охлаждении – увеличивается за счет повышения растворимости карбонатов [24, 41].

Некарбонатная (постоянная) вызвана наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов [17, 24, 205, 498, 506]. Некарбонатную жесткость находят по разности между общей и временной жесткостью воды [243].

Устранимая жесткость обусловлена наличием в воде карбонатных

и гидрокарбонатных ионов солей кальция и магния, удаляемых при кипячении [243].

Неустранимую жесткость определяют по разности между общей и устранимой жесткостью воды [243].

Карбонат кальция плохо растворим как в воде, так и ВСС, при этом его растворимость снижается с ростом температуры. Поскольку реакция образования карбоната кальция обратима и зависит от температуры, то временная жесткость также является функцией температуры воды. Нагревание воды снижает временную жесткость за счет кристаллизации и осаждения карбонатов, а охлаждение – увеличивает за счет повышения растворимости карбонатов. Постоянная жесткость не зависит от температуры [41].

Если допустить, что вся жесткость определяется исключительно карбонатом кальция, то ее величине $0,1 \text{ моль/м}^3$ соответствует всего лишь 2 мг/дм^3 кальция. При этом оставшиеся 548 мг/дм^3 максимально допускаемого сухого остатка будут определяться в основном соединениями щелочного характера с низкой буферностью и нестабильным рН. В такой ситуации при рН 7,5 – 8 резко возрастет вероятность формирования в водках силикатных и карбонатных осадков за счет ускоренного выщелачивания стеклопосуды [41, 259].

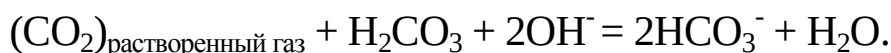
Величина жесткости является одним из основных параметров, определяющих стабильность водок при хранении [41, 207, 372]. Для производства водки используется ТВ с жесткостью менее $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$. При смешивании воды со спиртом происходит уменьшение растворимости кальциевых и магниевых солей и выпадение их в осадок [24, 28, 207, 215, 270, 482, 496].

Щелочность – показатель, характеризующий способность воды связывать кислоты, выражается количеством в 1 м^3 воды молей ОН^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- и некоторых других анионов слабых кислот, реагирующих с сильными кислотами [41, 207]. Количественно эта способность определяется буферностью, т.е. способностью сохранять неизменным рН при добавлении кислоты [41].

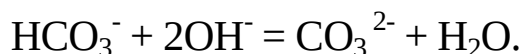
Щелочность воды связана с жесткостью, так как оба этих параметра определяются содержанием карбоната кальция, вымываемого из природных известняков. Если щелочность полностью определяется карбонатами, то временная жесткость равна щелочности. Обычно воды с высокой карбонатной жесткостью имеют и высокую щелочность. Мягкие воды, содержащие карбонаты натрия и калия, не являющиеся составной частью жесткости, имеют, как правило, низкую щелочность и

небольшую буферность, поэтому они более восприимчивы к колебаниям рН [41].

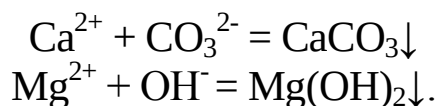
Общая щелочность воды определяется суммарной концентрацией растворенных в воде углекислоты, гидрокарбонатов, карбонатов и гидроокисей. Молекулы углекислоты, взаимодействуя с молекулами воды, образуют угольную кислоту $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$, которая может диссоциировать с образованием гидрокарбонат- и карбонат-ионов. Причем степень преобразования является функцией рН воды. При рН до 4,0 почти все карбонаты находятся в виде угольной кислоты, при рН 4,5 – в виде растворенного CO_2 и диссоциированных молекул угольной кислоты (свободная углекислота). При рН 6,35 примерно половина карбонатов представлена в виде свободной углекислоты, а вторая половина – в виде гидрокарбонатов. При рН 8,5 свободная углекислота преобразуется в гидрокарбонат, увеличивая щелочность воды [41]:



При рН 10,33 половина солей угольной кислоты представлена в виде гидрокарбонатов, а вторая половина – в виде карбонатов:



При высоких значениях рН наряду с карбонатной щелочностью формируется гидроксидная щелочность, при этом карбонат- и гидроксил-ионы вступают в реакции с ионами щелочноземельных металлов, определяющих общую жесткость воды [41]:



Щелочность и рН ТВ существенно влияют на стабильность водок при хранении [497]. В.П. Ковальчук и др. [207] считают, что при хранении водки, приготовленной на воде со щелочностью более 4 ммоль/дм³, наблюдается выщелачивание силикатов и кальция [259] из стекла бутылки, что приводит к образованию осадков на её внутренней поверхности. Это подтверждается исследованиями И.И. Бурачевского и В.И. Федоренко [41]. С возрастанием щелочности воды вкусовые качества водок на спирте «Пшеничная слеза», «Экстра», «Люкс» ухудшаются, а на спирте «ВО» и спирте высококачественном из мелассы улучшаются [207].

Окисляемость воды (перманганатная) определяется количеством кислорода, израсходованным на окисление содержащихся в ней

примесей. По этому показателю характеризуют загрязненность воды органическими примесями, которые снижают эффект очистки сортировки на угольных колонках, а также ухудшают как вкусовые качества водок, как и их стойкость [207, 360, 496, 497].

Уровень рН – величина, характеризующая концентрацию ионов водорода в растворах. Этот показатель отражает степень кислотности или щелочности среды [138], в то время как кислотность и щелочность характеризуют количественное содержание в воде веществ, способных нейтрализовывать соответственно щелочи и кислоты.

Величина рН водных растворов находится в пределах от 0 до 14, и определяется количественным соотношением в воде ионов H^+ и OH^- , образующихся при диссоциации воды и растворенных соединений. Если в воде пониженное содержание свободных ионов водорода по сравнению с ионами OH^- , то вода будет иметь щелочную реакцию ($pH > 7$), а при повышенном содержания ионов H^+ - кислую ($pH < 7$). В идеально чистой дистиллированной воде эти ионы будут уравнивать друг друга. В таких случаях вода нейтральна и $pH = 7$. Однако на воздухе и в дистиллированной воде быстро растворяется атмосферная углекислота, придавая воде слабокислый характер.

В зависимости от уровня рН воды можно условно разделить на несколько групп (таблица 3.5). Величина рН изменяет скорость протекания химических реакций, степень коррозионной агрессивности воды, токсичность загрязняющих веществ, запах, привкус и внешний вид воды.

Таблица 3.5 – Типы воды, в зависимости от уровня рН

Наименование воды	Величина рН
Сильнокислые воды	< 3
Кислые воды	3 – 5
Слабокислые воды	5 – 6,5
Нейтральные воды	6,5 – 7,5
Слабощелочные воды	7,5 – 8,5
Щелочные воды	8,5 – 9,5
Сильнощелочные воды	> 9,5

При низком уровне рН вода обладает высокой коррозионной активностью, а при высоком уровне ($pH > 11$) вода приобретает характерную мылкость, неприятный запах, способна вызывать раздражение глаз и кожи.

ТВ, очищенная с помощью мембранной технологии, имеет более низкие значения уровня рН, в сравнении с водой, обработанной

с помощью Na-катионного обмена. Соответственно сортировка, полученная на деминерализованной воде, имеет ниже значения рН, чем на умягченной воде [347], а при смешении воды со спиртом, по данным [496, 497], происходит дополнительное повышение уровня рН.

3.1.3. Примеси в воде и их влияние на качество водки

Вода всегда содержит примеси, которые придают ей привкус и запахи, иногда окраску, некоторые из них обладают токсичностью.

По молекулярному состоянию примеси в воде можно разделить на 2 группы:

- электролиты, которые присутствуют в виде ионов;
- неэлектролиты, которые присутствуют в молекулярной форме [201].

По физико-химическому состоянию и размеру примеси делятся [521]:

- крупные взвеси (частицы глины, песка, планктона, нерастворимые гидроокиси металлов и др.);
- тонкие взвеси (суспензии, эмульсии, пены, бактерии и др.);
- газы и органические соединения как биологического происхождения (гуминовые и др.), так и промышленного происхождения (фенолы и др.). Эти вещества придают воде привкус и запахи, иногда окраску. Некоторые из них токсичны;
- вещества, диссоциирующие в воде на ионы. К ним относятся соли (в том числе соли жесткости), основания и кислоты.

По химическому составу примеси подразделяются [498]:

- главные ионы, содержащиеся в наибольшем количестве (натрий Na^+ , калий K^+ , кальций Ca^{2+} , магний Mg^{2+} , сульфаты SO_4^{2-} , карбонаты CO_3^{2-} , хлориды Cl^- , гидрокарбонаты HCO_3^-);
- растворенные газы (азот N_2 , кислород O_2 , оксид углерода CO_2 , сероводород H_2S и др.);
- биогенные элементы (соединения фосфора, азота, кремния);
- микроэлементы – соединения всех остальных химических элементов;
- органические вещества.

Влияние примесей в воде на качество водки

Ионы – одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрический заряд. Положительные ионы называют катионами, отрицательные – анионами [506].

Рассмотрим влияние катионов и анионов, находящихся в воде, на качество водки.

Натрий (Na^+) в хлоридной форме – придает водкам кисло-соленый привкус [207, 208], а в гидрокарбонатной – смягчает вкус водки и уменьшает жгучесть. Высокое содержание ионов натрия в водках способствует выщелачиванию внутренней поверхности стеклянных бутылок [496, 497].

Калий (K^+) – при концентрации более 10 мг/дм^3 усиливает кисло-соленый привкус хлоридов натрия [41, 42].

Кальций (Ca^{2+}) – определяет полноту вкуса, гидрокарбонат кальция смягчает вкус водки и уменьшает ее жгучесть, карбонат кальция является основной причиной осадкообразования в водках [24, 41, 42, 260]. Соли кальция имеют отрицательную растворимость, так как с повышением температуры их растворимость уменьшается [521].

Для подтверждения этого, рассмотрим влияние на организм человека холодной питьевой воды. Употребляя холодную воду, мы нагреваем её своим организмом до температуры $36...36,6 \text{ }^\circ\text{C}$, тем самым происходит выпадение солей жесткости в осадок, что приводит к образованию песка и камней в почках, печени, поджелудочной железе, образованию их на внутренних поверхностях кровеносных и лимфатических сосудах [521].

Магний (Mg^{2+}) – в малых количествах подчеркивает полноту вкуса, однако избыток его придает водкам горьковато-вяжущий привкус [41, 42], в ВСС образует муть и выпадает в осадок [24]. Соли магния имеют отрицательную растворимость [521].

Марганец (Mn^{2+}) – отрицательно влияет на вкусовые качества водок [207] уже при концентрации $0,02 \text{ мг/дм}^3$, как и железо [41]. Большие количества его солей также могут приводить к помутнениям в водках [342].

Медь (Cu^{2+}) – придаёт водке грубый металлический привкус [208] уже при концентрации $0,02 \text{ мг/дм}^3$ [41, 42].

Железо (Fe^{3+}) – отрицательно влияет на качество водки [207] при концентрациях выше $0,02 \text{ мг/дм}^3$, придавая неприятный «чернильный» привкус и образуя видимые глазом помутнения [41, 42]. Образование таких осадков возможно даже через 3-6 месяца после розлива водки в зависимости от условий хранения [496, 497].

Алюминий (Al^{3+}) – в воде находится в виде сульфата $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ и гидратированных алюмосиликатов. Способствует образованию

кремнийсодержащих осадков [41, 42]. Его содержание не должно превышать $0,1 \text{ мг/дм}^3$ [72].

Гидрокарбонаты (HCO_3^-) – имеют высокую буферность, способны нейтрализовать кислотные ингредиенты рецептуры, при высоких концентрациях приносят грубые, горькие оттенки, которые легко заглушают остальные тона [41, 265]. По мнению В.П. Ковальчука [207], гидрокарбонаты натрия и калия маскируют жгучесть и смягчают вкус водки, затевают аромат примесей сивушного масла и альдегидов, поэтому полное освобождение от них нецелесообразно.

Карбонаты (CO_3^{2-}) – имеют сильнощелочную природу, в водной среде в интервале pH 6-9 переходят в форму гидрокарбонатов [41, 42]. Карбонат кальция плохо растворим как в воде, так и в ВСС, при этом его растворимость снижается с ростом температуры [41]. Образование карбонатов кальция и магния – распространённая причина помутнений и осадков в водках [260].

Кислород (O_2), углекислый газ (CO_2) положительно влияют на вкус воды, аммиак и сероводород (H_2S) – отрицательно [207, 506]. Избыток кислорода в воде и ВСС может приводить к ускорению нежелательных окислительных процессов, например, к окислению этилового спирта до ацетальдегида на поверхности АУ.

Кремний (Si) – в воде обычно находится в виде поликремниевой кислоты, кремниевой кислоты и ее солей. Положительно влияет на вкусовые показатели водок, однако при концентрации выше регламентной и pH более 7 в готовом продукте вызывает опалесценцию [265] и образует осадки силикатов [41, 42], например, с солями жесткости [207]. Дополнительным источником кремния в воде может служить использование в схемах водоподготовки фильтров с загрузкой природного кремня.

Нитраты (NO_3^-) – при концентрации выше 7 мг/дм^3 (по нормативной документации (НД) должно быть $< 5 \text{ мг/дм}^3$) указывает на слишком высокое биологическое или химическое загрязнение воды. Придают водкам неприятный горьковато-вяжущий привкус [41, 42].

Нитриты (NO_2^-) – являются продуктом биораспада и индикатором заражения воды колиформными бактериями. Нитриты – сильные токсины [41, 42].

Сульфаты (SO_4^{2-}) – ограничено растворимы в воде [207]. Участвуют в формировании осадков гипса [41, 42, 207, 497] в виде сульфатов кальция и магния [496]. В малых количествах придают

водке гармоничный привкус [265], при концентрации более 35-40 мг/дм³ создают устойчивую горечь во вкусе, НД этот показатель для воды ограничивается 50-80 мг/дм³.

Фосфаты (Р) – при рН менее 6,7 придают водке кислый привкус, а при рН более 7,3 – неприятный мыльный привкус [41, 42].

Хлориды (Cl⁻) – придают воде полноту вкуса, а в водках смягчают вкусовые ощущения [207], создавая мягкие тона «послевкусия» [41, 42], в повышенных количествах сообщают воде и приготовленной на ней водке горький привкус [207, 265, 482]. НД этот показатель должен иметь значения менее 60-80 мг/дм³.

Концентрации элементов, относящиеся к токсичным, не должны превышать следовых количеств [42], что подробно рассмотрено в специальной литературе [9, 226, 251, 252, 526, 592].

Микробиологическое обсеменение может стать причиной аморфных помутнений. Ухудшает все органолептические показатели водок [42].

Проводились многолетние исследования, направленные на изучение взаимосвязи физико-химических свойств и микроэлементного состава ТВ и качества водки (Ковальчук В.П. и др. 2003, Бурачевский И.И., Федоренко В.И., 2003, 2006, Поляков В.А. и др., 2006, а также Фараджева Е.Д., Караберов С.Ф., 2006). Были сделаны выводы, что исследования по влиянию на качество водки отдельных растворенных компонентов можно проводить только в сочетании с остальными микроэлементами и параметрами ТВ. Влияние растворенных веществ и микроэлементов на органолептику воды нельзя переносить на водки, приготовленные на этой воде. Стойкость водок определяется составом ТВ и химической стойкостью стеклопосуды и практически не зависит от класса используемого спирта. Регламентируемая величина жесткости, в сочетании с соответствующими ей значениями щелочности, рН, окисляемости, сухого остатка, содержанием растворенных веществ и микроэлементов, гарантирует отсутствие осадка в водках, при соответствующей химической стойкости стеклопосуды [41, 42, 207, 259, 260, 262, 481, 496, 497].

3.1.4. Требования нормативной документации к показателям качества воды

На ЛВП используется исходная вода по ГОСТ 2874-82 [73], которая подготавливается для соответствия требованиям стандарта СОУ 15.9-37-237:2005 [72] по технологическому регламенту ТРУ18.5084-96 [456] либо ТРУ18.4180-93 [457], технологической

инструкции ТПУ-18 4466-94 [455] с соблюдением санитарных норм и правил.

Питьевая вода, как основа ТВ на ЛВП, согласно ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством» [73] должна отвечать гигиеническим, микробиологическим, токсикологическим, органолептическим, физико-химическим требованиям (таблицы 3.6–3.9).

Гигиенические требования. Питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом отношении (бактериологические показатели), безвредна по химическому составу (санитарно-токсикологические показатели) и иметь благоприятные органолептические свойства (органолептические показатели) [7, 73, 180, 226, 239, 243, 411, 521].

Микробиологические требования. Бактериологические или санитарные показатели характеризуют общую бактериальную загрязненность воды, а также содержание в ней бактерий кишечной палочки [73, 243, 498]. Микробиологические показатели представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Микробиологические показатели питьевой воды по ГОСТ 2874-82 [73]

Наименование показателя	Норматив
Число микроорганизмов в 1 см ³ воды, не более	100
Число бактерий группы кишечных палочек в 1 дм ³ воды, не более	3

Общее количество микроорганизмов определяют путем посева 1 см³ воды и подсчета образующихся колоний после выращивания на питательном агаре при температуре 37 °С в течение 24 ч [243].

Количество бактерий группы кишечных палочек определяют методом концентрирования бактерий из определенного объема воды на мембранном фильтре, культивирования их на питательной среде при температуре 37 °С в течение 18 – 24 ч [243].

Микробиологическое обсеменение может стать причиной аморфных помутнений вследствие денатурирования протеина клеток микрофлоры в спиртосодержащей среде. Непредсказуемо ухудшает все органолептические показатели водок [41].

Токсикологические требования. Токсические эффекты химических загрязнителей воды включают такие вредные и опасные последствия от их воздействия, как раковые заболевания, мутагенез

клеток, ущерб различным органам, в том числе кроветворным и репродуктивным, а также иммунной системе [226, 592].

Концентрация химических веществ не должны превышать нормативов, указанных в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Токсикологические показатели питьевой воды, согласно ГОСТ 2874-82 [73]

Наименование химического вещества	Значение показателя, не более
Алюминий остаточный (Al), мг/дм ³	0,5
Бериллий (Be), мг/дм ³	0,0002
Молибден (Mo), мг/дм ³	0,25
Мышьяк (As), мг/дм ³	0,05
Нитраты (NO ₃), мг/дм ³	45,0
Полиакриламид остаточный, мг/дм ³	2,0
Свинец (Pb), мг/дм ³	0,03
Селен (Se), мг/дм ³	0,01
Стронций (Sr), мг/дм ³	7,0
Фтор (F), мг/дм ³ , для климатических районов:	
I и II	1,5
III	1,2
IV	0,7

Если в воде одновременно присутствуют вещества, нормируемые по органолептическим или санитарно-токсикологическим показателям, суммарная концентрация их, выраженная в долях от предельно допустимой концентрации (ПДК) каждого вещества, не должна превышать единицы [226]:

$$C_1 / \text{ПДК}_1 + C_2 / \text{ПДК}_2 + \dots C_n / \text{ПДК}_n \leq 1, \quad (3.1)$$

где $C_1, C_2 \dots C_n$ – обнаруженные концентрации, мг/дм³.

В природных водах тяжелые металлы существуют в трех формах: ионной (токсичной), адсорбированной на взвешах (которые, в конечном счете, осаждаются в донные отложения и сорбируются илами) и закомплексованной (нетоксичной), образующейся при взаимодействии металлов с органическим веществом воды, донных отложений, экскретами и метаболитами гидробионтов, органикой сточных вод [9, 251, 252].

Органолептические требования. Органолептические свойства воды должны соответствовать требованиям, указанным в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Органолептические показатели питьевой воды, согласно ГОСТ 2874-82 [73]

Наименование показателя	Значение, не более
Запах при 20°С и при нагревании до 60°С, баллы	2
Вкус и привкус при 20°С, баллы	2
Цветность, градусы	20
Мутность по стандартной шкале, мг/дм ³	1,5

Цветность определяется наличием в воде соединений гуминовых, галловых и фульвокислот, углеводородных соединений, образующихся в результате распада растений и микроорганизмов [41, 521]. Определяют цветность путем сравнения проб исследуемой воды, профильтрованной через мембранный фильтр, со стандартными растворами, имитирующими цвет природной воды [243].

Мутность воды определяют фотометрическим методом, сравнивая испытуемую воду со стандартными суспензиями из каолина или трепела [243]. Мутность воды обусловлена присутствием нерастворимых и коллоидных веществ неорганического (глина, песок, гидроксид железа) и органического (микроорганизмы, планктон, нефтепродукты) происхождения [521].

Привкус и запах определяются органолептически [243]. Характеризуются как естественными причинами (соединения гуминовых и фульвокислот, наличие гидроокисей железа и марганца, растворенного сероводорода), так и антропогенными причинами (наличие растворенных нефтепродуктов, хлорсодержащей органики и других промышленных загрязнений) [41, 521].

В зависимости от растворенных в воде солей она может приобретать соленый, горький, сладкий и кислый вкус, а также различные привкусы. Порог вкусового восприятия солевых добавок в воде характеризуется следующими концентрациями [498]: хлоридов: NaCl – 165, CaCl₂ – 470, MgCl₂ – 135, MnCl₂ – 1,8, FeCl₂ – 0,35 мг/дм³; сульфатов: MgSO₄ – 250, CaSO₄ – 70, MnSO₄ – 15,7, FeSO₄ – 1,6 мг/дм³; гидрокарбонатов: NaHCO₃ – 450 мг/дм³.

Физико-химические требования. Концентрации химических веществ, влияющих на органолептические свойства воды, не должны превышать нормативов, указанных в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Физико-химические показатели питьевой воды, согласно ГОСТ 2874-82 [73]

Наименование показателей	Единицы измерения	Значение показателя, не более
Водородный показатель, pH		6,0-9,0
Железо (Fe)	мг/дм ³	0,3
Жесткость общая	моль/м ³	7,0
Щёлочность	моль/м ³	6,5
Марганец (Mn)	мг/дм ³	0,1
Медь (Cu ²⁺)	мг/дм ³	1,0
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	мг/дм ³	500
Сухой остаток	мг/дм ³	1000
Хлориды (Cl ⁻)	мг/дм ³	350
Цинк (Zn ²⁺)	мг/дм ³	5,0

Требования СОУ 15.9-37-237:2005 [72] к основным показателям ТВ для ЛВП приведены в таблицах 3.10–3.13.

Таблица 3.10 – Микробиологические показатели качества подготовленной воды для производства слабоалкогольных напитков согласно СОУ 15.9-37-237:2005 [72]

Наименование показателя, единицы измерения	Значение показателя	Метод контроля
Количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов, КОЕ/см ³	не более 100	ГОСТ 10444.15-94 [374]
Бактерии группы кишечных палочек (колиформы), КОЕ /дм ³	не более 3	ГОСТ 18963-73 [75]
Патогенные микроорганизмы, в т.ч. бактерии рода Сальмонелла, в 25 см ³	не допускается	Согласно [333]

Токсикологические требования. Токсикологические показатели качества подготовленной воды характеризуют безвредность ее химического состава. Требования по токсикологическим показателям приведены в таблице 3.11.

Органолептические требования. По органолептическим показателям подготовленная вода должна отвечать требованиям, указанным в таблице 3.12.

Таблица 3.11 – Токсикологические показатели по СОУ 15.9-37-237:2005 [72]

Название показателя, единицы измерения	Значение показателя, не более	Метод контроля, согласно НД
МК алюминия, мг/дм ³	0,1	ГОСТ 18165-89 [76], ISO 10566 [184]
МК бериллия, мг/дм ³	0,0002	ГОСТ 18294-89 [89]
МК кадмия, мг/дм ³	0,001	ГОСТ 30178-96 [441], ГОСТ 26933-86 [442], ISO 5961:1994 [187]
МК мышьяка, мг/дм ³	0,01	ГОСТ 4152-89 [90], ГОСТ 26930 [443], ISO 11969 [189]
МК молибдена, мг/дм ³	0,07	ГОСТ 18308-72 [92]
МК меди, мг/дм ³	0,1	ГОСТ 4388-72 [91], ГОСТ 26931-86 [444], ISO 8288:1986 [188]
МК ртути, мг/дм ³	0,0005	ГОСТ 26927-86 [445], ISO 5666-1:1983 [185], ISO 5666-2:1983 [186]
МК серебра, мг/дм ³	0,025	ГОСТ 18293-72 [79]
МК свинца, мг/дм ³	0,01	ГОСТ 18293-72 [79], ISO 8288:1986 [188], ГОСТ 30178-96 [441]
МК цинка, мг/дм ³	0,01	ГОСТ 18293-72 [79], ISO 8288:1986 [188], ГОСТ 26934-86 [421]
МК фторидов, мг/дм ³	1,5	ГОСТ 4386-89 [77]

Таблица 3.12 – Органолептические показатели подготовленной воды по СОУ 15.9-37-237:2005 [72] для производства водок и водок особых

Название показателя, единица измерения	Значение показателя		Метод контроля
	из спирта класса Экстра, Люкс, Пшеничная слеза	из спирта класса Высококачественный из мелассы, ВО	
Запах при температуре 20°C и во время нагревания воды до температуры 60°C, балл	0	0	ГОСТ 3351 [78]
Вкус и привкус при температуре 20°C, балл	0	0	
Цветность, градус, не более	2	5	
Мутность, мг/дм ³ , не более	0,2	0,5	

Физико-химические требования. По физико-химическим показателям подготовленная вода должна отвечать требованиям, отмеченным в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Физико-химические показатели подготовленной воды по СОУ 15.9-37-237:2005 [72]

Название показателя, единица измерения	Значение показателя для водки из спирта, не более		Метод контроля, согласно НД
	Экстра, Люкс, Пшеничная слеза	ВО, Высококачественного из мелассы	
Жесткость общая, ммоль/дм ³	0,1	0,1	ГОСТ 4151-72 [88]
Щелочность общая, ммоль/дм ³	2,0	4,0	ISO 9963-1:1994 [190]
Щелочность свободная, ммоль/дм ³	не допускается		ISO 9963-2:1994 [191]
Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /дм ³	2,0	2,0	ГОСТ 23268.12-78 [95] ISO 8467-1993 [192]
Водородный показатель, единицы рН	от 6,0 до 8,0	от 6,0 до 8,5	ДСТУ 4077-2001 [530]
МК натрий + калий, мг/дм ³	150,0	250,0	ГОСТ 23268.6-78 [96] ГОСТ 23268.7-78 [97] ISO 9964-1:1993 [193] ISO 9964-2:1993 [194]
Сухой остаток, мг/дм ³	350	550	ГОСТ 18164-72 [80]
МК железа, мг/дм ³	0,05	0,05	ГОСТ 4011-72 [81] ГОСТ 26928-86 [375]
МК марганца, мг/дм ³	0,05	0,05	ГОСТ 4974-72 [82]
МК сульфатов, мг/дм ³	50,0	80,0	ГОСТ 4389-72 [83]
МК хлоридов, мг/дм ³	60,0	80,0	ISO 9297:1989 [196] ГОСТ 4245-72 [74]
МК силикатов, мг/дм ³	5,0	5,0	Согласно с [166]
МК ортофосфатов, мг/дм ³	0,05	0,05	ГОСТ 18309-72 [84]
МК полифосфатов, мг/дм ³	0,05	0,05	ГОСТ 18309-72 [84]
МК нитратов (по NO ₃ ⁻), мг/дм ³	5,0	5,0	ДСТУ 4078-2001 [531] ГОСТ 18826-73 [85]
МК нитритов (по NO ₂ ⁻), мг/дм ³	0,1	0,1	ГОСТ 4192-82 [86]
МК аммиака (по азоту), мг/дм ³	не допускается		ГОСТ 4192-82 [86]
МК хлора остаточного свободного, мг/дм ³	не допускается		ГОСТ 18190-72 [87]
МК сероводорода, мг/дм ³	не допускается		ISO 10530:1992 [195]

Бурачевским И.И. и др. [41, 497] были разработаны уточненные требования к качеству ТВ, (предельно допустимые нормы) для приготовления водок. Эти показатели воды приведены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Состав и соотношение параметров ТВ, влияющих на стабильность показателей водок [41, 497]

Нормируемые показатели	Для ТВ с жесткостью, моль/м ³ (максимально допустимая величина)					
	0-0,2	0,21-0,4	0,41-0,6	0,61-0,8	0,81-1,0	1,01-1,2
Щелочность, объем соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм ³ , израсходованный на титрование 100 см ³ воды, см ³	4,0	2,5	1,5	0,6	0,4	0,2
Окисляемость, мг О ₂ /дм ³	6,0	6,0	5,0	4,0	3,0	2,0
Сухой остаток, мг/дм ³	250	225	200	150	125	100
Водородный показатель, рН	7,0	7,0	7,0	6,5	6,5	6,0
МК, мг/дм ³ :						
кальция	2,7	5,0	8,0	10,6	13,3	16,0
магния	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8
железа	0,15	0,12	0,10	0,06	0,04	0,02
сульфатов	30,0	25,0	20,0	15,0	10,0	5,0
хлоридов	30,0	25,0	20,0	15,0	10,0	5,0
кремния	5,0	4,0	3,0	2,0	1,0	1,0
гидрокарбонатов	125	95	65	40	25	12
натрия + калия	100	80	60	40	20	10
марганца	0,10	0,10	0,03	0,06	0,04	0,02
алюминия	0,15	0,10	0,08	0,06	0,04	0,02
меди	0,15	0,10	0,08	0,06	0,04	0,02
фосфатов	0,10	0,10	0,08	0,06	0,04	0,02

Минимально допустимые параметры ТВ предложены Поляковым В.А., Бурачевским И.И. и др. [41, 496, 497] (таблица 3.15).

По мнению авторов [41, 497] вода, отвечающая требованиям, приведенным в таблицах 3.14–3.15, позволяет получать водки с высокими органолептическими показателями, сохраняющие стабильность при длительном хранении. Для контроля содержания катионов лития, аммония, калия, натрия, кальция и магния удобно использовать метод ионной хроматографии [263]. Этот метод полезен также для изучения состава осадков ликеро-водочной продукции и помогает установить причины нарушения стойкости водок при хранении, вызванные составом подготовленной воды.

Таблица 3.15 – Минимально допустимые параметры ТВ [496, 497]

Нормируемые показатели	Минимально допустимая величина
Жесткость, моль/м ³	0,01-0,02
Щелочность, объем соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм ³ , израсходованный на титрование 100 см ³	0-0,2
Окисляемость, мгО ₂ /дм ³	0,2-0,4
Водородный показатель, рН	5,5-5,8
МК, мг/дм ³ :	
кальция	0,12-0,25
магния	0,04-0,08
железа	0,01-0,02
сульфатов	1,5-2,0
хлоридов	1,5-2,0
кремния	0,2-0,4
гидрокарбонатов	0-1,3

3.2. Характеристика качества спирта этилового ректификованного

Пищевой СЭР получают в результате брожения углеводов различного пищевого сырья под действием ферментов. Ферменты (энзимы) – это органические катализаторы белковой природы, которые вырабатываются живыми клетками [138]. Крахмал преобразуется в сбраживаемые углеводы при участии ферментов плесневых грибов или бактерий, а самоброжение осуществляется дрожжами.

3.2.1. Химическое строение спирта

Спиртами называют производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько гидроксильных групп (ОН) [30, 138]. По числу гидроксильных групп, входящих в состав молекулы, спирты делятся на одноатомные – $C_nH_{2n+1}OH$, двухатомные – $C_nH_{2n}(OH)_2$, трехатомные – $C_nH_{2n-1}(OH)_3$ и многоатомные – $C_nH_{2n+2-m}(OH)_m$ [138].

В зависимости от величины n в пределах гомологического ряда, спирты разделяют на низшие спирты (значение n от 1 до 3 включительно) – этиловый спирт (C_2H_5OH), метиловый (CH_3OH), пропиловый (C_3H_7OH) и изопропиловый (C_3H_7OH); средние спирты

(n равно 4 или 5): бутиловые и амиловые. К бутиловым спиртам относятся бутиловый, изобутиловый, втор-бутиловый (бутанол-2); трет-бутиловый (2-метилпропанол-2) [138]. Их общая формула – C_4H_9OH . Высшие спирты (n равно или больше 6): гексиловый ($C_6H_{13}OH$), гептиловый ($C_7H_{15}OH$), октиловый ($C_8H_{17}OH$), нониловый ($C_9H_{19}OH$) и некоторые другие. Имеют ограниченную растворимость в воде.

Структурная формула этанола представлена на рисунке 3.2.

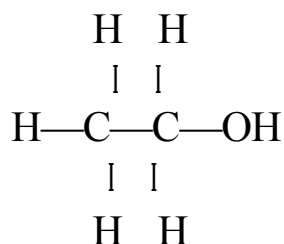


Рисунок 3.2 - Структурная формула этилового спирта [427, 534]

Этиловый спирт CH_3-CH_2-OH является гидроксильным производным предельного углеводорода этана CH_3-CH_3 . В этане только один атом водорода замещен OH -группой [24, 427, 534]. Цепь его углеродных атомов не разветвлена и, поскольку гидроксил находится при первом углеродном атоме, он называется также нормальным первичным спиртом [24, 427].

3.2.2. Свойства спирта

Этиловый спирт представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерными вкусом и запахом [139, 248, 563]. Как все низшие члены предельного гомологического ряда, он смешивается с водой в любых соотношениях, хорошо смешивается с эфиром, хлороформом, бензолом, высшими спиртами, глицерином, ацетальдегидом, бензином [24, 158, 205, 244, 272, 400, 425], поэтому является важным разбавителем и экстрагентом [272].

Безводный спирт (БС) этиловый гигроскопичен [24, 158, 205, 425, 534], поэтому при хранении в открытых сосудах наряду с испарением спирта происходит поглощение влаги из воздуха и понижение крепости.

Спирт и его крепкие производные горят бледно-голубым не коптящим пламенем, пары его в смеси с воздухом в пределах концентрации 2,8 – 13,7% взрывоопасны [205, 425, 534]. Значение ПДК для этилового спирта составляет 1900 мг/м³ [272]. При концентрации выше 70% (по объему) этиловый спирт прижигает

кожу и слизистые оболочки [158].

Влияние спирта на микроорганизмы. Низкие концентрации спирта (5-20%) вызывают консервирующее действие тем, что снижают активность воды в пищевом продукте [272, 400].

При добавлении этилового спирта в воду происходит денатурация протоплазмальных белков у микроорганизмов [30, 272]. Тем не менее, бактерии обычно более восприимчивы к нему, чем дрожжи, и часто угнетаются даже при концентрации спирта ниже 10%. Только бактерии вида *Streptococcus faecalis* и некоторые молочнокислые бактерии переносят более высокую концентрацию. Некоторые дрожжи переносят до 20% спирта [272]. При концентрации этанола 50% быстро инактивируются все вегетирующие микроорганизмы, а также грибные споры [272], однако споры бактерий при этом не повреждаются [30, 272]. Причем, пары спиртов характеризуются более высокой антимикробной активностью чем их растворы [30]. Более высокими бактерицидными свойствами обладает 70%-й этиловый спирт. Абсолютный этиловый спирт менее эффективен, потому что в отсутствие воды протеины спиртами денатурируются значительно труднее [30].

Физические свойства СЭР и его зависимость от температуры и давления представлены в таблице 3.16.

Следует отметить, что коэффициент объемного расширения (сжатия) у спирта примерно в пять раз больше по сравнению с водой [24], при любой температуре давление паров спирта выше давления паров воды, причем при низких температурах это различие больше, чем при высоких температурах [427]. Удельная теплоемкость этилового БС довольно сильно меняется с изменением температуры [427].

Химически чистый этиловый спирт имеет нейтральную реакцию; спирт, вырабатываемый пищевой промышленностью, содержит малые количества растворенных органических кислот [205] и углекислоты.

3.2.3. Связь показателей качества спирта с качеством водки

До настоящего времени нет полных и достоверных данных по составу примесей СЭР [322], по одним источникам [301, 302, 331] находится более 170 соединений, по другим – более 200 [108, 510] и даже более 240 соединений [324]. Но их содержание не превышает 0,5 – 0,6 % общего количества этилового спирта [289]. Исследования

[108, 357, 510] показывают, что удаление даже одного из них может значительно изменить органолептические показатели качества водки.

Таблица 3.16 – Основные физические характеристики этилового спирта

Наименование показателя	Значение	Литературный источник
Относительная плотность d_4^{20}	0,78927	[534]
Относительная плотность d_{20}^{20}	0,79067 0,78900	[534], [24, 158, 205, 244, 425]
Температура кипения (при 101,08 кПа), °С	78,4 78,3	[534] [24, 158, 205, 244, 425]
Температура плавления (замерзания), °С	-114,6 -117,0	[534] [24, 158, 205, 244, 425]
Температура вспышки, °С	13,0	[534, 158]
Температура самовоспламенения, °С	404,0	[534, 158]
Удельная теплоемкость при 20°С, кДж/(кг·К)	2,42	[534]
Теплота сгорания, кДж/кг	26 645	[534]
Теплота испарения при 20° С, кДж/кг	910	[534]
Теплота плавления, кДж/моль	4,94	[534]
Диэлектрическая постоянная	25,2	[534]
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	$7,7 \cdot 10^8$	[534]
Вязкость при 0°С, МПа·с	1,73	[534]
Вязкость при 20°С, МПа·с	1,19	[534]

Как известно, качественный и количественный состав микропримесей, содержащихся в водках, зависят от качества сырья, из которого получен спирт [34], а также от технологических режимов в производстве спирта и водок [248].

Соединения в спирте и водке можно классифицировать:

- по классам химических соединений [582, 598, 611]: спирты, альдегиды, простые и сложные эфиры, азотсодержащие и серосодержащие вещества [599], кислоты, кетоны и терпены [439, 458, 579];
- по летучести [507]: главные, промежуточные, хвостовые и конечные;
- по влиянию на органолептические свойства.

Влияние примесей в спирте на качество водки. Примеси образуются на разных стадиях технологического процесса

производства спирта: в результате химических и биохимических превращений, под действием разнообразных рас дрожжей при сбраживании [20, 127, 242, 305, 412, 597]; при новообразовании некоторых летучих веществ, при перегонке бражки [20, 127, 171, 398, 597]; с водой и паром в технологическом процессе брагоректификации, а также при хранении спирта в резервуарах [289].

Часть примесей могут ухудшать качественные характеристики спирта по физико-химическим, токсикологическим, в особенности органолептическим показателям. К факторам, влияющим на органолептические показатели СЭР на стадии производства, относят [108, 458, 509, 510]: качество сырья, способ подработки, технологическую схему подготовки зерна к осахариванию, введение расы дрожжей [567], процесс сбраживания, вспомогательные материалы, санитарное состояние оборудования, нетипичные примеси. Поэтому проще и дешевле добиваться требуемого вкуса на ранних стадиях производства или оставлять некоторые примеси в спирте, чтобы завуалировать нежелательный вкус [108].

Рассмотрим влияние различных органических веществ, каждое из которых оказывает своеобразное влияние на вкусовые свойства изделия. Также необходимо охарактеризовать примеси по их токсичности, так как некоторые из них, являясь сильными ядами, существенно изменяют органолептические показатели.

Альдегиды – органические соединения, в молекулах которых содержится функциональная карбонильная группа СОН . Их можно рассматривать как продукты окисления спиртов. Альдегиды относятся к ядовитым веществам, раздражающим слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, вредно влияющим на нервную систему [138, 596]. Альдегиды – легкорастворимые в воде вещества [289], в зависимости от количества атомов углерода имеют различный запах [138]: от 1 до 6 – неприятный, а с большим, чем 6, – приятный цветочный запах.

Акролеин (пропеналь) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ – бесцветная жидкость с очень неприятным удушливым запахом, негативно влияют на вкус и запах спирта [289, 407]. Присутствие его в спирте в количестве 0,0005% делает его нестандартным по пробе с серной кислотой [360, 510].

Кротоновый альдегид (2-бутеналь) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ [138] негативно влияет на органолептические свойства спирта, [289, 304, 407], обладает жгучим вкусом и резким запахом [481]. Присутствие в количестве 0,0005% делает спирт нестандартным по пробе с серной кислотой [360,

510]. Установлено, что кротоновый альдегид ухудшает качество СЭР по таким физико-химическим показателям, как «МК альдегидов», «МК сивушного масла по П-ДМАБА», «проба на окисляемость» [261].

Энантовый альдегид – способствует появлению приятного аромата [360].

Пропионовый (пропаналь) C_3H_6O , масляный (бутаналь) C_4H_8O , муравьиный, валерьяновый альдегиды придают спирту резкий привкус и горечь [360].

Уксусный альдегид (ацетальдегид, этаналь) C_2H_4O – бесцветная жидкость с удушливым запахом, придаёт спирту резкий привкус и горечь, при разбавлении водой приобретает приятный фруктовый запах [138, 360, 481]. Сведения об острой токсичности ацетальдегида у человека отсутствуют. Если принять, что разовая смертельная доза 96 %-ного этилового спирта составляет 400 мл, то, дозы ацетальдегида не превышают 0,00001 и 0,0004 ЛД₅₀ соответственно [331].

Диацетил (диметилглиоксаль, 2,3-бутандион) $C_4H_6O_2$ – желто-зелёная жидкость с запахом топлёного масла [505, 596], отрицательно влияет на органолептические свойства [289, 334, 505, 596]. В количестве 6 мг/дм³ придает жгучий вкус и запах [360].

Фурфурол (фурфураль, 2-фуранкарбальдегид) $C_5H_4O_2$ – быстро темнеющая на воздухе жидкость с запахом ржаного хлеба [138, 158, 596], относится к ядам – токсичнее этанола более чем в 80 раз.

Ацетали – продукты взаимодействия альдегида со спиртом [281, 304], играют существенную роль в формировании вкуса и аромата спирта, могут как смягчать, так и ухудшать вкус и аромат спиртных напитков. Ацетали, как и альдегиды остаются во всех продуктах ректификации [281].

Эфиры. Характеризуются фруктовым ароматом [43, 360, 510], в малых количествах положительно влияют на дегустационную оценку, «маскируя» отрицательное влияние альдегидов и сивушных масел [43, 481]. По влиянию на органолептическую оценку ВСС эфиры делят на три группы [481]:

- улучшающие запах и вкус;
- влияющие на органолептические показатели нейтрально (при этом смягчается резкость аромата как самого СЭР, так и других примесей);
- ухудшающие органолептические показатели.

Метилацетат, метилпропионат и этилацетат придают спирту сладость, а его аромату – фруктовые оттенки, при этом запах спирта

улучшается при концентрации эфиров до 10 мг/дм^3 . Пропилизобутират и изобутилбутират при концентрациях до 5 мг/дм^3 сообщают спирту своеобразные оттенки: первый – вишнево-винный, а второй – молочно-кислый. Этилизобутират – при концентрации $30\text{-}90 \text{ мг/дм}^3$ имеет запах прогорклого масла, при 15 мг/дм^3 – в аромате «слышен» оттенок квашеных яблок, при 5 мг/дм^3 – приятный винный запах. Этиллактат – улучшает вкус спирта и в концентрациях до 2 мг/дм^3 придает спирту слабый фруктовый оттенок. Пропилпропионат – при концентрации до $2,5 \text{ мг/дм}^3$ придает спирту фруктовый аромат, в больших концентрациях – резкий запах фруктовой эссенции, затем прогорклого масла, а при содержании 30 мг/дм^3 и более – гнилостный запах. Пропилацетат и этилпропионат в малых концентрациях придают оттенок прогорклости и затхлости [481].

Изобутилацетат и этилбутират обнаруживаются в водках при концентрации в БС $0,3 \text{ мг/дм}^3$ и выше и придают горечь во вкусе и фруктовый тон в аромате [36]. Изобутилацетат имеет резкий бергамотный, а этилбутират – ананасный аромат [48, 481].

Изобутилпропионат и бутилпропионат – имеют запахи лежалой зелени, прелого зерна. Изобутираты изобутилового и изоамилового спирта «слышны» в спирте цветочными оттенками. Этилизовалериат придает характерные оттенки валерианы – приятные, но не свойственные спирту [481].

Диэтиловый эфир ощущается даже в малых количествах, имеет острый запах, придает спирту горечь [373, 481, 510].

Сивушные масла. К ним относят летучие органические вещества, которые имеют маслянистую консистенцию, ограниченно растворимы в воде, придают ВСС мутный (сивый) оттенок [138, 534], отрицательно влияют на органолептические свойства [289, 596]. Сивушные масла образуются как побочные продукты при брожении, в период размножения дрожжей [119, 412], на их состав в значительной степени влияет качество исходного сырья [124, 171].

Пропиловый спирт (1-пропанол, н-пропиловый спирт) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ [138, 506] по запаху напоминает серный эфир [481]. При содержании 4 мг/дм^3 отрицательно влияет на органолептические свойства [43, 44], токсичнее этанола в 4 раза [104, 138, 360, 459], смертельная доза для человека – $100\text{...}350 \text{ мл}$ [53, 282].

Изопропиловый спирт (изопропанол, 2-пропанол, диметилкарбинол) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ [506] – одна из самых трудноотделимых примесей [108], по запаху – слабый, но не

«алкогольный» [138], смертельная доза для человека – 250 – 400 мл [53, 282]. Содержится на текущем уровне производства в количествах до 4 мг/дм³ б.с. практически во всех образцах СЭР и водок, но мало влияет на их органолептику [264].

Бутиловый спирт (н-бутиловый спирт, бутанол-1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ [506], имеет острый сивушный запах [280, 481]. В большом количестве ядовит [104, 138, 360, 459], смертельная доза для человека – 200 – 250 мл [53, 282].

Изобутиловый спирт (изобутанол, 2-метилпропанол-1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ [506], имеет острый запах, напоминающий запах серного эфира [481]. В большом количестве ядовит [104, 138, 360, 459], в 8 раз токсичнее этанола [138].

Амиловый спирт (н-амиловый спирт, 1-пентанол, н-бутилкарбинол) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ плохо растворим в воде [506]. Токсичнее этанола в 19 раз [138], смертельная доза для человека – 30...50 мл [282].

Изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол, изобутилкарбинол) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – жидкость, с острым неприятным сивушным запахом [481, 506]. При содержании в БС в количестве 4 мг/дм³ положительно сказывается на органолептических показателях водки [43, 44]. В большом количестве ядовит [104, 138, 360, 459], смертельная доза для человека – 100 – 300 мл [53, 282].

Гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый спирты имеют запах и привкус прогорклого масла [459, 510], придают спирту жгучесть и горечь во вкусе.

Наиболее достоверным и удобным способом одновременного определения компонентов сивушного масла в СЭР и водках является газохроматографический метод, в то время как фотометрический метод является малоселективным и практически не позволяет обнаруживать микропримеси н-пропилового и изопропилового спиртов [264].

Метиловый спирт CH_3OH по запаху и вкусу напоминает этиловый спирт [138, 172, 331, 481, 596]. Токсичнее этанола в 80 раз, вызывает тяжелое отравление, сопровождающееся потерей зрения, возможен и летальный исход [104, 138, 289, 340, 360, 459]. Минимальная токсичная доза 7-8 мл, а минимальная смертельная 30-100 мл [267, 282, 461]. Образование метилового спирта происходит при ферментации, а также при наличии пектина в сырье (яблоко, слив, груш, и т.п.) [138, 172, 596], которое можно снизить при помощи современных процессов ректификации [289, 560, 607, 608].

Органические кислоты имеют сильный и резкий запах. Уксусная

кислота придает спирту неприятный запах прогорклого масла [510]; угольная – смягчает вкус [360]; муравьиная – придает резкий привкус; пропионовая – горечь; масляная, изомасляная, валериановая – неприятный запах пота и горечь [360, 510].

Аминокислоты в микроколичествах переходят в СЭР из исходного растительного сырья. Для высокой дегустационной оценки содержание аминокислот должно быть минимальное – не более 1^{-10} мкг/дм³ [69, 163].

Прочие. В пищевом спирте присутствуют в незначительных количествах кислоты, терпеновые углеводороды, азот-, бор-, кремний-, серо- и хлорсодержащие соединения, а также полифункциональные кислородсодержащие и другие соединения, которые также могут рассматриваться как токсичные микропримеси [301, 302, 331].

Метил- и этиламины, меркаптаны, диоксид серы, сероводород вызывают неприятный вкус и запах, например триметиламин обладает отвратительным запахом воровани и рыбьего жира, а терпены и терпенгидраты – характерным жгучим вкусом [360].

3.2.4. Требования нормативной документации к показателям качества спирта этилового ректифицированного

СЭР согласно ДСТУ 4221:2003 «Спирт етиловий рекфікований. Технічні умови» [423] должен отвечать требованиям по физико-химическим, органолептическим показателям, по содержанию тяжелых металлов и мышьяка. Различия в сырье и степени очистки спирта (ректификации) обуславливают формирование его определенных органолептических и физико-химических показателей [24, 360]. В зависимости от степени очистки СЭР изготавливают таких классов: «Пшеничная слеза»; «Люкс»; «Экстра»; «ВО».

По физико-химическим показателям СЭР должен отвечать требованиям, приведенным в таблице 3.17.

Требования по содержанию тяжелых металлов и мышьяка. Согласно требованиям ДСТУ 4221:2003 [423] СЭР по содержанию тяжелых металлов и мышьяка должен соответствовать требованиям, отмеченным в таблице 3.18.

Содержание радионуклидов в СЭР не должно превышать допустимых уровней, установленных гигиеническими требованиями к качеству и безопасности продовольственного сырья, пищевых продуктов и питьевой воды согласно действующей НД [288].

Таблица 3.17 – Физико-химические показатели СЭР по ДСТУ 4221:2003 [423]

Название показателя	Норма для СЭР			
Наименование, единицы измерения	Пшеничная сле́за	Люкс	Экстра	ВО
Объёмная часть этилового спирта, при температуре 20°C, %, не менее	96,3	96,3	96,3	96,0
Проба на чистоту с серной кислотой	Выдерживает			
Проба на окисляемость, мин при 20°C, не менее	23	22	20	15
МК альдегидов в пересчёте на уксусный альдегид, в БС, мг/дм ³ , не более	2,0	2,0	2,0	4,0
МК сивушного масла: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирт и изоамиловый спирты, в пересчёте на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³ , не более	3,0	4,0	7,0	10,0
МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1), в БС, мг/дм ³ , не более	2,0	2,0	3,0	4,0
МК сложных эфиров, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³ , не более	1,5	2,0	3,0	5,0
Объёмная доля метилового спирта, в пересчете на БС, %, не более	0,005	0,01	0,02	0,03
МК свободных кислот /без CO ₂ /, в пересчёте на уксусную кислоту, в БС мг/дм ³ , не более	8,0	8,0	12,0	15,0
МК сухого остатка мг/дм ³ , не более	5,0	5,0	5,0	10,0
МК омыляющихся органических веществ, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³ , не более	12,0	18,0	25,0	30,0
Проба на фурфурол	Выдерживает			

Органолептические требования. По органолептическим показателям, согласно ДСТУ 4221:2003 [423], СЭР должен отвечать требованиям, приведенным в таблице 3.19.

Таблица 3.18 – Содержание тяжелых металлов и мышьяка в СЭР по ДСТУ 4221:2003 [423]

Название показателя	Допустимые уровни, мг/кг, не более	Метод контроля
Содержание тяжелых металлов:		ГОСТ 30178-96 [441]
свинец	0,300	ГОСТ 26932-86 [446]
кадмий	0,030	ГОСТ 26933-86 [442]
ртуть	0,005	ГОСТ 26927-86 [445]
цинк	4,000	ГОСТ 26934-86 [421]
Содержание мышьяка	0,200	ГОСТ 26930-86 [443]

Таблица 3.19 – Требования к СЭР по органолептическим показателям, согласно ДСТУ 4221:2003 [423]

Наименование показателя	Характеристика	Метод контроля
Внешний вид	Прозрачная жидкость без посторонних частиц	ДСТУ 4181 [421]
Цвет	Бесцветная жидкость	
Вкус и запах	Характерный для каждого класса этилового спирта, из соответствующего сырья, без постороннего привкуса и запаха	

При определении вкуса и запаха анализируемый спирт разбавляют умягченной (исправленной) водой до концентрации 40% (по объёму) при температуре $(20 \pm 2^\circ\text{C})$, помещают в склянку вместимостью 500 см³ с пришлифованной пробкой, тщательно перемешивают, наливают в дегустационный бокал приблизительно 30 см³ и сразу же определяют вкус и запах.

Органолептические показатели СЭР оценивают по десятибалльной системе. Высшая оценка в 10 баллов присваивается спирту при таких условиях [421]: за цветность и прозрачность – если он безусловно бесцветный и прозрачный – 2 балла; за запах – имеет характерный, чисто спиртной запах, при отсутствии любого постороннего оттенка – 4 балла; за вкус – имеет характерный вкус, без резкой жгучести, при условии отсутствия горького и сладкого привкуса – 4 балла.

В таблице 3.20 приведены минимальные значения для дегустационных оценок СЭР [360].

Таблица 3.20 – Дегустационная оценка СЭР, баллы, не менее [360]

Показатель качества	Люкс	Экстра	ВО	Люкс	Экстра	ВО	Люкс	Экстра	ВО
	Отличного качества			Хорошего качества			Удовлетворительного качества		
Прозрачность и цвет	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Запах	3,6	3,5	3,4	3,6	3,4	3,3	3,5	3,4	3,3
Вкус	3,7	3,5	3,4	3,6	3,5	3,4	3,6	3,4	3,3
Общая оценка	9,3	9,0	8,8	9,2	8,9	8,7	9,1	8,8	8,6

3.3. Характеристика качества водно-спиртовых смесей

Строение ВСС в настоящее время остается еще недостаточно изученным, т.к. они представляют собой смешанные ассоциаты. Вода имеет тетраэдрическую структуру [156, 181, 386, 399, 520], которая в большей степени сохраняется при соединении со спиртом [24]. Молекулы спирта, имеющие больший размер, при встраивании в структуру воды нарушают её, тогда как встраивание молекул воды в структуру спирта не сопровождается существенным её изменением [24].

В результате взаимодействия молекул спирта и воды образуются непрочные соединения – гидраты. Когда водород соединен с резко отрицательным элементом, например с кислородом, возникает как бы вторая валентность водорода, называемая водородной связью [98]. Молекулы воды тоже, благодаря водородной связи (водородная связь изображена точками рисунок 3.3 а), ориентированы относительно друг друга, образуя ассоциаты. В этиловом спирте водородная связь образует ассоциаты [98] в виде цепей (рисунок 3.3 б) [24, 98]. При растворении небольших количеств спирта структура воды сохраняется, претерпевая лишь незначительную деформацию [24].

Сведения о физико-химических свойствах ВСС, используемых для производства водки, не очень обширны. Среди них можно отметить публикации Г.И. Фертмана [492] и М.В. Гернета [107]. В большинстве публикаций приведены сведения о свойствах ВСС как смеси обычных жидкостей, без взаимосвязи с технологическим процессом производства ЛВИ. Тем не менее, считаем необходимым остановиться на таких свойствах ВСС, которые на наш взгляд, представляют интерес для процессов производства водки.

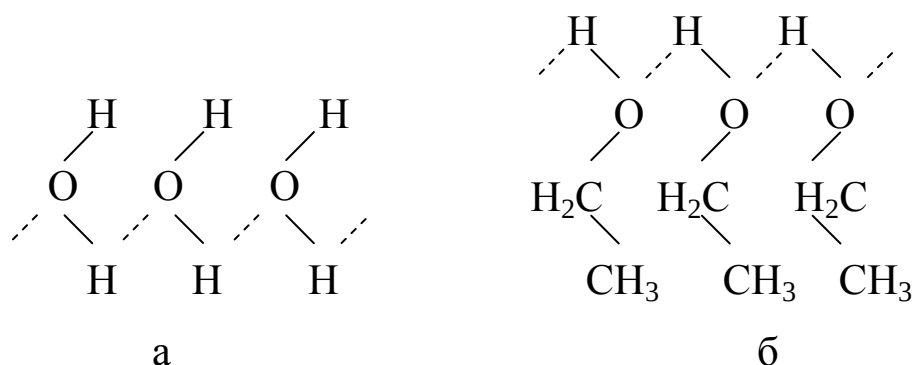


Рисунок 3.3 - Схема ассоциатов: а – воды; б – этилового спирта

Известно [24, 98, 291], что при смешивании воды и спирта происходит адиабатическое сжатие (контракция), величина которого зависит от концентрации спирта в растворе. Анализ этой информации показал, что для используемых концентраций растворов в водочном производстве, по мере повышения концентрации спирта сжатие смеси увеличивается, достигает максимальной величины при 24,4 – 26,0 % мол. (53 – 56 % об., 45,3 – 48,2 % масс.), а затем уменьшается.

Относительная плотность ВСС понижается с повышением концентрации спирта и температуры, а плотность насыщенных водно-спиртовых паров – повышается, что следует из [427].

Для определения вязкости ВСС при содержании спирта в жидкости от 10 до 100% мас. и температуре от 30 до 60°C пользуются уравнением:

$$\mu = \frac{t - t_1}{a - bt} + \mu_1. \quad (3.2)$$

Значения t_1 , μ_1 , a и b в зависимости от крепости ВСС x представлены у В.Н. Стабникова [427], а также значения кинематического коэффициентов вязкости спиртовых растворов в зависимости от температуры и концентрации спирта.

Для ВСС упругость пара равна сумме парциальных давлений паров спирта и воды. Величина упругости насыщенных паров зависит от крепости ВСС и температуры, и определяется уравнениями [24]:

$$p_a = P_a \cdot x \cdot e^{1,58(1-x)^3}, \quad (3.3)$$

$$p_b = P_b \cdot (1-x) \cdot e^{0,79(3-2x)x^2}, \quad (3.4)$$

где p_a и p_b – парциальное давление паров спирта и воды соответственно при температуре t , мм рт. ст.;

P_a и P_b – давление паров БС и воды при той же температуре t , мм рт. ст.;
 x и $(1-x)$ – концентрация спирта и воды, мольные доли;

Плотность спирто-воздушной смеси (г/м^3) в равновесном состоянии со спиртом в зависимости от температуры и крепости спирта вычисляют по уравнению [24]:

$$d_t = \frac{K}{T} P_a \cdot x \cdot e^{1,58(1-x)^3}, \quad (3.5)$$

где K – константа, равная для спирта 736;
 T – абсолютная температура спирта, K

Явление контракции при смешивании СЭР с водой [138] происходит с выделением теплоты, максимальное количество которой приходится на концентрацию спирта 36,25% об. [24]. Повышение температуры раствора происходит по одним данным на $5 - 10^\circ\text{C}$ [120], по другим данным – на $9 - 10^\circ\text{C}$ [177], с одновременным выделением растворённого воздуха в количестве 6-8% и содержанием паров спирта до 70% об. [177]. Количество выделяемой теплоты при образовании ВСС в зависимости от температуры и крепости представлены в [24].

Значение теплопроводности а также температуры замерзания ВСС в зависимости от концентрации спирта приведена в [427].

Удельная теплоемкость ВСС в зависимости от температуры и концентрации спирта определяется по уравнениям, приведенным в [427].

Для приготовления сортировки заданного объёма и крепости необходимо рассчитывать количество спирта и воды по уравнениям баланса спирта [24]:

$$V_c \cdot \frac{x_c}{100} = V_a \cdot \frac{x_a}{100}, \quad (3.6)$$

где V_c объём смеси в дал;
 x_c – её крепость в % об.;
 V_a – объём спирта в дал;
 x_a – крепость спирта в % об.

Энергетическая ценность (калорийность) сортировки, которая определяется содержанием в ней спирта, составляет 222 ккал или 919 кДж/100 мл [571].

Контроль качества водки осуществляется путем проверки

соответствия её физико-химических показателей требованиям НД. Однако физико-химический анализ не может заменить тех восприятий, которые дают органы чувств.

Исследованию микроэлементного состава водок, который оказывает существенное влияние на органолептические показатели водок, посвящен целый ряд публикаций [36, 42, 44, 108, 278, 324, 358, 360, 481, 496, 497].

При обработке ВСС АУ происходит адсорбция и окисление таких примесей, влияющих на дегустационную оценку водок, как сложные эфиры, сивушные масла, непредельные соединения, азот- и серосодержащие вещества. При увеличении содержания альдегидов водки приобретают жгучесть и резкий запах, при этом органолептическая оценка водок снижается. Органолептическая оценка имеет максимальное значение при минимальных концентрациях альдегидов и содержании сложных эфиров в количестве 10...12,5 мг/дм³. При дегустации водок с содержанием 2-пропанола более 2,3-2,5 мг/дм³ отмечен неприятный сивушный тон и низкие дегустационные оценки, но образцы с наибольшим содержанием сложных эфиров при одинаковой концентрации 2-пропанола получили оценки на 0,05-0,1 балла выше. Е.Д. Фараджева и С.Ф. Караберов делают вывод, что сложные эфиры сглаживают негативное влияние сивушных масел на органолептические показатели водок [481].

Работами [42, 324, 496, 497] установлено, что содержание микроэлементов в спирте незначительно и практически не влияет на микроэлементный состав водок, а зависит от состава воды и технологических условий.

3.3.1 Видоизменение спектров области протонов водно-спиртовых смесей

На сегодняшний день спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) по праву завоевала популярность среди спектроскопических методов исследования за счет своей простоты и полноты информации, тем самым облегчая и ускоряя химические исследования [175, 213, 511]. ЯМР-спектроскопия нашла широкое применение в разных отраслях науки: медицине, биологии, физике, химии, геологии, материаловедении, а также промышленности и сельском хозяйстве [56, 125, 130, 197, 203, 206, 271, 502, 559, 593, 614].

Особенно трудно переоценить роль ЯМР-спектроскопии в пищевой химии при исследовании комплексных систем, от простейших органических молекул до сложнейших

макромолекулярных ансамблей и их комплексов [614]. В литературе есть достаточное количество публикаций, которые посвящены исследованиям пищевых систем с помощью ЯМР: мясо, рыба, молочные продукты, овощи, фрукты, соки, выпечка, сыр и алкогольная продукция.

Наиболее широкое распространение получила ЯМР-спектроскопия на ядрах самого легкого изотопа водорода ^1H – протонах (изотопа протия ^1H) [130, 175, 203, 213, 589, 594, 609]. Поэтому спектры, измеренные на этих ядрах, называются спектрами протонного магнитного резонанса (ПМР), или просто протонными спектрами. На их долю приходится около 90 % всех исследований спектров ЯМР, большинство из них работают в режиме Фурье-преобразования [213, 271, 402, 587].

Принцип работы ЯМР-спектроскопии основан на изучении магнитных свойств некоторых атомных ядер при помещении их в сильное магнитное, постоянное или переменное высокочастотное (ВЧ) поле, способных резонировать на характеристичных частотах в радиочастотном диапазоне электромагнитного спектра [13, 56, 125, 130, 137, 203, 213, 336, 362, 495, 511, 541, 574, 583, 593, 594, 600, 609].

Эта способность основана на существовании у некоторых ядер собственного механического момента – ненулевого спина, который определяется суммой спинов (I) всех входящих в него протонов (Z) и нейтронов (N) [13, 33, 49, 51, 56, 125, 128, 130, 197, 203, 213, 502, 527, 541, 551, 574, 600, 609]. Спин ядер изотопов с четным числом протонов и четным числом нейтронов всегда равен нулю (нулевой момент), поэтому на таких ядрах невозможно наблюдать ЯМР [168, 271, 362, 403, 502, 533, 551, 593, 600].

Пусть атомное ядро ^A_ZX содержит Z протонов и $N=A-Z$ нейтронов (A – массовое число, X – символ химического элемента), тогда I – спиновое квантовое число ядра [137, 168, 176, 213, 362, 403, 502, 511, 533, 551]:

- $I=0$, если A – четное при четных Z и N (ядра: ^4_2He , $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{32}_{16}\text{S}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$, ...);
- $I=1/2, 3/2, 5/2, \dots$ если A – нечетные (ядра: ^1_1H , ^3_2He , ^7_3Li , $^{13}_6\text{C}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{31}_{15}\text{P}$, ...);
- $I=1, 2, 3, \dots$ если A – четное при нечетных Z и N (ядра: ^2_1D , $^{10}_5\text{B}$, $^{14}_7\text{N}$, ...).

Для всех известных в настоящее время стабильных ядер значение I лежат в пределах 0...6.

Каждая группа протонов имеет свой химический сдвиг (δ), который определяет положение резонансного сигнала протона в спектре ЯМР [168, 502, 588, 593, 601]. Его нельзя измерить по абсолютной шкале, он является безразмерным параметром, за единицу измерения которого принимается 1 млн. доля (м.д.) (ppm; parts per million; промилле) либо напряженности поля, либо резонансной частоты, относительно условного нуля – сигнала эталонного соединения [99, 125, 137, 168, 176, 213, 490, 524, 529, 541, 542, 556, 575].

Резонансная частота сигнала зависит от типа ядра и индукции магнитного поля, что позволяет идентифицировать ядра в различном химическом окружении [13, 50, 128, 203, 213, 362, 495, 574, 600].

Значение химического сдвига определяется по формуле [99, 137, 168, 176, 197, 213, 362, 385, 490, 524, 542, 575, 614]:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu} \cdot 10^6, \text{ либо} \quad (3.7)$$

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6, \quad (3.8)$$

где, ν – резонансная частота сигнала, Гц;

ν_0 – резонансная частота стандарта, Гц;

ν – рабочая частота спектрометра, МГц.

Для подавляющего числа органических соединений сигналы протонов в спектрах ^1H находятся в интервале $\delta=0\ldots15$ ppm (0...10 ppm [99, 176]; 0...11 ppm [588]; 0,5...11 ppm [213]; 0...12 ppm [574] рисунок 3.4).

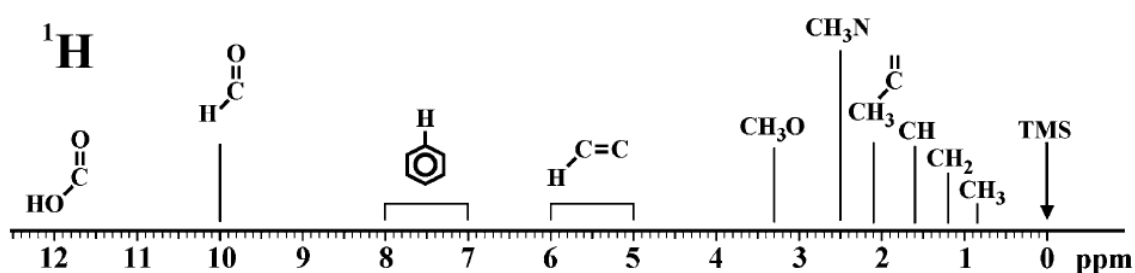


Рисунок 3.4 - Диапазон ^1H ЯМР химических сдвигов отдельных структурных групп органических соединений [574]

Положение компонентов в ЯМР-спектре принято описывать относительно начала безразмерной шкалы [50, 502, 550, 574]:

- при расположении сигналов в левой части – компонента сигнала мультиплета находится в более «слабом поле»

(«слабосвязанный» спектр; наблюдается эффект дезэкранирования; парамагнитный сдвиг; более высокая частота сигнала);

- при расположении сигнала в правой части – компонента мультиплета находится в более «сильном поле» («сильносвязанный» спектр; наблюдается эффект экранирования; диамагнитный сдвиг; более низкая частота сигнала).

Значения химического сдвига обычно приводят с двумя знаками после запятой [502]. В зависимости от формы протонных мультиплетов [502]: для синглета указывается то значение δ , при котором наблюдается сигнал; для дублета указывается среднее значение δ для двух значений компонентов мультиплета; для триплета, квадруплета и др. мультиплетов указывается значение химического сдвига двумя значениями – положением крайнего левого и крайнего правого компонентов мультиплета.

Многие исследователи в области ^1H ЯМР-спектроскопии в качестве наглядного примера приводят либо спектры воды, либо спектры этанола [32, 99, 137, 168, 176, 213, 362, 403, 502, 511, 535, 536, 538-540, 542, 549, 550, 552, 557, 559, 564, 568, 572, 577, 580, 585, 587, 588, 593, 601, 602, 604, 606, 609, 614] – как самые понимаемые с аналитической точки зрения вещества.

Bloch F. и др. [554] впервые получили ^1H ЯМР спектр «низкого разрешения» H_2O (рисунок 3.5 а) в 1946 г. В 1951 г. Arnold J.T. и др. [539] впервые получили ^1H ЯМР спектр «высокого разрешения» этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (рисунок 3.5 б).



Рисунок 3.5 - ^1H ЯМР спектры: а – H_2O [554]; б – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [535, 539, 540, 550, 585] – (слева направо) протоны гидроксильной (ОН), метиленовой (CH_2) и метильной (CH_3) групп

За более чем 60 лет со дня получения первых ЯМР-спектров, изучение данного вопроса претерпело ряд внутренних аспектов,

которые занимают заслуженное место, как в работах выдающихся ученых, так и представляют интерес для наших исследований, и уже сегодня требуют детального переосмысления.

На первый взгляд может показаться, что это довольно простые органические молекулы, тогда как выясняется большое многообразие деталей более высокого порядка, таких как: химический сдвиг, спин-спиновое взаимодействие, химический обмен, водородные связи [133, 525, 550, 552, 585, 593, 601].

Спектры ^1H ЯМР воды. Вода в жидком виде ($T=300\text{ K}$; без растворителя) – химический сдвиг H_2O -протонов $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,7\text{ ppm}$, вода в газообразном виде – $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=3,4\text{ ppm}$ [590]. Для жидкой воды в других растворителях положение сигнала меняется, так в ацетоне- d_6 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=2,84\text{ ppm}$ [568, 595].

Такое положение химических сдвигов H_2O -протонов воды в большей степени определяется межмолекулярным вкладом, вследствие наличия водородных связей, которые дезкранируют протоны воды [490]. Химические сдвиги в водных растворах электролитов вызывают парамагнитные сдвигающие реагенты, которые представлены катионами и анионами: H_2O -протоны воды с катионами сдвигаются в слабое поле, а также могут приводить к изменению формы сигналов – уширению/сужению (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}), анионы уменьшают эффект водородной связи [100, 490, 529].

Спектры ^1H ЯМР этанола. Химические сдвиги этанола имеют следующие характеристики:

- в жидком виде ($T=300\text{ K}$; безводный; без растворителя) $\delta_{\text{CH}_3}=1,2\dots1,3\text{ ppm}$ ($1,2\text{ ppm}$ [602]; $1,3\text{ ppm}$ [590]); $\delta_{\text{CH}_2}=3,7\text{ ppm}$ [590, 602]; $\delta_{\text{OH}}=5,3\dots5,5\text{ ppm}$ ($5,3\text{ ppm}$ [602]; $5,4\text{ ppm}$ [564]; $5,5\text{ ppm}$ [590]);

- для БС этанола в ацетоне- d_6 $\delta_{\text{CH}_3}=1,10\dots1,12\text{ ppm}$ ($1,10\text{ ppm}$ [583]; $1,12\text{ ppm}$ [568, 595]); $\delta_{\text{CH}_2}=3,55\dots3,57\text{ ppm}$ ($3,55\text{ ppm}$ [583]; $3,57\text{ ppm}$ [568, 595]; $\delta_{\text{OH}}=5,26\dots5,39\text{ ppm}$ ($5,26\text{ ppm}$ [583]; $5,39\text{ ppm}$ [568, 595]);

- для этанола в присутствии тетраметилсилана (ТМС) $\delta_{\text{CH}_3}=1,17\text{ ppm}$ [529]; $\delta_{\text{CH}_2}=3,62\text{ ppm}$ [529]; $\delta_{\text{OH}}=5,47\text{ ppm}$ [529];

- для парообразного состояния этанола [590]: $\delta_{\text{CH}_3}=3,6\text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_2}=6,0\text{ ppm}$; $\delta_{\text{OH}}=2,8\text{ ppm}$.

Согласно исследованиям Ferris T.D. и др. [564], химический сдвиг гидроксильного протона (ОН) в присутствии растворителей, при заданной концентрации этанола, имеет значения: в присутствии

тетрахлорметана (CCl_4) – $\delta_{\text{OH}}=0,7$ ppm; дейтерохлороформа (CDCl_3) – $\delta_{\text{OH}}=1,1$ ppm.

Молекула этанола состоит из 6 протонов, расположенных в трёх протон-содержащих группах – метильной (CH_3), метиленовой (CH_2) и гидроксильной (ОН), которые имеют следующие закономерности [13, 49, 51, 99, 137, 213, 362, 490, 502, 511, 529, 533, 539, 540, 542, 550, 552, 574, 580, 588, 593, 595, 601, 602, 605, 609, 614]:

- характеристическая относительная интенсивность сигналов $\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{OH}$ пропорциональна числу протонов – 3:2:1;
- группы протонов CH_3 , CH_2 , ОН находятся в химически неэквивалентных условиях, т.е. протоны CH_3 -группы не эквивалентны протонам групп CH_2 и ОН;
- благодаря взаимной упорядоченности спинов, группы CH_3 , CH_2 , ОН входят в резонанс одна за другой в соответствии со значениями констант экранирования этих протонов;
- химические сдвиги групп протонов CH_3 , CH_2 , ОН в спектре упорядочены по их электроотрицательности;
- расщепление резонансных сигналов CH_3 , CH_2 , ОН на отдельные линии представляет собой структуру спектра, которая упорядочена и представлена в виде мультиплета.

Согласно правилу расщепления резонансного сигнала за счет соседних спинов (спин-спиновое взаимодействие), резонансный сигнал расщепляется на $2J+1$ линий, где J – спин всех протонов соседней группы, причем $J=n \cdot I$, где n – количество протонов в протонных группах; I – спин одного протона [13, 99, 362, 502, 511, 533, 614].

Поскольку для ^1H спин одного протона $I=1/2$, то расщепление резонансного сигнала за счет спин-спинового взаимодействия можно определить как: n эквивалентных протонов расщепляют протонный резонанс соседней группы на $(n+1)$ линий с распределением интенсивностей по треугольнику Паскаля (рисунок 3.6) [13, 32, 125, 137, 197, 318, 403, 490, 502, 511, 524, 529, 533, 550, 556, 574, 589, 600, 601, 609, 614].

Треугольник Паскаля характеризуется следующими особенностями: на вершине и по бокам треугольника стоят единицы, каждое число равно сумме двух расположенных над ним чисел, строки треугольника Паскаля симметричны относительно вертикальной оси.

Интенсивность компонентов (рисунок 3.6) дает различные формы сигналов при их отображении, которые представлены на рисунке 3.7.

Количество соседних протонов n	Интенсивность компонентов системы	Число компонентов системы n+1	Название сигнала
0	1	1	синглет (s)
1	1 1	2	дублет (d)
2	1 2 1	3	триплет (t)
3	1 3 3 1	4	квартет (q)
4	1 4 6 4 1	5	квинтет (qi)
5	1 5 10 10 5 1	6	секстет (sx)
6	1 6 15 20 15 6 1	7	септет (sp)

Рисунок 3.6 - Треугольник Паскаля при разложении ряда с номером n на относительные интенсивности (n+1) линий мультиплета [13, 32, 125, 137, 151, 197, 318, 403, 490, 502, 511, 524, 529, 533, 556, 574, 588, 594, 603, 609, 614]

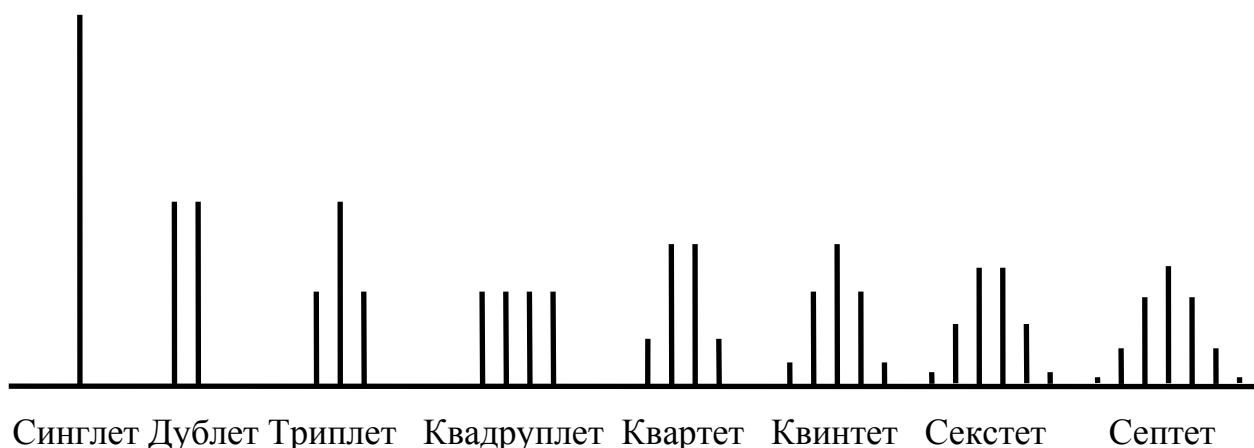


Рисунок 3.7 - Различные формы протонных мультиплетов [13, 574]

Спин-спиновое взаимодействие ансамблей CH_3 -, CH_2 -, OH -групп может проявляться только в БС этанола, из которого удалены все примеси кислот и оснований, в отсутствие межмолекулярного протонного обмена, в результате имеет место следующее [133, 137, 168, 213, 362, 502, 533, 535, 542, 601, 602, 614]:

- протоны метильной CH_3 -группы расщепляют сигнал метиленовой CH_2 -группы на четыре компоненты в квартет (q) с соотношением интенсивностей 1:3:3:1;

- протоны метиленовой CH_2 -группы расщепляют сигнал метильной CH_3 -группы на три компоненты в триплет (t) с соотношением интенсивностей 1:2:1 (рисунок 3.8);

- протон гидроксильной OH -группы расщепляет каждую

компоненту квартета метиленовой CH_2 -группы на две компоненты в двойной квартет (рисунок 3.8);

- протоны метиленовой CH_2 -группы расщепляют сигнал гидроксильной OH -группы на три компоненты в триплет (t) с соотношением интенсивностей (1:2:1) (рисунок 3.8).

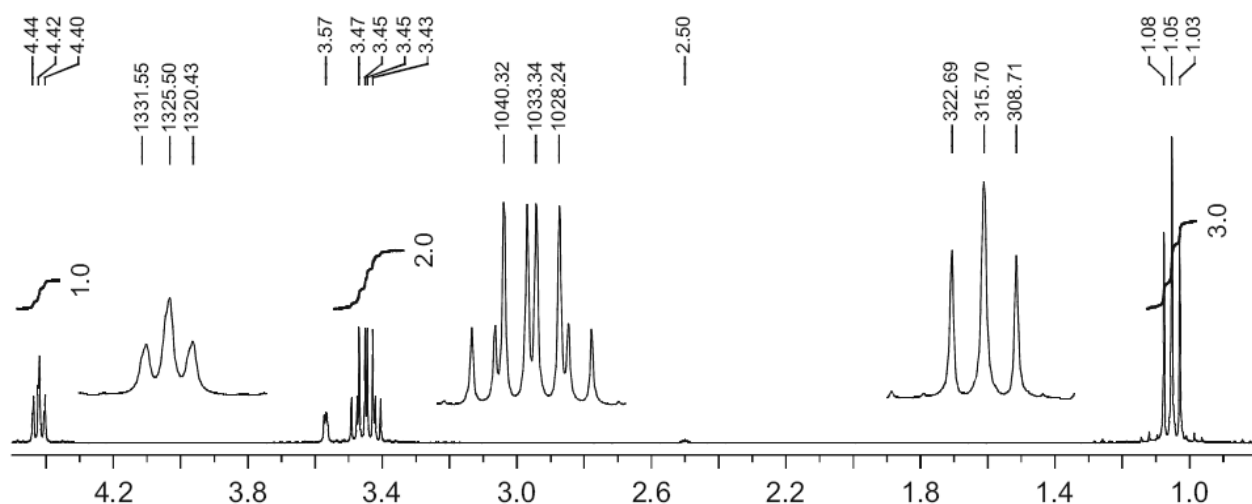


Рисунок 3.8 - ^1H ЯМР спектр безводного этанола в диметилсульфоксиде- d_6 (DMSO-d_6) в отсутствие протонного обмена, при 300 МГц [588]

Действительно, отсутствие протонного обмена при спин-спиновом взаимодействии можно охарактеризовать тем, что гидроксильный протон долгое время связан с кислородом, а условия для того, чтобы побудить кислород к выделению (обмену), не созданы [525, 533, 601]. Кислород, в силу своей высокой электроотрицательности, притягивает электрон из валентного водорода OH , уменьшая тем самым диамагнитное экранирование ядра и вызывая ее резонанс, который появляется на более высокой частоте по отношению к CH_2 - или CH_3 -группе протонов [602].

Наличие межмолекулярного протонного обмена (OH -протонов) при спин-спиновом взаимодействии предполагает, что гидроксильный протон (OH) этанола может обмениваться со свободными ионами водорода H^+ в матрице, которые генерируются привнесенной водой, либо следовыми количествами добавленной кислоты, щелочи или диссоциированного этанола [511, 529, 533, 535, 540, 552, 602]. Скорость обмена (высокая, низкая) пропорциональна числу свободных ионов в матрице [529, 540, 602].

Фактическое расположение центра широкого обменного сигнала зависит от того, сколько воды (или альтернативного обменного места)

присутствует, а так же от разницы в химических сдвигах протонов двух сред [601].

Спин-спиновое взаимодействие ансамблей CH_3 -, CH_2 -, OH -групп при наличии обмена с OH -группой характеризуются следующим [125, 133, 137, 168, 176, 213, 362, 403, 502, 533, 535, 580, 595, 601, 602, 609]:

- протоны метильной CH_3 -группы расщепляют сигнал метиленовой CH_2 -группы на четыре компоненты в квартет (q) с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 (рисунок 3.9);

- протоны метиленовой CH_2 -группы расщепляют сигнал метильной CH_3 -группы на три компоненты в триплет (t) с соотношением интенсивностей 1:2:1 (рисунок 3.9);

- отсутствие проявления в спектре спин-спинового взаимодействия между метиленовой CH_2 - и гидроксильной OH -группами за счет химического обмена, в результате чего триплетный сигнал гидроксильной OH -группы превращается в один узкий или уширенный сигнал (синглет s) (рисунок 3.9); сигнал метиленовой CH_2 -группы остается квартетом.

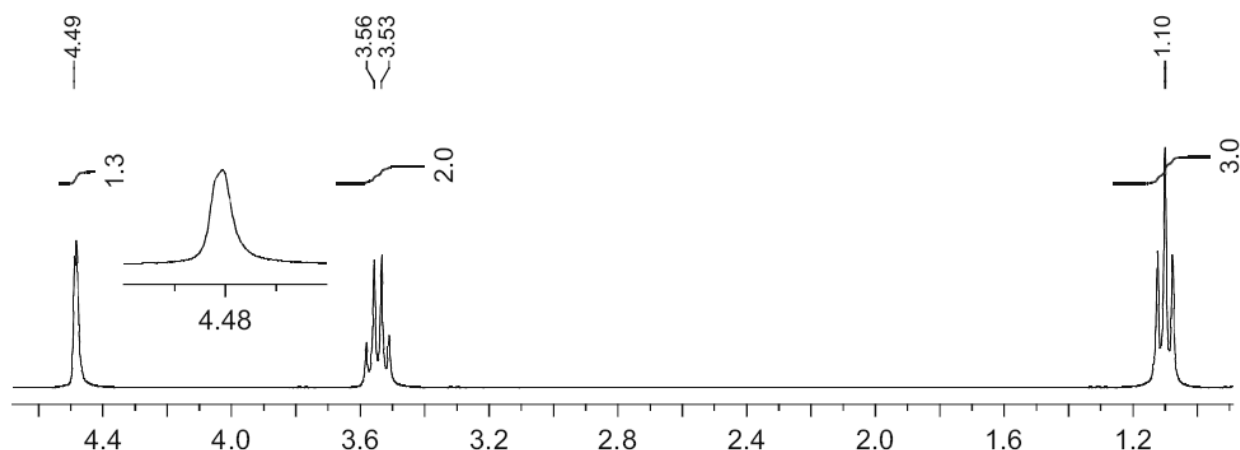


Рисунок 3.9 - ^1H ЯМР спектр этанола (300 МГц) в CDCl_3 при наличии протонного обмена [588]

CH_2 -, CH_3 -протоны обладают существенно большими энергиями связи в отличие от OH -связанных с гетероатомом протонов, благодаря чему CH -протоны имеют большую ширину линий и их химический сдвиг гораздо более устойчив к таким внешним факторам как природа растворителя, концентрация субстрата, температура, рН среды [50, 151, 168, 511, 529, 552, 588].

Природа растворителя [50, 151, 511, 529]. Зависимость резонанса гидроксильного OH -протона и его химического сдвига от природы растворителя (полярный, неполярный, ароматический) объясняется

образованием водородных связей [151, 168, 403, 511, 529, 602]. Водородная связь уменьшает электронную плотность вокруг гидроксильного протона, что приводит к ослаблению экранирования и смещению сигнала в область слабого поля. Полярные растворители усложняют картину водородной связи, так как сами могут ее образовывать. Внутримолекулярные водородные связи в меньшей степени подвержены влиянию окружения, чем межмолекулярные [403].

В спектре чистого этанола гидроксильный протон проявляется в виде триплета при $\delta_{\text{ОН}}=5,35$ ppm. В неполярном растворителе (дейтерохлороформ) при концентрации 5-20 % химический сдвиг гидроксильного протона находится в диапазоне $\delta_{\text{ОН}}=2...4$ ppm. При экстраполяции к бесконечному разбавлению или к газовой фазе этот сигнал смещается в более сильное поле до $\delta_{\text{ОН}}=0,5$ ppm [403].

Концентрация субстрата [50, 151, 168, 403, 511, 524, 529, 552]. Химические сдвиги СН-протонов в отличие от ОН-протонов очень слабо зависят от концентрации, поэтому имеют тот же порядок, что и при смене растворителя [151, 511]. Особенно заметны изменения химических сдвигов при разбавлении неполярным растворителем веществ, склонных к самоассоциации за счет межмолекулярных водородных связей [50, 168, 403, 511, 552]. При этом сигналы протонов, непосредственно участвующих в образовании водородных связей, смещаются по мере разбавления раствора в сильное поле [511, 529]. С увеличением степени ассоциации соответствующий сигнал смещается в слабое поле [151].

Температура [50, 137, 151, 168, 385, 403, 511, 524, 529, 549, 550, 580]. Температура существенно влияет на химический сдвиг протонов, связанных с электроотрицательными гетероатомами (ОН-группа) и склонных к ассоциации за счет водородных связей, которые дают сдвиг на более высоких частотах резонанса [50, 151, 511, 529, 539, 549, 550, 552, 580]. По мере увеличения температуры межмолекулярные водородные связи ослабляются, что может привести к их разрыву, поэтому сигнал гидроксильного протона смещается в сильное/высокое поле [168, 511, 529, 552].

pH среды [133, 502, 511, 529]. В ВСС функционируют группы, находящиеся как в протонированной так и депротонированной форме, а также в химическом равновесии, которое определяется концентрацией ионов водорода и связано с протеканием реакций [133, 502]:



В соответствии с законом действующих масс, химическое равновесие представляет собой константу равновесия – pK , которая совместно с уровнем pH влияет на химический сдвиг δ , согласно модифицированного уравнения Хендерсона-Хассельбалха [502, 511, 529]:

$$\delta = \delta_i + \sum_{i=1}^N (\delta_{i+1} - \delta_i) \frac{10^{pH-pK_i}}{1 + 10^{pH-pK_i}}.$$

Различные зарядовые состояния молекул приводят к различию в электронном распределении, что сказывается на значениях химических сдвигов δ_i и δ_{i+1} соответствующих форм. При измерении ^1H ЯМР для различных значений pH в области быстрого обмена наблюдается сигнал, химический сдвиг которого изменяется в зависимости от концентрации ионов гидроксония [502].

Чем меньше значения pH , тем в более слабом поле находится сигнал [511, 529].

Поэтому, протонный обмен можно ускорять либо замедлять изменяя уровень pH , за счет добавления очень небольшого количества воды, кислоты (например HCl) или щелочи (например $NaOH$) [540].

Добавление воды в качестве протонного растворителя в чистый этанол в небольшом количестве приводит к относительно медленному протонному обмену, поэтому можно зарегистрировать отдельные сигналы для протонов OH и H_2O (рисунок 3.10 а) [32, 533, 552, 588, 602, 606]. При увеличении доли воды OH -обмен ускоряется, отдельные резонансные пики OH сливаются и принимают взвешенное среднее положение, которое определяется химическими сдвигами OH -групп и относительной концентрацией этанола и воды.

Добавление кислоты (кислотных ионов H^+) даже в малых количествах приводит к исчезновению расщеплений и превращению сигнала OH -группы в синглет (рисунок 3.10 б) [137, 213, 362, 403, 533, 535, 580, 601]. Этот эффект обусловлен быстрым обменом гидроксильного протона спирта с ионами H^+ из окружения [533]. Теперь протон может протонировать и депротонировать кислород очень быстро по меркам ЯМР (менее 10^{-6} с), так как процесс катализируется кислотой [403, 601]. Скорость этого обмена достаточно велика для того, чтобы «усреднить» электронное окружение протона и свести к нулю возможность наблюдения спин-спинового взаимодействия с протонами соседней CH_2 -группы [403].

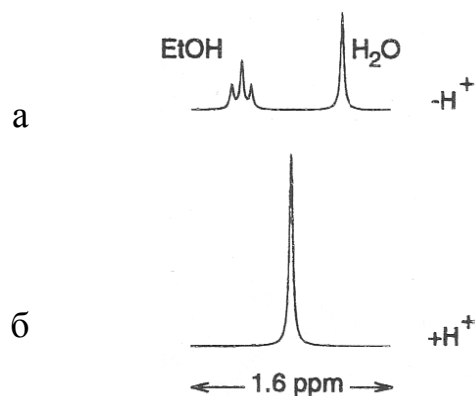
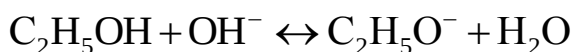


Рисунок 3.10 - ^1H ЯМР спектры резонансов гидроксильных протонов этанола и воды: а – в отсутствии примесей кислоты; б – в присутствии примесей кислоты [533]

Скорость обмена может быть уменьшена обработкой раствора или растворителя кальцинированной содой (Na_2CO_3), окисью алюминия или цеолитами [403].

Добавление щелочи катализирует протонный обмен ОН-группы благодаря равновесию [32, 168]:



Это приводит к тому, что протонный эффект происходит настолько часто, что эффект спин-спинового взаимодействия усредняется, и вместо тонкой структуры наблюдается одиночный пик [32, 168].

Что касается наших исследований, то использование ^1H ЯМР-спектроскопии является актуальным при изучении характера и механизма образования водородных связей между молекулами воды и спирта в ВСС и алкогольных системах.

С химической точки зрения водка является довольно простой физико-химической системой – смесью спирта и воды, которая обработана специальными сорбентами с внесением нелетучих ингредиентов, либо без них и крепостью от 37,5 до 56,0 %. Однако каждый водочный бренд имеет свои отличия, как на молекулярном уровне, так и по вкусовому восприятию.

Исследования, проведенные Ну Н. И др. в работе [610], подтверждают, что эти различия существенны как на этапе создания ВСС, так и в конечном продукте – коммерческой водке. Основные различия обусловлены водородными связями, то есть их прочностью, что подтверждается различными методами исследования, такими как ^1H ЯМР спектроскопия, ИК-Фурье-спектроскопия, спектроскопия КРС. Результаты исследования ^1H ЯМР и ИК-Фурье-спектроскопии

показывают наличие в воде гидратов структуры $\text{EtOH} \cdot (5,3 \pm 0,1) \text{H}_2\text{O}$, которые наблюдаются как в ВСС, так и в водке. Авторы [610] связывают долю гидратов $\text{EtOH} \cdot (5,3 \pm 0,1) \text{H}_2\text{O}$ в водке и восприятие её органолептических показателей.

В работе Nose А. И др. [573] изучено влияние примесей, таких как соли, кислоты, фенолы на укрепление водородных связей в ВСС а также в готовом продукте, в данном случае sake. В работе [610] установлено, что примесные соединения влияют на молекулярную динамику в процессе гидратации этанола, предположительно на прочность водородных связей. В ней вводится понятие «structurability» - дословно «способность к структурированию» - параметр, который определяет способность водки (алкогольной продукции) к упорядочению в своей структуре молекул воды.

Большое внимание в работе [610] уделено ^1H ЯМР спектрам гидроксильного протона воды и спирта. H_2O -протоны воды во всех образцах представлены в виде узкого синглета с химическим сдвигом на уровне 5 ppm. Спектры показывают в некоторых образцах появление второго уширенного пика ОН сигнала, который находится на уровне 5,5 ppm. Это слабopольный пик ОН-этанола, который разделен с сигналом протона воды, что свидетельствует о наличии слабых водородных связях этанола.

Целью наших исследований является изучение механизма видоизменения гидроксильных протонов ВСС в процессе создания сортировок (водок). Для достижения поставленной цели проводили экспериментальные исследования этанола и различных видов ТВ в процессе создания ВСС.

Исследования проводили в рамках научно-исследовательской работы «Оптимизация технологических процессов производства водки с использованием ЭХА и методов контроля показателей качества».

Для проведения экспериментов и измерений использовано научное и сертифицированное оборудование предприятий: ООО «Донецкий ликеро-водочный завод «Лик»; ИнФОРУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины (г. Донецк); Донецкий региональный испытательный центр воды коммунального предприятия «Компания «Вода Донбасса», а также необходимые приборы, материалы, реактивы и посуда:

- Фурье-ЯМР-спектрометр Bruker Avance II (400 МГц) (рисунок 3.11): напряженность магнитного поля – 9,4 Тл; рабочая частота на ^1H – 400 МГц; погрешность измерения химических сдвигов для $^1\text{H} \pm 0,0005$ ppm; датчик широкополосный, инверсный с автоматической настройкой

и Z-градиентом; 5 мм ампулы; термостатирующая система ($+25^{\circ}\text{C} \div +100^{\circ}\text{C}$);



а)



б)

Рисунок 3.11 - Внешний вид Фурье-ЯМР-спектрометра Bruker Avance II (400 MHz): а – блок магнита; б – консоль электронного оборудования

- капилляр специальной формы с дейтерорастворителем – $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (ацетон- d_6 , дейтероацетон, ДАЦ; атомная доля дейтерия – 99,88%; содержание влаги – 0,018%; $t_{\text{кип}} = +56,2 \dots +57^{\circ}\text{C}$ ($+56,2^{\circ}\text{C}$ [213], $+56,3^{\circ}\text{C}$ [529, 588], $+56,5^{\circ}\text{C}$ [125, 137], $+57^{\circ}\text{C}$ [551]); $t_{\text{пл}} = -94 \dots -95,4^{\circ}\text{C}$ (-94°C [559], $-94,7^{\circ}\text{C}$ [529], -95°C [125, 137], $-95,4^{\circ}\text{C}$ [213]); химический сдвиг при ^1H $\delta = 2,05 \dots 2,07$ ppm ($2,05$ ppm [125, 137, 529, 559, 588], $2,07$ ppm [213]) (рисунок 3.12). Растворитель, который содержит в молекуле только один тип протонов – дейтерий;

- ампулы №507-НР высокой точности для ЯМР-спектроскопии высокого разрешения (частота 400 МГц): стандартная длина – 178 мм; внешний диаметр – $4,97 \pm 0,006$ мм; внутренний диаметр – $4,20 \pm 0,012$ мм; кривизна $\pm 0,0006$ мм (рисунок 3.13);

- мерная пипетка;

- дозатор;

- СЭР класса «Люкс» по ДСТУ 4221:2003 [423]: содержание альдегидов в БС, в пересчете на уксусный альдегид – $1,3$ мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – $1,5$ мг/дм³; содержание

сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – 1,3 мг/дм³; содержание метанола в б.с. – 0,0022 об. %;



Рисунок 3.12 - Материалы для пробоподготовки при использовании жидкостного датчика: 1 – дозаторы; 2 – мерная пипетка; 3 – колба с дейтерорастворителем; 4 – ампулы 5 мм; 5 – ампула 10 мм; 6 – колпачки



Рисунок 3.13 - Ампулы с дейтерорастворителем и экспериментальными растворами

- питьевая вода по ГОСТ 2874-82 [73] с исходной характеристикой: сухой остаток – 867 мг/дм³; удельная электрическая проводимость – 1150 мкСм/см; рН – 7,01; ОВП - «+» 271 мВ; общая жёсткость – 7,93 ммоль/дм³; окисляемость перманганатная – 4,27 мг О₂/дм³; МК натрия –

90,75 мг/дм³; МК калия – 4,87 мг/дм³; МК аммония - <2,0 мг/дм³; МК кальция – 106,03 мг/дм³; МК магния – 23,91 мг/дм³; общая щёлочность – 5,38 ммоль/дм³. На рисунке 3.14 а представлена хроматограмма ионного состава питьевой воды, полученная на ионном хроматографе «Metrohm 792» с погрешностью измерения $\pm 0,1$ мг/дм³;

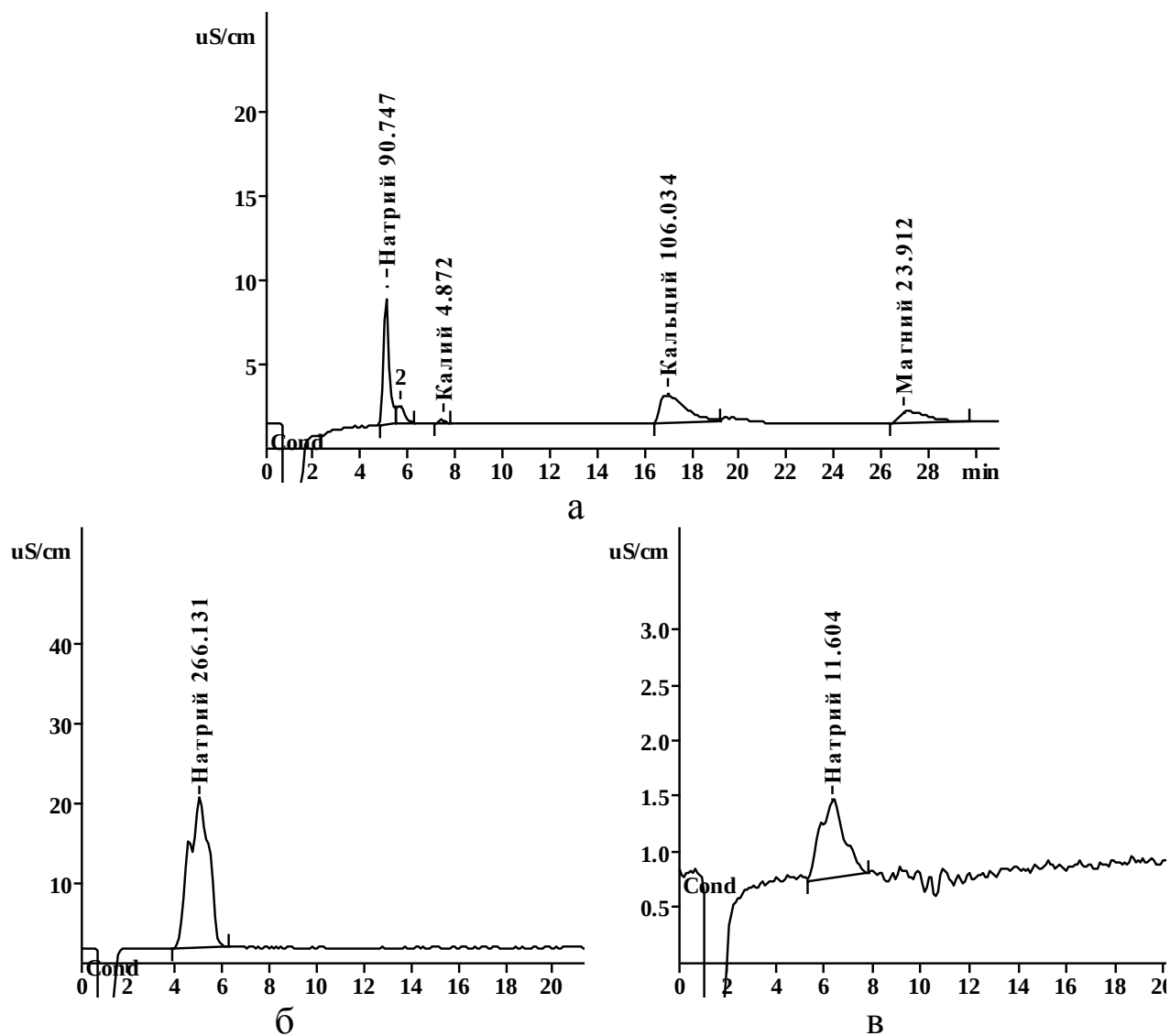


Рисунок 3.14 - Хроматограммы воды: а) питьевой; б) умягченной, за счет *Na*-катионитного обмена; в) деминерализованной, посредством обратного осмоса

- вода, умягченная за счет *Na*-катионитного обмена, по СОУ 15.9-37-237:2005 [72], с характеристикой: сухой остаток – 695 мг/дм³; удельная электрическая проводимость 1070 мкСм/см; рН – 6,71; ОВП – «+»288 мВ; общая жёсткость - <0,05 ммоль/дм³; окисляемость перманганатная – 2,36 мг О₂/дм³; МК натрия – 266,1 мг/дм³; МК калия - <2,0 мг/дм³; МК аммония - <2,0 мг/дм³; МК кальция - <2,0 мг/дм³;

МК магния - $<2,0 \text{ мг/дм}^3$; общая щёлочность – $4,12 \text{ ммоль/дм}^3$. Хроматограмма ионного состава воды представлена на рисунке 3.14 б;

- ТВ – деминерализованная посредством обратного осмоса по СОУ 15.9-37-237:2005 [72], с характеристикой: сухой остаток – 15 мг/дм^3 ; удельная электрическая проводимость – $20,7 \text{ мкСм/см}$; pH – 5,05; ОВП – «+» 393 мВ; общая жёсткость - $<0,05 \text{ ммоль/дм}^3$; окисляемость перманганатная – $0,46 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$; МК натрия – $11,60 \text{ мг/дм}^3$; МК калия - $<2,0 \text{ мг/дм}^3$; МК аммония - $<2,0 \text{ мг/дм}^3$; МК кальция - $<2,0 \text{ мг/дм}^3$; МК магния - $<2,0 \text{ мг/дм}^3$; общая щёлочность – $0,15 \text{ ммоль/дм}^3$. Хроматограмма ионного состава деминерализованной воды представлена на рисунке 3.14 в;

- модельные ВСС с заданной крепостью ($40,0 \pm 0,2$) % об. (хроматограммы ВСС представлены на рисунке 3.15):

- ВСС (контроль) из СЭР класса «Люкс» и деионизированной воды за счет дистилляции: крепость – 40,03 % об.; удельная электрическая проводимость – $1,0 \text{ мкСм/см}$; ОВП - «-»30 мВ; уровень pH – 6,28; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид – $1,3 \text{ мг/дм}^3$; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – $1,5 \text{ мг/дм}^3$; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – $1,3 \text{ мг/дм}^3$; содержание метанола в б.с. – 0,0022 об. %; щелочность - $<0,1 \text{ см}^3 0,1 \text{ М}$ соляной кислоты на титрование 100 см^3 сортировки; проба на окисляемость – 10,5 мин; дегустационная оценка – 9,30 бал. (внешний вид – бесцветная жидкость без осадка; запах – резкий спиртовый; вкус – кисло-горький, жгучий). На рисунке 3.15 а представлена хроматограмма ВСС, полученная на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.1» с погрешностью измерения по метанолу $\pm 0,002$ об. %, по остальным позициям $\pm 0,5 \text{ мг/дм}^3$;

- ВСС из СЭР класса «Люкс» и питьевой воды: крепость – 39,94 % об.; удельная электрическая проводимость – 183 мкСм/см ; ОВП - «+»37 мВ; уровень pH – 8,32; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид (рисунок 3.15 б) – $1,5 \text{ мг/дм}^3$; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – $1,1 \text{ мг/дм}^3$; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – $1,2 \text{ мг/дм}^3$; содержание метанола в б.с. – 0,0022 об. %; щелочность – $2,5 \text{ см}^3 0,1 \text{ М}$ соляной кислоты на титрование 100 см^3 сортировки; проба на окисляемость – 13,5 мин; дегустационная оценка – 9,43 бал.

(внешний вид – бесцветная жидкость с осадком; запах – резкий спиртовый; вкус – тяжелый);

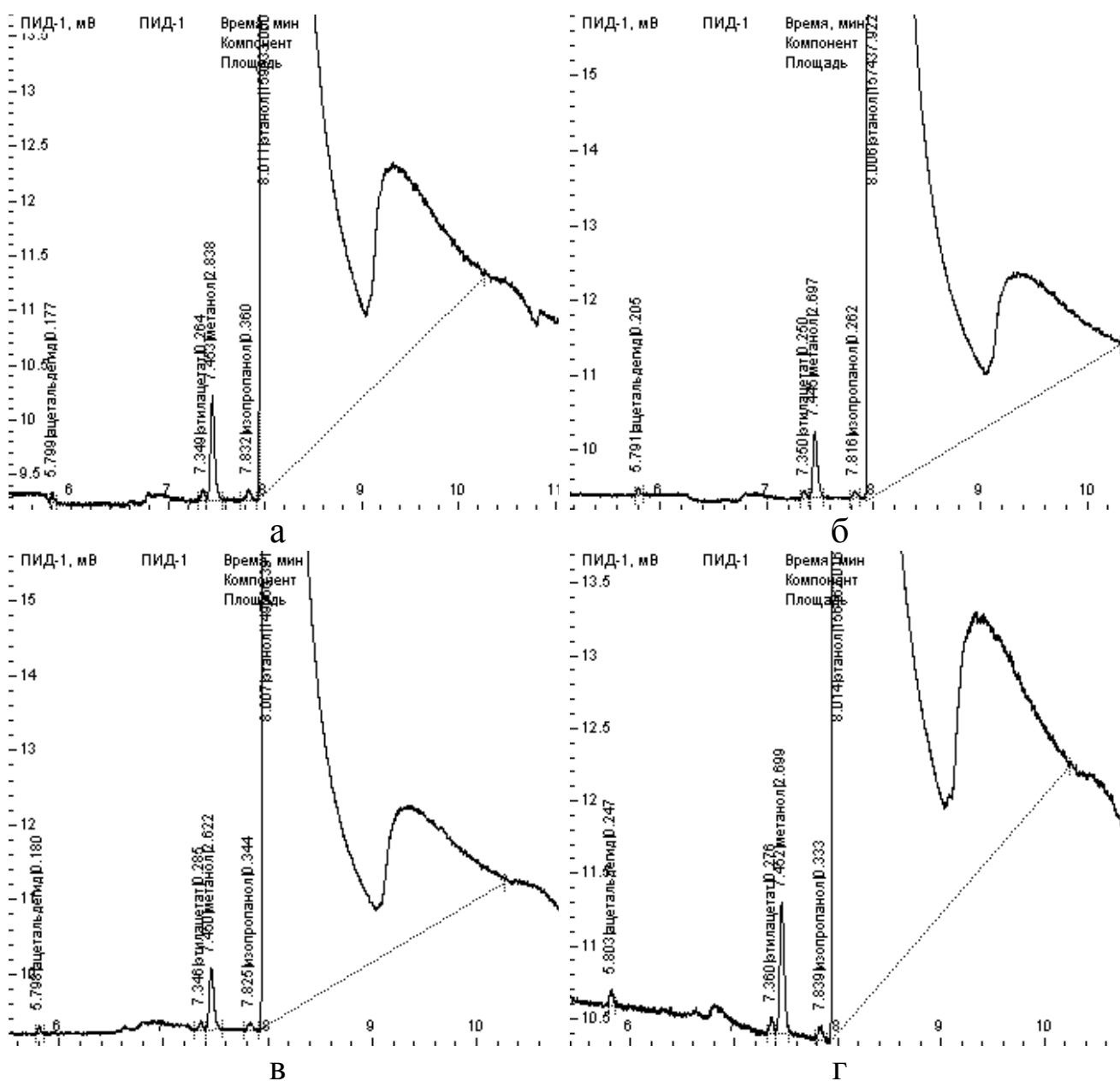


Рисунок 3.15 - Хроматограммы ВСС, приготовленных на СЭР класса «Люкс» и воды: а) дистиллированной (контроль); б) питьевой; в) умягченной, за счет Na -катионитного обмена; г) деминерализованной, посредством обратного осмоса

- ВСС из СЭР класса «Люкс» и ТВ – умягченной за счет Na -катионитного обмена: крепость – 39,85 % об.; удельная электрическая проводимость – 255 мкСм/см; ОВП - «-»35 мВ; уровень pH – 7,84; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид (рисунок 3.15 в) – 1,3 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.:

пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – 1,4 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – 1,4 мг/дм³; содержание метанола в б.с. – 0,0020 об. %; щелочность – 2,4 см³ 0,1 М соляной кислоты на титрование 100 см³ сортировки; проба на окисляемость – 9 мин; дегустационная оценка – 9,49 бал. (внешний вид – бесцветная жидкость без осадка; запах – резкий спиртовый; вкус – горьковатый, смягченный);

- ВСС из СЭР класса «Люкс» и ТВ – деминерализованной, посредством обратного осмоса: крепость – 39,92 % об.; удельная электрическая проводимость – 3,5 мкСм/см; ОВП - «-»98 мВ; уровень рН – 7,60; содержание альдегидов в б.с., в пересчете на уксусный альдегид (рисунок 3.15 г) – 1,8 мг/дм³; содержание сивушных масел в б.с.: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый и изоамиловый – 1,4 мг/дм³; содержание сложных эфиров в б.с., в пересчете на уксусно-этиловый эфир – 1,4 мг/дм³; содержание метанола в б.с. – 0,0021 об. %; щелочность – 0,4 см³ 0,1 М соляной кислоты на титрование 100 см³ сортировки; проба на окисляемость – 9 мин; дегустационная оценка – 9,30 бал. (внешний вид – бесцветная жидкость без осадка; запах – резкий спиртовый; вкус – кисло-горький, жгучий).

Порядок проведения работ:

- подготовка раствора спиртосодержащей жидкости в дейтероацетоне;

- регистрация спектра ЯМР ¹Н спиртосодержащей жидкости;

- вывод и интерпретация полученных результатов.

Методика выполнения работы заключалась в следующем:

- с помощью мерной пипетки (дозатора) готовили ВСС с заданной крепостью (40,0 ± 0,2) % об. (0,3 мл). Необходимый для работы системы LOCK'a – дейтериевой стабилизации ЯМР спектрометра дейтерорастворитель (ацетон-d₆) – внешний стандарт, который отделен от исследуемого вещества, вносили в ампулу в капилляре специальной формы. Очевидным преимуществом использования внешнего стандарта является то, что молекулы стандартного вещества и исследуемого раствора не взаимодействуют;

Количество воды в образце определяется по соотношению воды и этанола по формуле:

$$\frac{G(\text{H}_2\text{O})}{G(\text{EtOH})} = \frac{F(\text{H}_2\text{O}) \cdot N(\text{EtOH}) \cdot M(\text{H}_2\text{O})}{F(\text{CH}_2) \cdot N(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{EtOH})},$$

где, G(H₂O) и G(EtOH) – массовые части воды и этанола

соответственно;

$F(H_2O)$ и $F(CH_2)$ – площади сигналов (интегральные интенсивности) воды и протонов CH_2 -группы этилового спирта (для повышения точности результата величины принимаются в сотнях единиц);

$N(H_2O)$ и $N(EtOH)$ – число атомов водорода, соответствующее этим сигналам;

$M(H_2O)$ и $M(EtOH)$ – молекулярные массы воды и этанола;

- записываются спектры ^1H ЯМР исследуемых образцов ВСС в дейтероацетоне;

- полученные данные обрабатываются в соответствии с методическими указаниями по использованию программного комплекса MestRe-C 2.3a или TopSpin Bruker™. Для исследований, проведенных на Фурье-ЯМР-спектрометре Bruker Avance II с частотой 400 МГц, 1 ppm = 400 Гц.

На рисунках 3.16-3.17 приведены одномерные протонные спектры ВСС, приготовленной на питьевой воде (ГОСТ 2874-82 [73]) и СЭР класса «Люкс» (ДСТУ 4221:2003 [423]), в зависимости от времени взаимодействия (жизни после смешения) системы (с) и химического сдвига группы протонов (ppm).

В начальный момент взаимодействия (функционирования системы) ($\tau=0$ с) область гидроксильных протонов этанола и воды представлена двумя отдельными пиками – ОН этанола и H_2O воды. Компонента мультиплета гидроксильного ОН-протона этанола представлена в виде отдельного уширенного синглета округлой формы, который находится в более «слабом поле» с химическим сдвигом $\delta_{OH}=5,33$ ppm. Компонента H_2O -протона воды представлена в виде синглета с химическим сдвигом $\delta_{H_2O}=4,70$ ppm. Форма сигнала H_2O -протона искаженная гауссова, с уширенным основанием и определенной асимметрией. Разница в химических сдвигах между ОН-протоном этанолом и H_2O -протоном воды в первоначальный момент «жизни системы» ($\tau=0$ с) составляет $\Delta\delta_{OH}=0,63$ ppm.

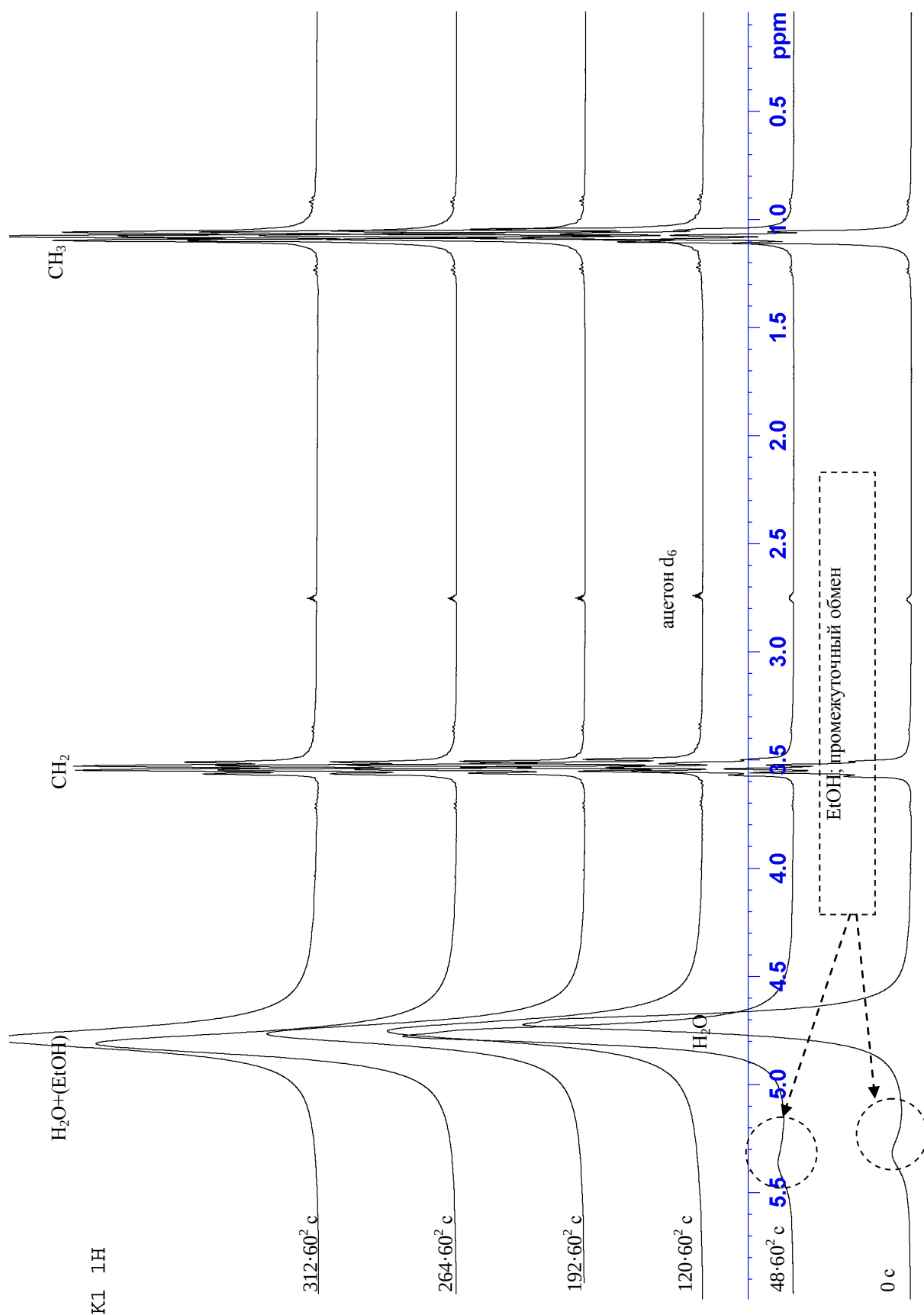


Рисунок 3.16 - Одномерные протонные спектры ВСС, приготовленной на питьевой воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функционирования системы

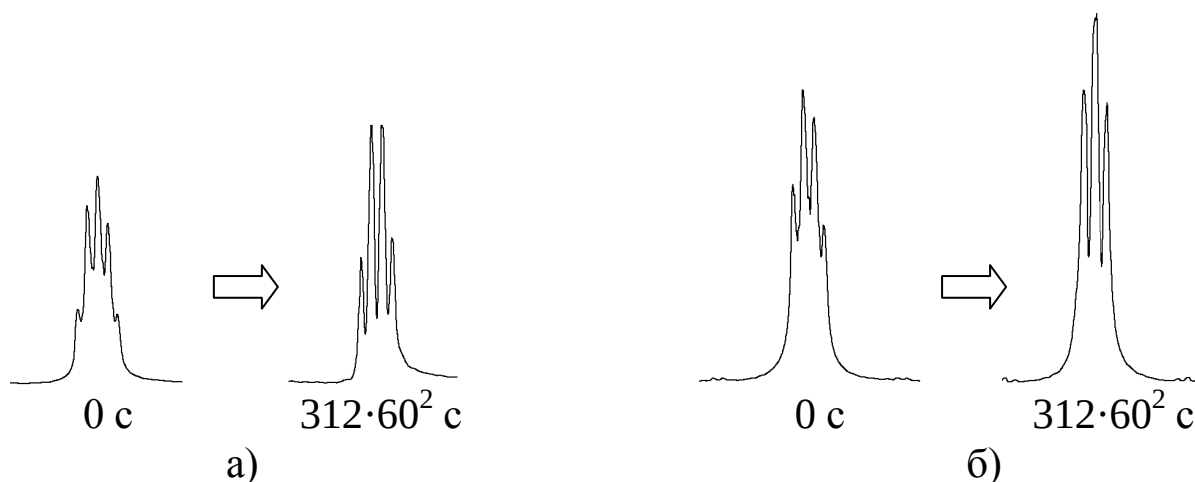


Рисунок 3.17 - Изменение вида спектров протонов CH_2 и CH_3 этанола в ВСС, приготовленной на питьевой воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функционирования системы: а – CH_2 ; б – CH_3

Второй спектр ($\tau=48 \cdot 60^2$ с) также характеризуется двумя отдельными пиками – ОН этанола и H_2O воды. Компонента мультиплета ОН-протона этанола представлена в виде отдельного синглета округлой формы с химическим сдвигом $\delta_{\text{ОН}}=5,37$ ppm. Компонента H_2O -протона представлена в виде синглета, который также находится в слабом поле с $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,78$ ppm. Форма H_2O -протона несколько несимметричная, с уширенным основанием и вершиной неправильной формы, пик которой смещен влево относительно осевой линии. Разница в химических сдвигах между ОН-протоном этанола и H_2O -протона воды составляет $\Delta\delta_{\text{ОН}}=0,59$ ppm.

Третий спектр ($\tau=120 \cdot 60^2$ с) характеризуется уже одним суммарным пиком $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$ воды и этанола, который представлен в виде общего синглета, с химическим сдвигом $\delta_{\text{ОН}}=4,76$ ppm. Форма суммарного протона симметричная, с уширенным основанием и вершиной правильной формы.

Четвертый спектр ($\tau=192 \cdot 60^2$ с) также характеризуется одним суммарным пиком – $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$, который представлен в виде симметричного синглета с химическим сдвигом $\delta_{\text{ОН}}=4,77$ ppm. Форма суммарного сигнала $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$ симметричная, с уширенным основанием и вершиной правильной формы.

Пятый спектр ($\tau=264 \cdot 60^2$ с) характеризуется одним суммарным пиком – $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$ воды и этанола в виде синглета с $\delta_{\text{ОН}}=4,83$ ppm. Форма суммарного сигнала симметричная, с уширенным основанием и вершиной правильной формы.

Шестой спектр ($\tau=312 \cdot 60^2$ с) характеризуется одним суммарным пиком – $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$ воды и этанола, который представлен в виде симметричного синглета с химическим сдвигом $\delta_{\text{OH}}=4,8$ ppm. Форма суммарного сигнала симметричная, с уширенным основанием и вершиной правильной формы.

Можно сделать первый вывод, что в процессе создания ВСС при смешении питьевой воды с уровнем $\text{pH} = 7,01$ и СЭР класса «Люкс» получена сортировка с уровнем $\text{pH} = 8,32$, значение которой характеризует пониженное содержание свободных ионов H^+ относительно OH^- т.е. общей щелочной реакцией системы. В первые $48 \cdot 60^2$ с при постоянной концентрации спирта (крепость ВСС – 39,94 % об.) и термостатировании системы ($t= 23,5^\circ\text{C}$), скорость обмена гидроксильного OH -протона этанола находится в промежуточной области, с возможностью отдельного наблюдения сигналов. В интервале от $\tau=48 \cdot 60^2$ с до $120 \cdot 60^2$ с за счет перестройки структуры системы протонный обмен ускорился и, начиная с $\tau=120 \cdot 60^2$ с наблюдается только один общий сигнал подвижных протонов несимметричной формы. Величина химического сдвига суммарного сигнала $\delta_{\text{OH}}=4,76$ ppm ($\tau=120 \cdot 60^2$ с) начинает постепенно расти и переходит в более «слабые поля» до величины $\delta_{\text{OH}}=4,80$ ppm ($\tau=312 \cdot 60^2$ с), что также подтверждает уменьшение pH системы относительно первоначальной величины.

Сигнал метильной CH_3 -группы представлен в виде триплета с соотношением интенсивностей 1:2:1 и химическим сдвигом $\delta_{\text{CH}_3}=(1,05 \dots 1,10)$ ppm, сигнал метиленовой CH_2 -группы – в виде квартета с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 и химическим сдвигом $\delta_{\text{CH}_2}=(3,50 \dots 3,57)$ ppm.

Сигнал внешнего стандарта ацетона- d_6 имеет химический сдвиг $\delta_{\text{ацетон-d}_6}=2,76$ ppm.

На рисунках 3.18-3.19 приведены одномерные протонные спектры ВСС, приготовленной на деминерализованной посредством обратного осмоса (ГОУ 15.9-37-237:2005 [72]) воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функционирования (жизни) системы (с) и химического сдвига группы протонов (ppm).

Первый спектр ($\tau=0 \cdot 60^2$ с) характеризуется одним суммарным сигналом подвижных протонов – OH этанола и H_2O . Компонента $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$ представлена в виде симметричного синглета с химическим сдвигом $\delta_{\text{OH}}=4,73$ ppm. Форма суммарного $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$ протона симметричная с уширенным основанием и вершиной правильной

формы.

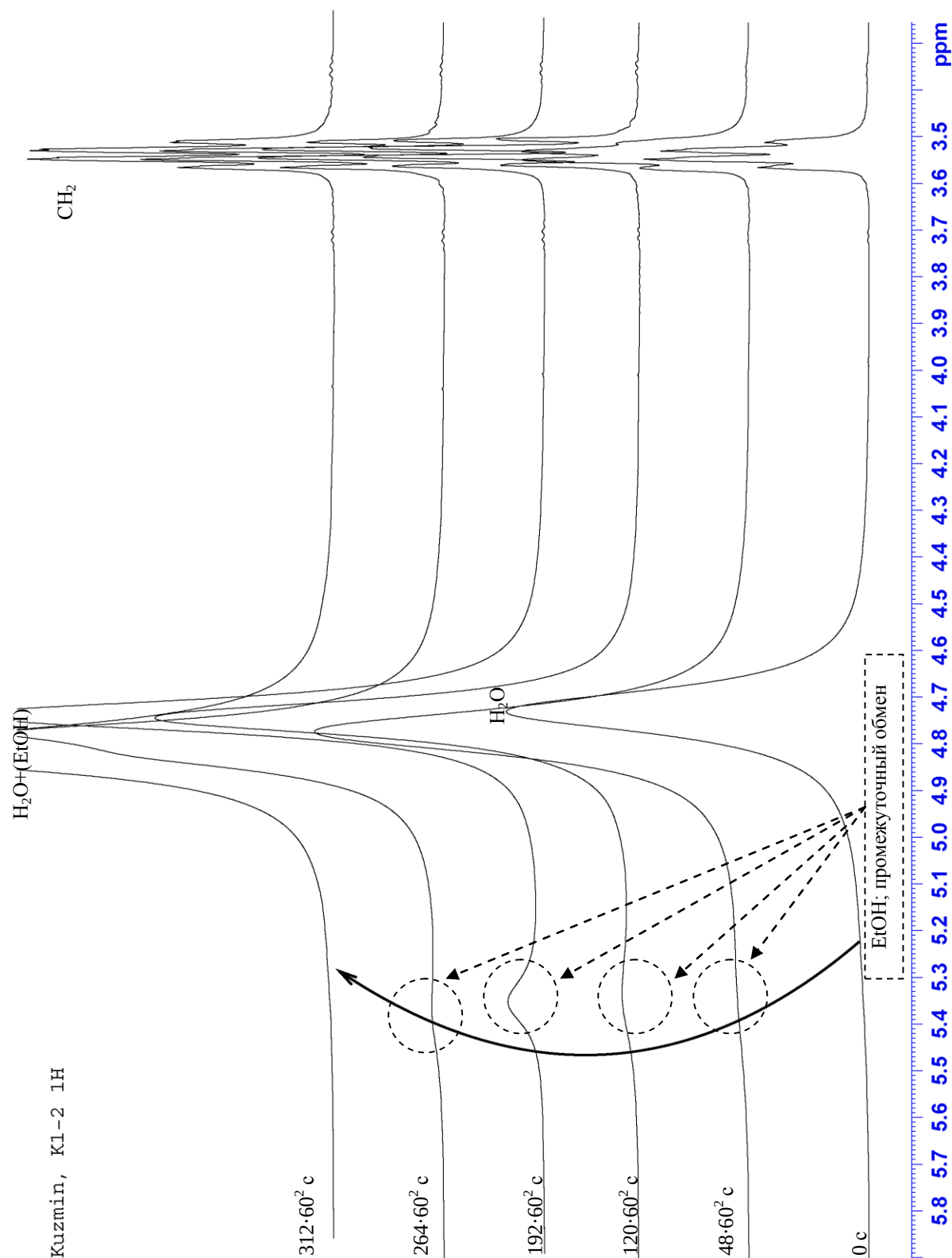


Рисунок 3.18 - Одномерные протонные спектры ВСС, приготовленной на деминерализованной посредством обратного осмоса воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функционирования системы

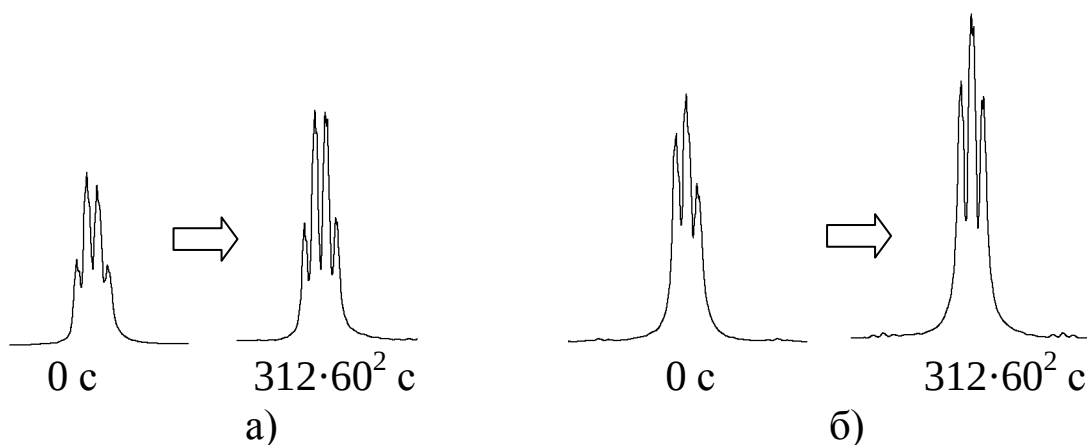


Рисунок 3.19 - Изменение вида спектров протонов CH_2 и CH_3 этанола в ВСС, приготовленной на деминерализованной посредством обратного осмоса воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функционирования системы: а – CH_2 ; б – CH_3

На втором спектре ($\tau=48 \cdot 60^2$ с) в области гидроксильных протонов этанола и воды присутствуют два отдельных сигнала – ОН этанола и H_2O воды. Компонента мультиплета гидроксильного ОН-протона этанола представлена в виде едва заметной выпуклости (начало зарождения сигнала), которая находится в более слабом поле с химическим сдвигом $\delta_{\text{OH}}=5,35$ ppm. Сигнал H_2O -протонов воды представлен в виде удлиненного синглета симметричной формы с уширенным основанием, который находится при $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,78$ ppm. Разница в химических сдвигах между ОН-протоном этанола и H_2O -протоном в этот момент ($\tau=48 \cdot 60^2$ с) составляет $\Delta\delta_{\text{OH}}=0,57$ ppm.

Третий спектр ($\tau=120 \cdot 60^2$ с) также характеризуется двумя отдельными пиками – ОН этанола и H_2O -протоном воды. Компонента мультиплета ОН-протона этанола представлена в виде широкого синглета, с химическим сдвигом $\delta_{\text{OH}}=5,33$ ppm. Компонента H_2O -протона представлена в виде синглета симметричной формы с уширенным основанием, с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,75$ ppm. Разница в химических сдвигах между ОН-протоном этанола и H_2O -протоном воды составляет $\Delta\delta_{\text{OH}}=0,58$ ppm.

Четвертый спектр ($\tau=192 \cdot 60^2$ с) также характеризуется двумя отдельными пиками – ОН этанола и H_2O воды. Компонента ОН-протона этанола представлена в виде широкого синглета с химическим сдвигом $\delta_{\text{OH}}=5,36$ ppm. Компонента H_2O -протона представлена в виде почти симметричного синглета формы с уширенным основанием и вершиной неправильной формы, с выпуклостью в левой части с

химическим сдвигом $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,74$ ppm. Разница в химических сдвигах между ОН-протоном этанола и H_2O -протоном воды составляет $\Delta\delta_{\text{OH}}=0,62$ ppm.

Пятый спектр ($\tau=264 \cdot 60^2$ с) также характеризуется разделением пиков – ОН этанола и воды. Компонента мультиплета ОН-протона этанола представлена в виде едва заметной выпуклости, которая находится в более слабом поле с химическим сдвигом $\delta_{\text{OH}}=5,38$ ppm. Компонента H_2O -протона воды представлена в виде почти симметричного синглета формы с уширенным основанием и вершиной неправильной формы, за счет существенной выпуклости в левой части сигнала с химическим сдвигом $\delta_{\text{H}_2\text{O}}=4,80$ ppm. Разница в химических сдвигах между ОН-протоном этанола и H_2O составляет $\Delta\delta_{\text{OH}}=0,58$ ppm.

Шестой спектр ($\tau=312 \cdot 60^2$ с) характеризуется одним суммарным пиком – $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$, который представлен в виде уширенного синглета с химическим сдвигом $\delta_{\text{OH}}=4,82$ ppm.

Наблюдаемая картина свидетельствует о сложной динамике процессов достижения равновесия в растворе для ВСС полученной при смешении деминерализованной посредством обратного осмоса воды с уровнем $\text{pH} = 5,05$ и СЭР класса «Люкс». При этом в полученной сортировке устанавливается слабощелочная среда ($\text{pH}= 7,60$).

В интервале времени от $48 \cdot 60^2$ с до $264 \cdot 60^2$ с после смешения, при постоянной концентрации спирта (крепость ВСС – 39,92 % об.) и термостатировании системы ($t= 23,5^\circ\text{C}$), наблюдается «восстановление» положения сигнала гидроксильного ОН-протона этанола, сначала «уходящего» из-под сигнала H_2O -протона воды, а затем претерпевающего эволюцию, обычно наблюдаемую для системы спирт/вода. Можно предположить, что первоначальное разделение сигналов связано с процессом восстановления структуры воды, нарушенной при деминерализации обратным осмосом. Далее, идет уже обычный процесс образования устойчивой системы спирт/вода с высокой степенью объединения протонов и характерными для нее скоростями обмена. Низкие скорости обмена (раздельное наблюдение сигналов гидроксила и воды) можно связать с существенной микрогетерогенностью системы и соответствующим барьерным эффектом, снижающим эффективную скорость обмена протонов.

На спиртах, приведенных на рисунке 3.18 и рисунке 3.19 а и б, сигнал метильной CH_3 -группы представлен в виде триплета с соотношением интенсивностей 1:2:1 и химическим сдвигом $\delta_{\text{CH}_3}=(1,06...1,10)$ ppm, а сигнал метиленовой CH_2 -группы – в виде

квартета с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 и химическим сдвигом $\delta_{\text{CH}_2}=(3,52\dots3,58)$ ppm. При этом сигнал внешнего стандарта ацетона- d_6 имеет химический сдвиг $\delta_{\text{ацетон-d}_6}=2,76$ ppm.

На рисунках 3.20-3.21 приведены одномерные протонные спектры ВСС, приготовленной на умягченной за счет Na-катионитного обмена (СОУ 15.9-37-237:2005 [72]) воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функционирования системы.

Все шесть спектров характеризуются одним суммарным пиком – H_2O воды и ОН этанола. Компонента $\text{H}_2\text{O}+(\text{EtOH})$ представлена в виде симметричного синглета, с химическим сдвигом: $\tau=0$ с – $\delta_{\text{ОН}}=4,76$ ppm; $\tau=48\cdot60^2$ с – $\delta_{\text{ОН}}=4,81$ ppm; $\tau=120\cdot60^2$ с – $\delta_{\text{ОН}}=4,79$ ppm; $\tau=192\cdot60^2$ с – $\delta_{\text{ОН}}=4,78$ ppm; $\tau=264\cdot60^2$ с – $\delta_{\text{ОН}}=4,82$ ppm; $\tau=312\cdot60^2$ с – $\delta_{\text{ОН}}=4,80$ ppm. Форма суммарного сигнала во всех спектрах в основном симметричная, с уширенным основанием и вершиной неправильной формы. Вершина имеет основной и дополнительный высокопольный пик. С увеличением времени «жизни» системы сигнал сглаживается.

Таким образом, в процессе создания ВСС при смешении умягченной за счет Na-катионитного обмена воды с уровнем $\text{pH} = 6,71$ и СЭР класса «Люкс» получена сортировка с уровнем $\text{pH} = 7,84$, то есть слабощелочной реакцией. Скорость протонного обмена в системе достаточно высока, и отдельные сигналы гидроксила и воды не наблюдаются даже сразу после смешения.

Сигнал метильной CH_3 -группы представлен в виде триплета с соотношением интенсивностей 1:2:1 и химическим сдвигом $\delta_{\text{CH}_3}=(1,04\dots1,08)$ ppm, сигнал метиленовой CH_2 -группы – в виде квартета с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 и химическим сдвигом $\delta_{\text{CH}_2}=(3,50\dots3,55)$ ppm.

На основании проведенного исследования установлено принципиальное различие поведения ВСС, полученных из спирта и воды, прошедшей различную обработку. Система с неуставившимся равновесием для ВСС из СЭР класса «Люкс» и питьевой воды имеет отличительные органолептические свойства – дегустационную оценку – 9,43 балла (внешний вид – бесцветная жидкость с осадком, запах – резкий спиртовый, вкус – тяжелый); для ВСС из СЭР класса «Люкс» и деминерализованной воды посредством обратного осмоса с дегустационной оценкой – 9,30 балла (внешний вид – бесцветная жидкость без осадка, запах – резкий спиртовый, вкус – кисло-горький, жгучий).

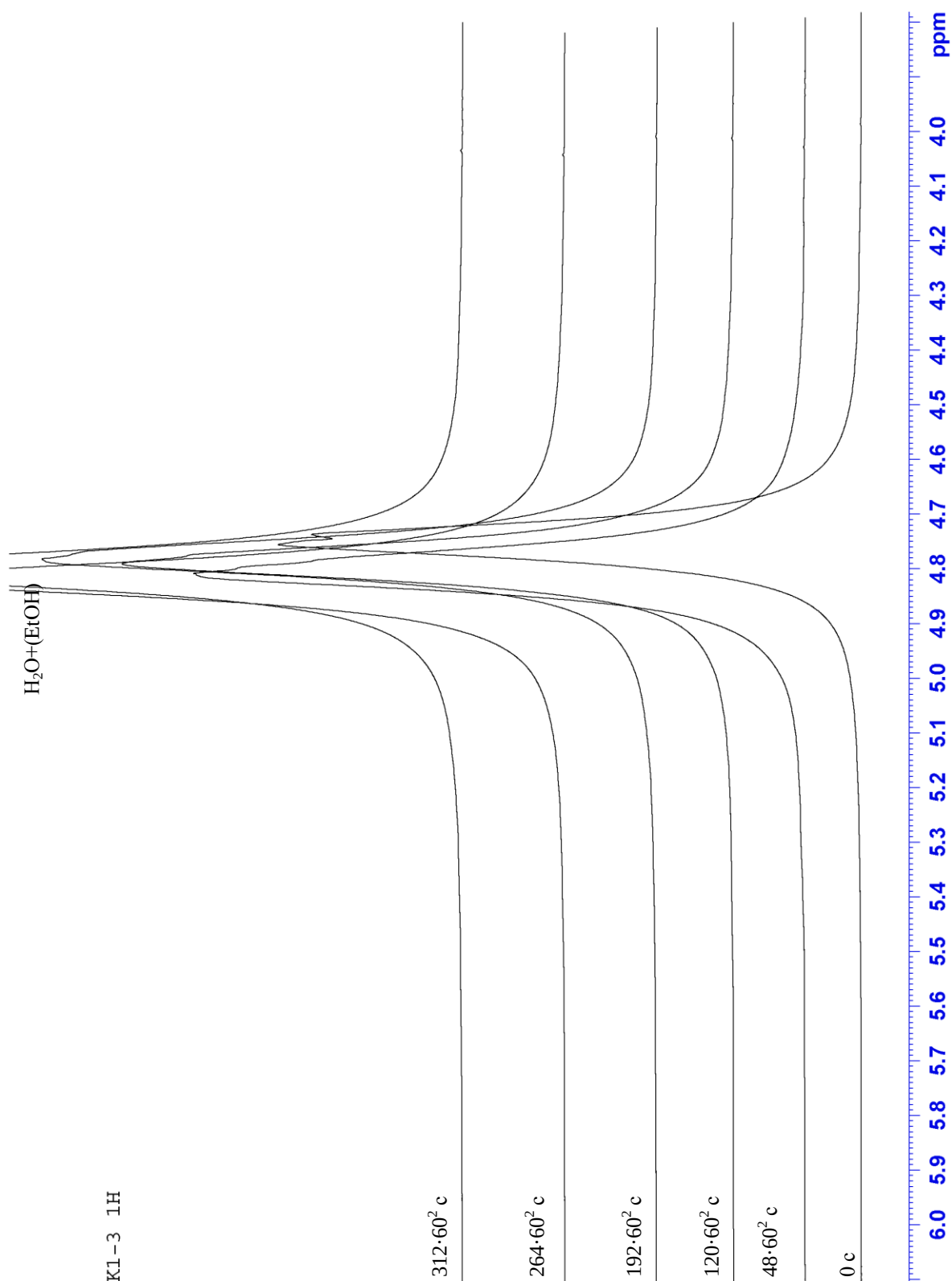


Рисунок 3.20 - Одномерные протонные спектры ВСС, приготовленной на умягченной за счет Na -катионитного обмена воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функционирования системы

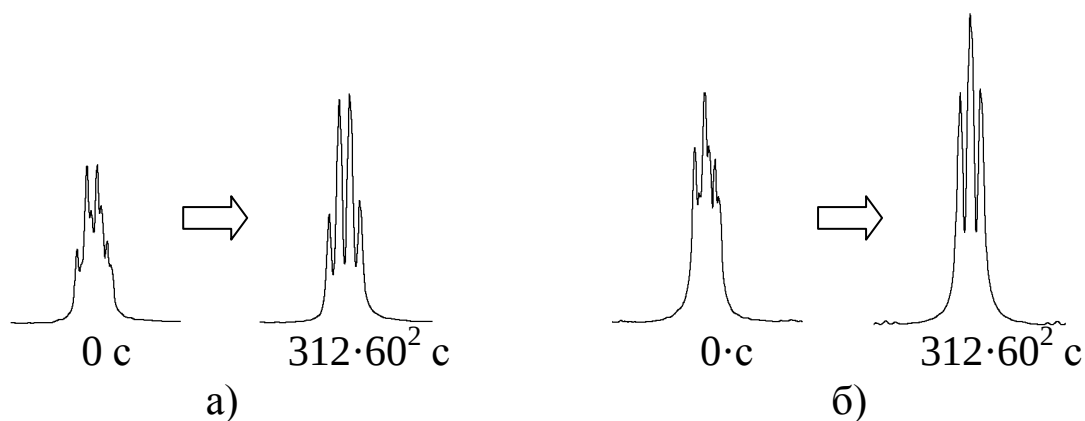


Рисунок 3.21 - Изменение вида спектров этанола в ВСС, приготовленной на умягченной за счет Na-катионитного обмена воде и СЭР класса «Люкс», в зависимости от времени функционирования системы: а – CH_2 ; б – CH_3

Система с установившимся равновесием характерна для ВСС из СЭР класса «Люкс» и ТВ – умягченной за счет Na-катионитного обмена, которая отличается наилучшими органолептическими свойствами, с наибольшей дегустационной оценкой – 9,49 бал. (внешний вид – бесцветная жидкость без осадка, запах – резкий спиртовый, вкус – горьковатый, смягченный).

Полученные результаты согласуются с традиционной технологией получения продукта, включающей использование термодинамически равновесной (природной) воды.

Таким образом, получены экспериментальные доказательства зависимости как скорости и характера установления термодинамического равновесия, так и получения оптимальных органолептических характеристик водки от способа водоподготовки и времени контакта компонентов ВСС.

Показано, что для обеспечения получения высоких характеристик водочных продуктов, полученных с использованием воды обратного осмоса необходимо проведение дополнительных исследований с целью поиска оптимальных параметров постобработки ВСС.

3.4. Характеристика свойств и показателей качества адсорбентов, используемых для очистки водки

В первую очередь необходимо указать характеристики адсорбента, с помощью которого происходит очистка сортировки и перевод её в новое качественное состояние – состояние водки, со

своими характерными свойствами. При прочих равных условиях величина адсорбции веществ на поверхности адсорбента тем выше, чем больше удельная поверхность адсорбента [142, 182, 379, 392].

В ликеро-водочном производстве преимущественно применяются пористые адсорбенты на основе углеродных материалов, которые имеют внутреннюю поверхность пор с площадью на несколько порядков больше, чем внешняя поверхность [121, 199]. В качестве этих материалов широко применяют АУ.

Природные угли являются природными полимерами, состав и структура которых меняется в зависимости от возраста угля [224]. Органическое вещество углей состоит в основном из углерода (до 96%) и небольших количеств водорода (1 – 2,5%), азота (0,3 – 1,5%) и серы (от 0 до 1%). В состав минеральных веществ входят: железо, алюминий, магний, калий, кальций и кремний, которые играют роль катализаторов [24].

Каркас пористого углеродного материала представляет собой конструкцию, подобную структуре графита – состоит из очень мелких кристаллитов с графитовой решёткой, сложенных в тонкие плёнки [24]. Хотя графитовые кристаллиты представляют собой плоскости протяженностью 2 – 3 нм, образованные шестичленными кольцами, типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга в АУ нарушена – слои беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении, перпендикулярном плоскости слоев [198, 491] (рисунок 3.22).

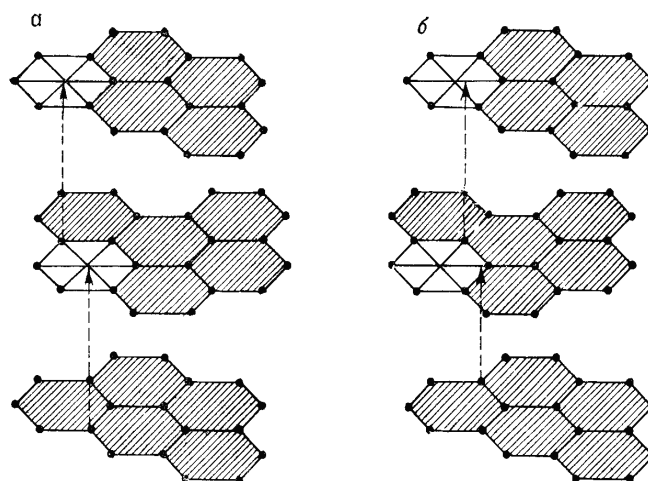


Рисунок 3.22 - Структура графитовых слоев: а – упорядоченная структура в графите; б – неупорядоченная структура в микрокристаллическом углероде (АУ) [198].

Расстояние между слоями в АУ больше, чем у графита (0,3354 нм) и составляет от 0,344 до 0,365 нм. Диаметр заключенного в одной плоскости строительного элемента составляет 2,0 – 2,5 нм, а иногда и больше. Высота пачки слоев равна 1,0 – 1,3 нм. Таким образом, графитовые кристаллиты в АУ содержат 3 – 4 параллельных углеродных слоя [198].

В большинстве АУ наряду с порами неправильной формы преобладают V-образные, бутылкообразные поры с узкими входами [198], чаще всего встречаются поры в виде агрегатов сферических частиц и щелевидные поры [392]. В АУ различают три разновидности пор – макропоры, мезопоры (переходные поры) и микропоры, которые отличаются механизмом сорбции паров и газов [24].

Макропоры имеют очень большой верхний предел радиуса кривизны (около 2000 нм), нижний предел – около 100 нм, удельный объём находится в интервале 0,2 – 0,8 см³/г, удельная поверхность 0,5 – 2 м²/г. На поверхности макропор невозможна капиллярная конденсация паров, а сами поры являются лишь каналами для проникновения веществ в глубь сорбента [24, 198].

Мезопоры – значительно меньше макропор, радиус их кривизны от 1,5 до 100 нм, удельный объём находится в интервале 0,02 – 0,10 см³/г, удельная поверхность 20 – 70 м²/г. Заполнение объёма этих пор уже возможно при капиллярной конденсации паров. На их поверхности может происходить адсорбция паров при давлениях ниже соответствующих капиллярной конденсации [24, 198, 223].

Микропоры – самые мелкие поры АУ, имеющие радиус меньше 1,5 нм. Удельный объём находится в интервале 0,20 – 0,60 см³/г. В микропорах весь объём пор представляет пространство, в котором проявляется адсорбционное поле. Микропоры заполняются адсорбатом при низких парциальных давлениях, еще до капиллярной конденсации. Поэтому микропорам принадлежит определяющая роль в процессах адсорбции [24, 198].

Различают также супер-, ультра- и субмикропоры (таблица 3.21).

Распределение пор по радиусам в АУ бывает весьма различным. В соответствии с этим различают крупнопористые АУ, которые, однако, всегда содержат тонкие поры, и тонкопористые АУ, которые кроме микропор могут включать и крупные поры. В таблице 3.22 приведено распределение пор в АУ [198].

Таблица 3.21 – Классификация пор

Наименование пор	Размер пор, нм, согласно [223]	Размер пор, нм, согласно [198]
Субмикропоры	-	< 0,4
Микропоры:	< 2	0,4 – 2,0
- ультрамикропоры	< 0,6 – 0,7	-
- супермикропоры	0,7 – 2	-
Мезопоры	2 – 50	2 – 50
Макропоры	> 50	> 50

Таблица 3.22 – Характеристика АУ по пористости (объем пор в мл/г) [198]

Наименование угля	Микропоры D < 2 нм	Мезопоры D = 2-50 нм	Макропоры D > 50 нм
АУ, крупнопористые, мл/г	0,1 – 0,2	0,6 – 0,8	0,4
АУ, тонкопористые, мл/г	0,6 – 0,8	0,1	0,3
Активный кокс, мл/г	0,1	0,1	0,1
Углеродное молекулярное сито, мл/г	0,25	0,05	0,1

Для различных областей применения требуются углеродные сорбенты со специфическим комплексом свойств: определенной пористой структурой, специфическим составом поверхностных функциональных групп требуемой формы, прочностью, степенью чистоты [223].

АУ характеризуются большой площадью внутренней поверхности (достигающей $500 - 1000 \text{ м}^2/\text{г}$), благодаря чему они могут извлекать из ВСС и удерживать в объеме сорбирующих пор те органические примеси, которые ухудшают дегустационные свойства водок [24, 102, 205, 323, 349].

Основные сорбционные характеристики угля следующие.

Адсорбционная активность по йоду определяет сорбционную способность АУ в отношении примесей органических веществ, присутствующих в сортировке (сивушных масел) [347].

Адсорбционная активность по уксусной кислоте характеризует каталитические характеристики угля. Если активность АУ ниже 15 единиц, рекомендуется регенерировать АУ или заменять его. Высокий показатель приводит к повышению содержания альдегидов в сортировке [349, 456].

Прочность углеродного сорбента дает возможность выдерживать напор жидкости и не размельчаться при трении частиц друг о друга

[102, 253, 323, 349].

Фракционный состав. Высокое содержание мелких частиц (пыли) АУ приводит к повышенному уносу его во время работы колонн, а также к «взрыхлению» слоя угля в колонне из-за неравномерного прохождения сортировки, что приводит к дополнительному истиранию угля и снижает эффективность очистки [24, 349]. Одна из причин повышенного содержания в угле частиц мелкой фракции – недостаточно эффективно проведенный рассев [24].

МД золы регламентирует количество минеральных примесей в сорбенте. Низкая зольность и особенно малое содержание водорастворимой золы АУ понижают его способность к альдегидообразованию [24, 102, 323, 349].

Окисляемость сортировки до и после угольной колонки, определяемой по методу Ланга, является дополнительным показателем эффективности действия АУ. Например, поскольку окисляемость сортировок может быть снижена за счет содержания непредельных соединений, удаление кротонового альдегида на АУ приводит к улучшению этого показателя [261]. Разница в окисляемости между водкой и сортировкой при 20°С должна быть не меньше 2,5 мин для высокосортных водок и 2 мин для водок на спирте «ВО». Чем больше разность в окисляемости, тем лучше органолептика. Если разница в показателях не отвечает этим величинам, АУ регенерируют или заменяют на новый [347, 456].

Стоимость АУ является важным технико-экономическим фактором [253].

Для обработки сортировки, наряду с традиционным берёзовым углем, перспективным направлением в ЛВП является использование новых марок АУ из фруктовых косточек, скорлупы кокосовых и грецких орехов [349] и другого растительного сырья [280].

Традиционно используемый берёзовый АУ марки БАУ имеет наименьшую массу 200 г/дм³, объём пор составляет (см³/г): суммарный – 1,50; макропор – 1,19; переходных пор (мезопор) – 0,08; микропор – 0,23, удельная поверхность переходных пор – 57 м²/г [24]. АУ изготавливается из древесного угля марки А, обработкой его водяным паром при температуре выше 800°С и предварительного или последующего дробления [24, 205, 349, 366, 477]. Наряду с этим существуют другие способы пиролиза и активации АУ из твердого органического сырья [57, 223, 320].

Требования к древесному дробленому АУ, согласно ГОСТ 6217-

74 [477], указаны в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Требования к углю марки БАУ-А, согласно ГОСТ 6217-74 [477]

Наименование показателя	Норма для БАУ-А	Метод анализа
Внешний вид	Зерна черного цвета без механических включений	Визуально
Адсорбционная активность по йоду, %, не менее	60	ГОСТ 6217-74 [477]
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г, не менее	1,6	ГОСТ 17219-71 [475]
Насыпная плотность, г/дм ³ , не более	240	ГОСТ 16190-70 [417]
Фракционный состав, МД остатка на сите с полотном: №36, %, не более №10, %, не менее на поддоне, %, не более	2,5 95,5 2,0	ГОСТ 16187-70 [418]
МД золы, %, не более	6	ГОСТ 12596-67 [476]
МД влаги, %, не более	10	ГОСТ 12597-67 [416]
Прочность, %, не менее	-	ГОСТ 6217-74 [477]

С.В. Портной [366], А.Н. Петров и др. [349] провели сравнительный анализ АУ и отмечают следующие основные достоинства угля БАУ-А:

- обработка ВСС АУ сопровождается течением окислительно-восстановительных реакций и многокомпонентного процесса адсорбции микропримесей СЭР;

- высокая удельная поверхность (500 – 800 м²/г) при надлежащей адсорбции органических примесей и каталитических процессов образования новых веществ.

При этом уголь марки БАУ-А имеет такие недостатки [229]:

- высокая щелочность поверхности АУ (уровень рН АУ – от 9 до 11);

- низкая механическая прочность [274] 37 – 42% или около 25 кг/см² приводит к значительным потерям угля в процессе эксплуатации [102, 323, 350];

- содержание водорастворимой золы в диапазоне 0,5...0,7 % по массе;

- самосортирование угля (зёрна больших размеров

располагаются в середине колонки, а меньших – у периферии), вследствие чего скорость движения сортировки по поперечному сечению колонки неодинакова.

На основании анализа нами сделаны выводы, что АУ марки БАУ-А не отвечают в полной мере требованиям ЛВП. Поэтому нужен дополнительный анализ АУ по следующим показателям: прочность на истирание; адсорбционная активность по методу Шульмана и Бабковой; адсорбционная активность по уксусной кислоте (метод Ошмяна), для определения каталитических свойств.

Применение новых марок АУ, получаемых из фруктовых косточек, скорлупы кокоса, грецких орехов, требует проведения работ по определению технологических режимов обработки сортировки [349].

По данным [45, 277], АУ косточковый марки УАК-2 в сравнении с углём БАУ-А имеет более высокую исходную активность по адсорбции уксусной кислоты (УАК – 130, БАУ-А – 60 ед.), большую разность в окисляемости между водкой и сортировкой (УАК – 3,8; БАУ-А – 3,0 мин.), больший межрегенерационный период и прочность (более 70%).

Анализ [45, 102, 277, 321, 323, 358] позволил сделать следующие выводы:

- АУ марки ВСК и МеКС на 50 – 70 % имеют большую поглотительную способность по органическим примесям;
- АУ из косточки фруктовых плодов и скорлупы кокосового ореха являются более чистыми адсорбентами, так как содержат меньшее количество золы, особенно водорастворимой;
- насыпная плотность этих углей в 2 – 3 раза выше чем у БАУ-А, что позволит в аналогичное число раз увеличить скорость фильтрования, сократить количество угольных колонок и освободить производственные площади;
- прочность в 2 раза выше чем у БАУ-А, что позволяет сократить норму расхода АУ;
- увеличение ресурса работы угля до регенерации и возможность последующего 7-10-кратного использования за счёт термической реактивации;
- экономия спирта.

По данным [40, 148, 401, 452], использование АУ с нанесенными на его поверхность частицами коллоидно-диспергированного серебра, позволяет получать водку с лучшими органолептическими и физико-

химическими показателями. В результате электрохимической разности потенциалов, возникающей между серебром и углём, происходит более благоприятное протекание окислительно-восстановительных реакций и реакций этерификации [40, 148, 452]. При этом повышается твердость угля и снижается его истирание; повышается ресурс работы АУ. Основным преимуществом этого способа является решение проблемы накопления альдегидов при остановках процесса обработки сортировок, поскольку в данном случае резко уменьшается как количество АУ, так и объем контактирующей с ним сортировки [401]. Эффективность обработки сортировки со временем снижается в результате постепенной вымываемости серебра с поверхности угля [40, 148, 452].

Среди природных минералов, которые возможно использовать в качестве альтернативных в ЛВП, следует отметить глинистые алюмосиликаты – цеолиты [222]. Цеолиты, содержащие значительное число катионов, способны эффективно и селективно извлекать различные ионы из растворов, обеспечивать их концентрирование. Объем цеолита пронизан трехмерной системой однородных отверстий и каналов, диаметр входных отверстий составляет 0,26 нм, что совпадает с размерами молекулы воды [222].

Для выбора эффективных сорбентов В.В. Манк, Л.Н. Мельник изучили несколько доступных природных дисперсных минералов: морденит, клиноптилолит, монтмориллонит, сапонит, глауконит, гидрослюда, палыгорскит [280]. Результаты хроматографических исследований содержания основных примесей СЭР в сортировках (альдегидов, сложных эфиров, высших спиртов) позволили им сделать выводы, что все изученные минералы активно адсорбируют высшие спирты. Палыгорскит, гидрослюда хорошо очищают сортировку от альдегидов и сложных эфиров, а также эффективно сорбируют высшие спирты, уменьшая начальное содержание в 3-4 раза. Недостатком цеолитов является то, что в их состав могут входить опасные для живых организмов соединения алюминия и свинца [521]. Более детальная информация по цеолитам представлена в специальных исследованиях [118, 335, 415].

Лучшим адсорбентом альдегидов, по сравнению с АУ, является силикагель [24]. Высказывалось предположение, что он сорбирует метанол [555]. Недостатком силикагеля является низкая его стойкость в щелочных растворах. Поскольку на практике ВСС имеют слабощелочную среду, возможно постепенное обогащение их

соединениями кремния, что может провоцировать образование помутнений и осадков в готовой продукции.

3.5. Характеристика свойств и показатели качества водок

Национальным стандартом ДСТУ 4256:2003 [113] установлены требования к органолептическим, физико-химическим показателям и содержанию тяжелых металлов и мышьяка в водках и водках особых. Нормируются органолептические показатели – внешний вид (прозрачность), цвет, вкус и запах; 7 физико-химических показателей; 5 наименований тяжелых металлов.

По органолептическим показателям водки и водки особые должны соответствовать требованиям, согласно таблицы 3.24.

Таблица 3.24 – Органолептические показатели водок и водок особых, согласно ДСТУ 4256:2003 [113]

Наименование показателя	Характеристика	Метод контроля
Внешний вид	Прозрачное вещество без посторонних примесей и осадка	Согласно ДСТУ 4165 [112]
Цвет	Бесцветное вещество	
Вкус и аромат	Характерные для водок без постороннего вкуса и аромата, в водках особых разрешен слегка ощутимый характерный аромат	

Минимально допустимые требования дегустационных оценок для водок и водок особых на спиртах разных классов представлены в таблице 3.25 [360].

Таблица 3.25 – Дегустационная оценка водок и водок особых из СЭР, баллы, не менее [360]

Показатель качества	Люкс	Экстра	ВО	Люкс	Экстра	ВО	Люкс	Экстра	ВО
	Отличного качества			Хорошего качества			Удовлетворительно го качества		
Прозрачность и цвет	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Аромат	3,7	3,7	3,6	3,7	3,6	3,5	3,6	3,5	3,4
Вкус	3,8	3,7	3,7	3,7	3,6	3,6	3,6	3,5	3,4
Общая оценка	9,5	9,4	9,3	9,4	9,2	9,1	9,2	9,0	8,8

По содержанию тяжелых металлов и мышьяка водки и водки особые должны соответствовать требованиям ДСТУ 4256:2003 [113], указанным в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Содержание тяжелых металлов и мышьяка в водках и водках особых, согласно [113]

Наименование показателя	Допустимый уровень, мг/кг, не более	Метод контроля
Свинца	0,3	ГОСТ 26932-86 [446]
Кадмия	0,03	ГОСТ 26933-86 [442]
Ртут	0,005	ГОСТ 26927-86 [445]
Цинка	10,0	ГОСТ 26934-86 [421]
Меди	5,0	ГОСТ 26931-86 [444]
Мышьяка	0,2	ГОСТ 26930-86 [443]

По физико-химическим показателям водки и водки особые должны соответствовать требованиям, указанным в таблицах 3.27–3.28.

Таблица 3.27 – Физико-химические показатели водок, согласно ДСТУ 4256:2003 [113]

Наименование показателя	Значение показателя для водок из СЭР			
	ВО	Экстра	Люкс	Пшеничная слеза
Крепость, %	37,5 – 56,0			
Щелочность – объём соляной кислоты с (HCl)=0,1 моль/дм ³ , израсходованной на титрование 100 см ³ водки, см ³	1,0-3,5	0,5-3,5		
МК альдегидов в пересчете на уксусный альдегид БС, мг/дм ³ , не более	8,0	6,0	4,0	3,0
МК сивушного масла в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в БС, мг/дм ³ , не более	4,0	3,0	2,0	2,0
МК сивушного масла в пересчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³ , не более	10,0	7,0	4,0	3,0
МК сложных эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в БС, мг/дм ³ , не более	10,0	7,0	5,0	2,0
Объёмная доля метилового спирта в пересчёте на БС, %, не более	0,03	0,02	0,01	0,005

Таблица 3.28 – Физико-химические показатели водок особых, согласно ДСТУ 4256:2003 [113]

Показатели	Особые водки из СЭР			
	ВО	Экстра	Люкс	Пшеничная слеза
Крепость, %	37,5 – 56,0			
Щелочность – объём соляной кислоты с (HCl)=0,1 моль/дм ³ , израсходованной на титрование 100 см ³ водки, см ³	1,0-3,5	0,5-3,5		
МК альдегидов в пересчете на уксусный альдегид БС, мг/дм ³ , не более	8,0	8,0	6,0	4,0
МК сивушного масла в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в БС, мг/дм ³ , не более	5,0	4,0	3,0	2,0
МК сивушного масла в пересчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³ , не более	10,0	7,0	4,0	3,0
МК сложных эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в БС, мг/дм ³ , не более	15,0	10,0	7,0	3,5
Объёмная доля метилового спирта в пересчёте на БС, %, не более	0,03	0,02	0,01	0,005

В этой связи следует отметить работу А.В.Воробьевой и др. [209], в которой качество ЛВИ и винодельческой продукции рассматривается в количественной форме. В ней авторы представляют качество как совокупность основных показателей безопасности, физико-химических и органолептических данных. Были выбраны 8 показателей безопасности, 13 физико-химических показателей и 4 органолептических показателей. При этом значимость всех физико-химических и токсикологических показателей равна 0,1, а органолептических – 0,3. В качестве «эталонных» были выбраны нулевые значения показателей, за исключением показателей: уровень рН – 7,0; прозрачность – $100\%T^{1=50}_{\text{СФ364}}$; суммарной бальной оценки – 10 баллов. Во всех рассмотренных в этой работе случаях минимальное значение интегрального критерия качества было равно 72%.

3.6. Современные способы повышения качества алкогольной продукции

3.6.1 Стойкость алкогольной продукции в процессе хранения

Под стойкостью алкогольной продукции понимают способность данной продукции сохранять свои свойства в процессе хранения.

На сегодняшний день существует большое количество публикаций, которые посвящены изучению стойкости алкогольной продукции [37, 52, 169, 255, 259, 260, 263, 266, 275, 276, 278, 283, 426, 437, 485, 486, 492, 496].

Так, продолжительное хранение алкогольной продукции в различных температурных условиях сопровождается рядом физико-химических изменений [278]: снижение содержания СЭР при температуре хранения 20, 35 и 43°C с 40,1% об., соответственно, до 40,0; 39,9 и 39,7 % об.; повышение содержания альдегидов в водке при температуре 20°C – с 2,0 до 3,0 мг/дм³ БС и температуре 43°C – до 4,5 мг/дм³ БС, что согласуется с результатами работы [492] о влиянии кислорода, содержащегося в водочных изделиях в пределах 6,6 – 6,9 см³/дм³, на образование альдегидов; увеличение величины плотного остатка водки при температуре 20°C – на 0,277 г/л и температуре 43°C – на 0,360 г/л; увеличение уровня pH при температуре 20°C – с 8,6 до 8,8, и температуре 43°C – до 9,0 [278]. В течение первых 2 – 3 месяцев хранения водки процесс ее взаимодействия со стеклом бутылок наиболее активен, потом он несколько замедляется [275].

При длительном хранении водок в бутылках из стекла (в том числе и с сахаром) с внутренней их поверхности в раствор переходят и взаимодействуют такие компоненты стеклотары, как: Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Si⁴⁺, которые и являются основной первопричиной изменений, происходящих в составе водок [259, 260, 276]. При этом, с одной стороны, сахара, обладая способностью избирательно реагировать с кальцием, извлекаемым из стекла, образует в растворе сахариты кальция, растворимость которых в присутствии этилового спирта значительно понижается, и они выпадают в осадок [278]. Исследованиями [169, 437] установлено присутствие моносахаров, которые могли появиться или в результате инверсии сахарозы в процессе длительного хранения изделий в стеклянных бутылках, или вследствие каталитического действия частично окисленного АУ, или под влиянием неорганических элементов [266].

Проведенные исследования [485, 486] показали, что в алкогольной продукции могут наблюдаться мелкодисперсные включения, состоящие из частиц пылевидного угля, склонные к

агломерации и их укрупнению в процессе хранения готовых изделий [486].

В работах Макеевой А.Н. [278] и Бурачевской В.Ю. [37] были сделаны следующие выводы: длительное хранение водочных изделий в стеклотаре сопровождается взаимодействием и физико-химическими изменениями их состава, которые в итоге могут ухудшить аналитические и дегустационные показатели водок; с повышением температуры хранения выше 20°C взаимодействие между водкой и стеклотарой усиливается, показатели качества ухудшаются.

Однако при изучении стойкости алкогольной продукции недостаточно уделено внимание воздействию кратковременных температур (низких, высоких) на стабильность алкогольной продукции. Данные температурные характеристики могут отличаться от нормируемых по НД температур [60-63, 94, 113, 212, 310-312] при отгрузке, транспортировки, а также хранения. Потому, на наш взгляд вопрос остается недостаточно изученным.

Целью наших исследований является определение стойкости алкогольной продукции при кратковременном воздействии низких и высоких температур, в процессе гарантийного срока хранения и после его окончания.

Исходя из того, что алкогольные напитки не являются скоропортящимися продуктами и должны сохранять потребительские свойства длительное время (до 24 месяцев), за определенный промежуток времени даже краткосрочное воздействие высоких или низких температур может привести к нежелательным последствиям, которые могут проявиться через некоторое время.

Для проведения экспериментальных исследований нами определены экстремальные температуры, которые зафиксированы на территории Украины. В зимний период экстремальной является температура «-» 18°C, а в летний период максимальная температура воздуха в тени достигает +40°C, однако под прямыми солнечными лучами температура может достигать +50° С.

Возможный срок влияния экстремальных температур зависит от длительности перевозок по территории Украины. Согласно информации транспортной логистики, длительность доставки алкогольной продукции в пределах страны не превышает 3 суток. В связи с этим нами приняты условия проведения экспериментальных исследований: температуры «-» 18°C и +50°C, которые влияют на физико-химические и органолептические показатели алкогольной

продукции в течение 3 суток (72 часов).

Для моделирования высоких температур использовали суховоздушный термостат «Duracell» со стабильностью температуры $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Для моделирования низких температур использовали морозильную камеру Nord «Inter-300» с термодатчиком ТРМ 961 с погрешностью измерения температуры $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$. Температуру замерзания алкогольной продукции измеряли термометром ТЛ- 4 с погрешностью измерения $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Образцы, которые подвергались температурному воздействию в течение 72 часов, хранили вотапливаемом складе при температуре $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности – на уровне 75%. Контроль физико-химических показателей осуществляли на половине гарантийного срока хранения и после его окончания. Для сравнения использовали образцы, которые не подвергались влиянию указанных температур, а хранились при комнатной температуре.

Пробы отбирали и анализировали согласно действующей НД [112, 114, 309].

Объемную часть СЭР контролировали с помощью анализатора плотности «Anton Paar 4500» с абсолютной погрешностью измерения 0,02 % об. После предварительной перегонки проб. Образцы алкогольной продукции перед проведением анализа термостатировали 30 мин. При температуре $20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ в жидкостном циркуляционном термостате «Julabo F34 – ED» со стабильностью температуры $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$.

Фотометрический анализ образцов выполняли с помощью фотоэлектрического фотометра «КФК-3-01». Для газохроматографического анализа алкогольной продукции использовали аппаратно-программный комплекс «Кристалл-5000.1»: пламенно-ионизационный детектор, капиллярную колонку «НР Innosax» $60\text{м}\cdot 0,32\text{мм}\cdot 0,5\text{мкм}$, микрошприц «Agilent» объемом 10 мкл, программу «Хроматэк Аналитик 2.5», объем введенной пробы 1 мкл, коэффициент разделения потока 45:1, газ-носитель – азот. Температуры испарителя и детектора постоянны – 190°C и 200°C соответственно. Потенциометрические исследования проводили с помощью рН-метра «рН-150М» с комбинированным стеклянным электродом.

Для испытаний использовали алкогольную продукцию, которая произведена компанией «Олимп» (таблица 3.29) с содержанием СЭР от 7 до 40 % об.

Последствия краткосрочного воздействия температуры могут

проявляться как незамедлительно, так и через некоторое время. Если рассматривать замерзание, то оно является наиболее явным признаком несоответствия продукции. Поэтому, на первом этапе исследования нами были установлены температуры замерзания некоторых образцов алкогольной продукции (таблица 3.29), а затем рассмотрено влияние низких температур на качественные характеристики продукции.

Таблица 3.29 – Характеристика алкогольной продукции при определении её стойкости

Наименование алкогольной продукции	Требования НД	Срок годности, мес.	Объемная часть СЭР, % об.	Температура замерзания, °С
САН негазированный на основе натурального сока «Самба помаранч»	[311, 312]	6	7,5±0,5	–8,6
САН среднегазированный замутненный «Джин-тонік», «Екстрим кактус лайт»	[311, 312]	6	8,0±0,5	–7,4
САН среднегазированный прозрачный «Его піноколада»	[311, 312]	6	7,0±0,5	–9,0
Вино виноградное ординарное крепленое красное «Портвейн приморський»	[62]	4	17,0±0,5	–9,0
Вино п/я крепленое белое «Альмінська долина»	[312]	9	17,5±0,3	–8,4
Вермут ликерный «Вишня з коньяком», «Журавлина з коньяком»	[60]	12	24,0±0,5	не установлена (ниже –18,0)
Винный напиток п/я «Вишня з коньяком», «Мигдаль з коньяком»	[60]	9	24,0±0,3	не установлена (ниже –18,0)
Водка «На артезіанській воді», «Пшенична колоскова»	[113]	24	40,0±0,2	–26 ± 3 (–28,9 по [278])
Водка особая «Улюблена», «Буковинська»	[113]	12	40,0±0,2	–26 ± 3 (–28,9 по [278])
Настойка «Смачна з перцем»	[310]	6	40,0±0,3	не установлена (ниже –18,0)
Коньяк ординарный «Три зірочки»	[212]	24	40,0±0,3	не установлена (ниже –18,0)

В ходе исследований установлено, что под действием низких температур в течение 72 часов появляются массовые случаи порчи всех видов алкогольной продукции. Самыми распространенными из них является образование твердой фазы (льдообразование), распределение напитка по слоям (расслоение напитка), образование осадка, ухудшение герметичности укупорки и протекания напитка, повреждение или отклеивание этикеток, а также ухудшение вкуса.

В свою очередь, это побудило нас структурировать полученные данные и провести анализ возникновения вышеперечисленных несоответствий с целью приведения их к определенным группам (рисунок 3.23). К данным группам можно отнести: фазовые переходы; снижение растворимости ингредиентов; рост давления CO_2 ; выпадение конденсата.

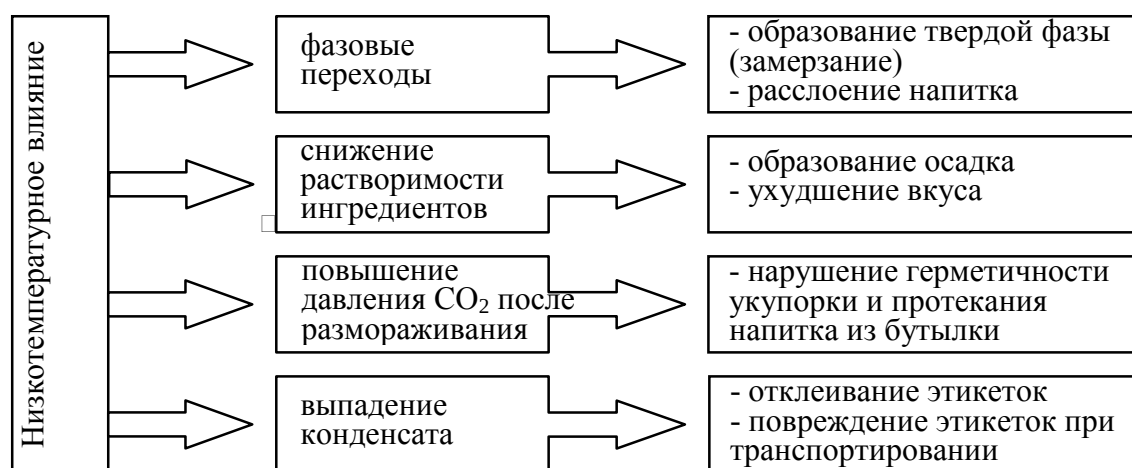


Рисунок 3.23 - Механизмы ухудшение потребительских свойств алкогольной продукции при пониженных температурах

Рассмотрим некоторые аспекты, которые характеризуют порчу продукции под действием низкой температуры. Например, большинство бутылок среднегазированного САН теряют свою герметичность, за счет разгерметизации колпачка, что вызывает несоответствие продукции по внешнему виду, а также физико-химическим показателям. При низких температурах образуется конденсат на поверхности бутылок, который в большинстве случаев вызывает ухудшение внешнего вида (упаковки): на этикетках бутылок массово появляются белесые пятна. В пробе, выдержанной при температуре «-» 18°C в течение 72 часов, происходит разгерметизация колпачка, вследствие чего данный вид продукции потерял потребительские свойства и не отвечал требованиям НД по

физико-химическим показателям и внешнему виду. Таким образом, промерзания данного вида продукции в течение 48...72 часов приводит к потере потребительских свойств и крайне нежелательно при хранении и транспортировке.

В результате замораживания, а затем дальнейшего оттаивания газированных САН происходит разгерметизация части бутылок с частичной потерей CO_2 . Растворимость газов при пониженной температуре повышается, а при перемещении продукции в отопительные складские помещения быстро возрастает давление газа, что приводит к разгерметизации продукции.

Вермут ликерный «Вишня з коньяком» при температуре «-» 18°C не замерзает, однако в процессе снижения температуры и дальнейшего повышения у 9 % бутылок отклеивается этикетка.

Практически все виды продукции подвержены порче этикеток, акцизных марок вследствие образования конденсата – непосредственно после переохлаждения или позже в результате трения этикеток об картонные перегородки ящиков при транспортировке.

Рассмотрим следующий этап наших исследований, который заключается в определении влияния высоких температур на качественные характеристики алкогольной продукции (рисунок 3.24). При повышенной температуре нарушений товарного вида, а также других внешних дефектов – практически не наблюдается. Однако сразу же происходит ухудшение органолептических свойств. Во вкусе САН появляется горечь, что, возможно, связано с применением в рецептурах ароматизаторов, концентратов, включающих эфиры, эфирные масла. В некоторых образцах вин появляется неприятный кислый привкус.

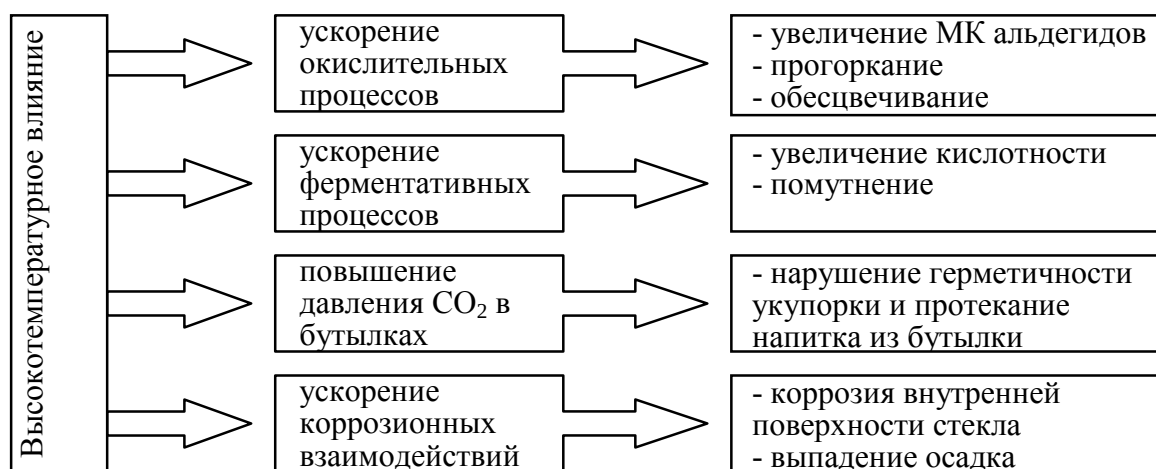


Рисунок 3.24 - Механизмы ухудшение потребительских свойств алкогольной продукции при повышенных температурах

При кратковременном воздействии повышенной температуры также выявляется разгерметизация и протекание бутылок у газированных САН.

После долгосрочного нагрева происходит рост МК альдегидов по сравнению с контрольными образцами более чем в 2 раза. Нагрев приводит к появлению в водках осадка, поскольку растворимость солей кальция уменьшается с ростом температуры. Под воздействием температуры щелочность водок увеличивается в среднем на 0,5 единиц, что также способствует коррозии внутренней поверхности бутылок, а также образованию осадка.

Изучение механизма ухудшения потребительских свойств алкогольной продукции, под действием повышенных температур, дает нам возможность сделать следующие выводы. Возможность появления потенциальных несоответствий связана прежде всего с ускорением окислительных процессов, ускорением ферментативных процессов, повышением давления CO_2 в бутылках и ускорением коррозионных взаимодействий.

В таблице 3.30 приведены результаты воздействия низкой и высокой температур на стойкость алкогольной продукции.

Таким образом, долгосрочные последствия от низкой и высокой температур проявляются в нарушении физико-химических показателей и ухудшении органолептических свойств алкогольной продукции. Это дает нам право на подготовку рекомендаций по отгрузке и транспортировке различных видов алкогольной продукции, которые заключаются в соблюдении температурных режимов, указанных в НД на соответствующую продукцию.

В случае невозможности соблюдения температурного режима при отгрузке и транспортировке продукции следует учитывать возможные последствия воздействия пониженных или повышенных температур на потребительские свойства алкогольной продукции. Транспортировка САН требует повышенного внимания в зимний период, а водки, водки особые необходимо с особой осторожностью транспортировать в летнее время.

3.6.2 Факторы, которые влияют на результаты определения крепости алкогольной продукции

Чаще всего для производства алкогольной продукции применяют СЭР и подготовленную воду, которые при смешении образуют ВСС. Приготовление ВСС является одним из основных

этапов создания алкогольной продукции. Заключительным этапом производства является купажиrowание – добавления необходимых ингредиентов, согласно рецептуре изделия. Поэтому квалифицированное выполнение технологических расчетов купажа имеет важное значение для обеспечения стабильного качества продукции.

Таблица 3.30 – Влияние кратковременных нарушений температурного режима на качество алкогольной продукции

Вид продукции	Нормируемая температура хранения и транспортирования	Характеристика изменений и выводы	
		Хранение 3 суток при t= −18°C	Хранение 3 суток при t=+50°C
САН негазированный	0...+18°C	Расслоение напитка, выпадение осадка, разгерметизация бутылок	Ухудшение органолептических показателей. Разгерметизация бутылок с частичной потерей CO ₂
САН газированный замутненный			
САН газированный прозрачный		Выпадение осадка, разгерметизация бутылок	
Вино виноградное ординарное крепленое красное	+8...+16°C	Расслоение напитка,	Ухудшение органолептических показателей
Вино п/я крепленое белое			
Вермут ликерный		Отклеивание этикетки	Без изменений
Настойка	+10...+25°C	Отклеивание бумажных этикеток и акцизных марок, искривление этикеток	Без изменений
Винный напиток плодово-ягодный	+8...+16°C		Без изменений
Водка особая	−5...+25°C		Увеличение МК альдегидов, образование осадка
Водка			
Коньяк			+5...+25°C

Но в повседневной практике наблюдаются случаи, когда приготовленный купаж не отвечает требованиям НД, потому чаще всего изделие поддается исправлению – внесению соответствующих компонентов [406]. Если после приготовления купажа крепость не

отвечает аналитическим показателям, установленным рецептурой, то ее корректируют [456, 493].

Купажи водки и горьких настоек корректируют с добавлением в них СЭР и воды. Купажи сладких изделий корректируют, применяя спирт, сахар и пищевые кислоты [456]. Это значительно усложняет работу, поскольку при добавлении в купаж СЭР или воды изменяется соответственно и содержащее сахара, а внесение сахарного сиропа вызывает изменение концентрации спирта [406].

На основании этого возможно утверждать, что недостаточная точность выполнения технологических расчетов купажа вызывает необходимость многократного исправления алкогольной продукции, что негативно отражается на ее качестве, а также приводит к непродуктивным расходам рабочего времени и повышенных потерь спирта. Поэтому целью работы было исследование влияния наиболее распространенных факторов на результаты определения крепости алкогольной продукции и разработки методики проверки правильности этих результатов.

В производстве алкогольной продукции различают видимое и действительное содержащее спирта. Видимое содержащее (видимую крепость) находят по показаниям ареометра (спиртомера) в пробе без предварительной перегонки [493]. С учетом того, что в алкогольной продукции находятся растворенные вещества, присутствие которых занижает показание спиртомера, действительное содержание спирта (действительную крепость) определяют после перегонки и разбавления дистиллированной водой к исходному объему [493] (методика измерения объемной части СЭР в отгоне [112, 309]).

Можно также определить действительную крепость алкогольной продукции по найденной видимой крепости и сухому остатку, добавляя к полученным результатам поправку. На основании данных Г.И. Фертмана [493] нами построена графическая зависимость поправки от величины сухого остатка (рисунок 3.25). С ростом сухого остатка до 1000 мг/дм^3 величина поправки увеличивается до 0,6 % об.

Известно [24], что при смешении спирта с водой происходит адиабатическое сжатие смеси (контракция), величина которой зависит от концентрации спирта, с повышением температуры на $5...10^\circ\text{C}$ [120, 257, 258], и одновременным выделением растворенного воздуха в количестве 6-8% и паров спирта 70% об. [177].

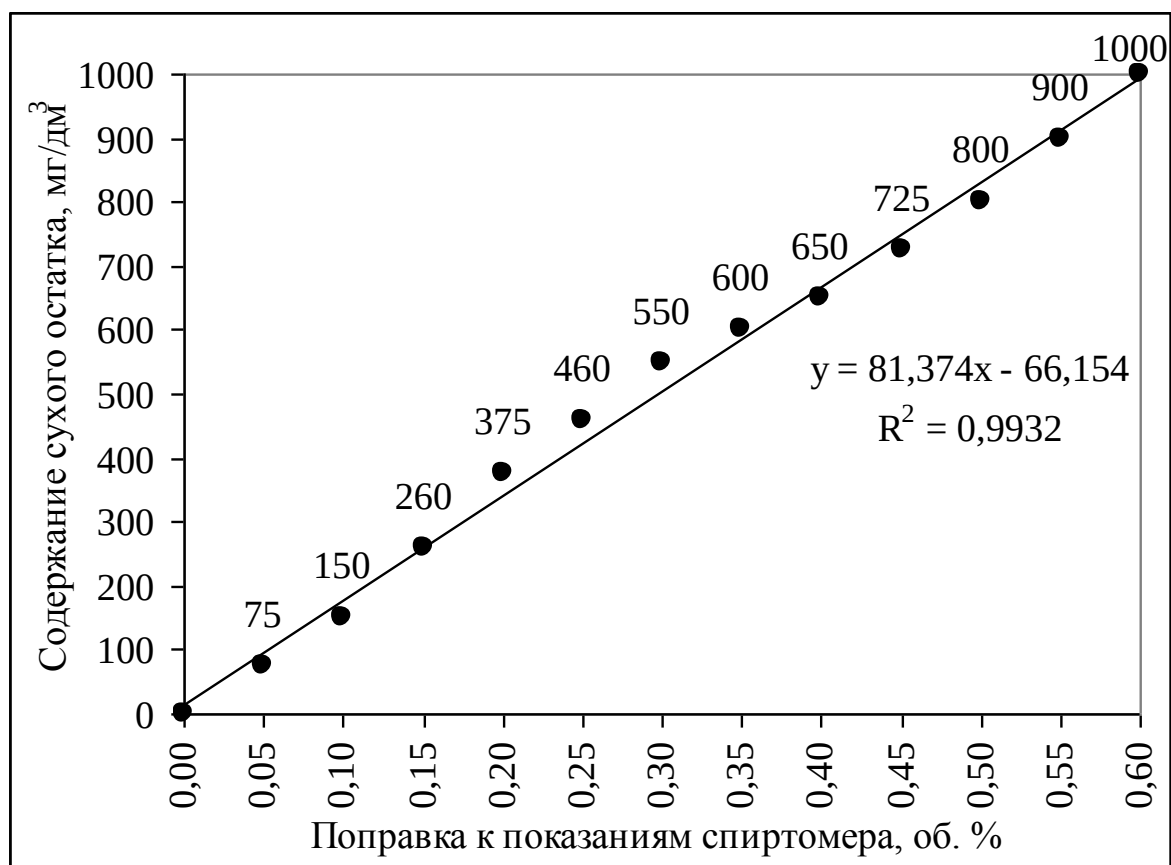


Рисунок 3.25 - Зависимость поправок к показаниям спиртомера от содержания сухого остатка

Это необходимо учитывать при расчете потребности в воде для приготовления ВСС [217, 406, 493]. Величина сжатия ВСС изменяется согласно повышению концентрации спирта, что графически показано на рисунке 3.26 на основании данных Г.И. Фертмана [493], при температурах воды и спирта 20 °С.

Анализ полученной информации показал, что для существующих концентраций ВСС, по мере повышения концентрации спирта, сжатие смеси увеличивается и достигает максимальной величины при 50...60 % об., а потом уменьшается.

Следующим этапом исследования является поиск общей погрешности определения крепости готового напитка, которая выше, чем погрешность определения крепости СЭР. Это связано преимущественно с процессом перегонки.

Известно, что погрешности измерений делятся на случайные и систематические. Если причины появления случайных погрешностей неизвестны, и эти погрешности можно оценить и учесть методами математической статистики, то систематические погрешности вызываются постоянно действующей причиной. Последние являются постоянными во всех измерениях или изменяются по определенной

закономерности, их необходимо выявлять и устранять.

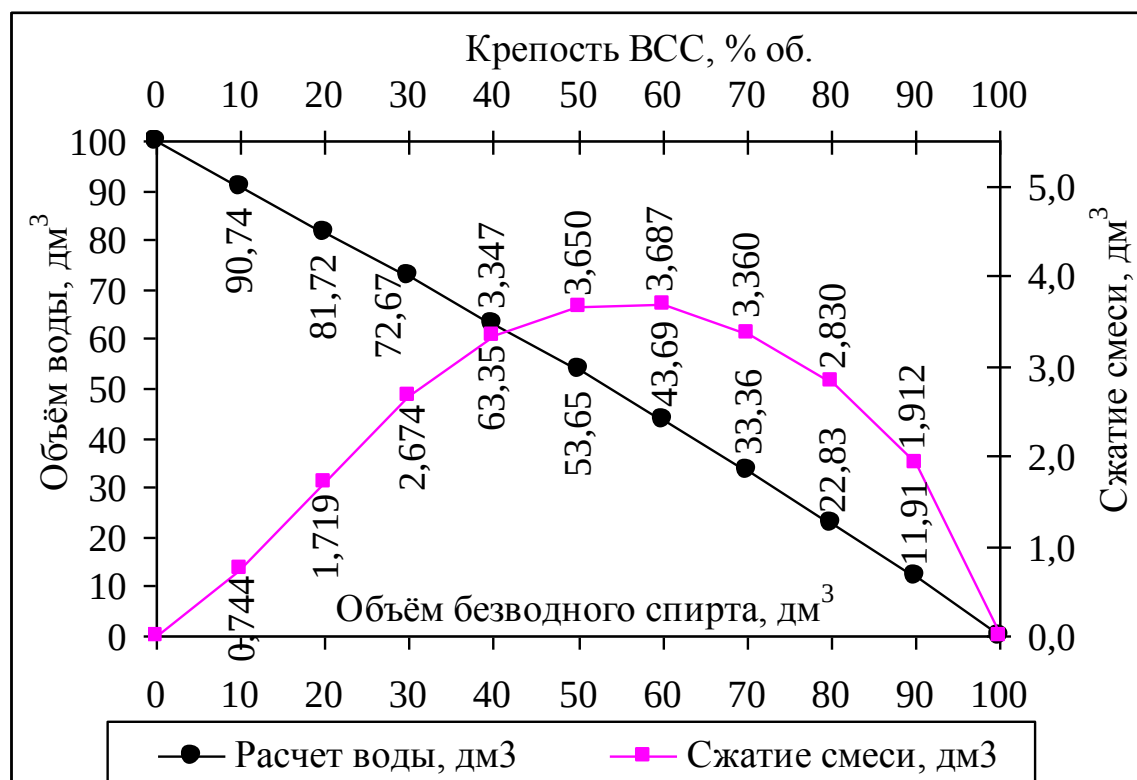


Рисунок 3.26 - Характеристика ВСС в зависимости от расчетного объема воды и спирта

Исходя из практического опыта работы лаборатории ООО «Донецкий ликеро-водочный завод «Лик» установлены основные факторы, которые приводят к систематическим погрешностям и влияют на конечный результат определения крепости ЛВП.

Методика установления правильности определения крепости алкогольной продукции следующая. Готовят около 2 литров ВСС крепостью около 40 % об. Смешиванием 800 см³ спирта и 1200 см³ воды. При необходимости проверки правильности определения крепости слабоградусных напитков готовят смеси с меньшей крепостью. Для смеси используют дистиллированную или деминерализованную воду, которая должна быть обессоленной. Это можно проверить кондуктометром — электропроводность воды должна быть не больше 5 мкСм/см. Если вода имеет большую электропроводность, ее дополнительно перегоняют, охлаждают и опять проверяют.

Спирт можно использовать ректификованный любого класса, его электропроводность также желательно проверить. Обычно она должна быть не больше 1 мкСм/см, а сухой остаток СЭР по [423] не должен превышать 5...10 мг/дм³.

ВСС тщательным образом перемешивают и дают отстояться не менее суток. Хранить ВСС можно в стеклянной, герметичной емкости. Нежелательно хранить смесь больше 2 недель, поскольку ее крепость постепенно снижается.

В отстоянной ВСС определяют видимую крепость. При использовании ареометра-спиртомера важно не возвращать смесь из цилиндра назад в бутылку, где она хранится, поскольку в процессе измерения крепость ВСС снижается в результате испарения спирта с поверхности ареометра.

После этого ВСС выдают химику для перегонки и определения крепости в отгоне. Вышеописанная смесь имеет истинную крепость, которая равняется видимой, потому ошибки в ходе исследования определяются. Условия и результаты измерений документируют в журнале внутрилабораторного контроля качества измерений, выявленные ошибки и недостатки устраняют.

При ежедневном определении крепости ВСС можно дополнительно ориентироваться на их электропроводность. Если ВСС готовится на деминерализованной воде, с помощью обратного осмоса, то она имеет низкую электропроводность и превышение истинной крепости над видимой отсутствует или незначительное (и его можно зафиксировать). Если используется ТВ, легированная добавлением части умягченной воды или внесением солей, то растет электропроводность ВСС, и превышение истинной крепости над видимой также увеличивается. Сахар и другие неионогенные ингредиенты слабо влияют на электропроводность напитков, но завышают их плотность, потому видимую крепость занижают.

Влияние факторов, связанных с нарушениями температурных режимов перегонки, экспериментально исследовано на модельной ВСС. Для ее приготовления использовали дистиллированную воду по [71] и СЭР класса «Люкс» по [423]. До 200,0 см³ спирта добавляли 296,0 см³ воды при постоянном перемешивании, ВСС отстаивали 24 часа для полной ассимиляции и удаления пузырьков избыточного воздуха.

Качество воды контролировали кондуктометрическим методом на кондуктометре «Hanna Instruments HI 8733» и потенциометрическим методом на рН-метре «рН-150-М». Воду, ВСС и отгоны термостатировали 30 мин. При необходимых температурах в жидкостном циркуляционном термостате «Julabo F34-ED» со стабильностью температуры $\pm 0,03$ °С. Температуры воды, ВСС и

отгонов измеряли термометром «ТЛ-4» с погрешностью измерения $\pm 0,1$ °С. Перегонку ВСС проводили на стеклянной установке по [112] и автоматическом дистилляторе «DEE» фирмы «Gibertini». Объемную часть СЭР в ВСС и отгонах определяли тремя методами: ареометрическим методом по [112]; с помощью анализатора плотности «Anton Paar 4500» с абсолютной погрешностью измерения 0,02 % об., а также пикнометрическим методом по [382].

Результаты определения крепости ВСС в экспериментальных условиях, которые моделируют факторы 1-6 при соблюдении температурных режимов перегонки, приведены в таблице 3.31.

Таблица 3.31 – Влияние температурных условий на правильность определения крепости ВСС

Фактор	Температура, °С			Крепость в отгоне, о. %	Абсолютная погрешность измерения, % об.
	ВСС в мерной колбе до перегонки	Отгон в мерной колбе при доведении до метки	Воды, которой доводят до метки		
1	15,0	20,0	20,0	39,96	+0,07
2	25,0	20,0	20,0	39,75	–0,14
3	20,0	15,0	20,0	39,79	–0,10
4	20,0	25,0	20,0	39,96	+0,07
5	20,0	20,0	15,0	39,85	–0,04
6	20,0	20,0	25,0	39,92	+0,03
Необходимые условия определения	20,0	20,0	20,0	39,89	–

Основные факторы, которые приводят к систематическим погрешностям и влияют на конечный результат определения крепости алкогольной продукции:

1. Доведение алкогольной продукции до метки в мерной колбе до перегонки при температуре ниже +20°С приводит к отмериванию большего количества алкогольной продукции, чем номинальная емкость мерной колбы. В приемную колбу попадает больше спирта, и крепость алкогольной продукции будет завышаться.

2. Доведение алкогольной продукции до метки в мерной колбе до перегонки при температуре выше +20°С приводит к отмериванию меньшего количества алкогольной продукции, чем номинальная емкость мерной колбы. В приемную колбу попадает меньше спирта, и

крепость алкогольной продукции будет занижаться.

3. Доведение отгона с температурой ниже $+20^{\circ}\text{C}$ до метки водой после перегонки алкогольной продукции приводит к добавлению большего количества воды, чем нужно. В мерную колбу попадает больше воды, и крепость алкогольной продукции будет занижаться.

4. Доведение отгона с температурой выше $+20^{\circ}\text{C}$ до метки водой после перегонки приводит к добавлению меньшего количества воды, чем нужно. В мерную колбу попадает меньше воды, и крепость алкогольной продукции будет завышаться.

5. Температура воды, которой доводят отгон до метки после перегонки алкогольной продукции, должна равняться $+20^{\circ}\text{C}$. Если температура воды ниже, то в мерную колбу попадает больший объем воды, и крепость алкогольной продукции будет занижаться.

6. Если температура воды, которой доводят отгон до метки после перегонки, выше $+20^{\circ}\text{C}$, то в мерную колбу попадает меньший объем воды, и крепость алкогольной продукции будет завышаться.

7. Негерметичность перегонной установки приводит к занижению крепости алкогольной продукции в результате потерь спирта.

8. Отсутствие в приемной колбе воды во время попадания в неё первых капель отгона вызывает потери спирта через ускоренное его испарение. Это приводит к занижению крепости алкогольной продукции.

9. Во время доведения отгона до метки и перемешивания образуются пузырьки воздуха в результате снижения его растворимости при образовании ВСС. Пузырьки воздуха понижают плотность ВСС и завышают крепость алкогольной продукции. Поэтому в ходе перегонки приемную колбу необходимо периодически вращать для перемешивания отгона и удаления лишнего воздуха из смеси. После доведения отгона до метки надо тщательным образом перемешать содержимое колбы стряхиванием и дождаться полного удаления пузырьков.

Правильность результатов определения крепости в лабораторных условиях можно установить в процессе внутрилабораторного контроля. Техника работы отдельных химиков может отличаться в деталях, и потому нуждается в не меньшем внимании, чем герметичности перегонной установки. По опыту массовых измерений в лаборатории ООО «ДЛВЗ «Лик», необходимо проверять качество работы всех химиков в течение месяца, и

герметичность перегонной установки перед проведением инвентаризаций и особенно ответственных анализов продукции.

Правильность измерения крепости алкогольной продукции обеспечивается тщательным термостатированием проб к перегонке, отгонам, и воде, которой доводят отгон до метки в мерной колбе, а также герметичностью перегонной установки. Предложена методика внутрилабораторного контроля качества измерений крепости алкогольных напитков.

РАЗДЕЛ 4

ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В СТАБИЛИЗАЦИИ КАЧЕСТВА

Основной проблемой ЛВП является получение высоких стабильных показателей качества водки, на которые оказывают влияние различные факторы. К ним можно отнести качественные характеристики сортировки, воды и спирта; технологическую схему производства; методы подготовки воды; условия хранения СЭР; параметры проведения технологического процесса; типы перемешивающих устройств.

4.1. Оптимизация условий процесса приготовления сортировки

Нами [466, 467] были проведены исследования по изучению качественных характеристик СЭР класса «Люкс» разных партий поставок и различных производителей, с учетом требований НД и в соответствии с методиками проведения исследований. Результаты исследований представлены в таблице 4.1.

Из 10 представленных образцов на соответствие требованиям НД для спирта класса «Люкс», по отдельным показателям были переведены в более низкий сегмент (СЭР класса «ВО»): три партии – по пробе на окисление; одна партия – по МК альдегидов; две партии – по МК органических веществ. В комплексе, 4 образца из 10 (40% исследуемых образцов) – не соответствовали требованиям НД по физико-химическим показателям для спиртов класса «Люкс», хотя по органолептическим показателям только один показатель из четырех получил оценку «хорошо», три остальные – «удовлетворительно».

На предприятии ООО «ХЛВЗ» для приготовления ВСС используется смеситель периодического действия, быстроходный. Механическое перемешивание осуществляется с помощью пропеллерной мешалки.

На рисунке 4.1 представлены значения температуры воды, которая поступала для приготовления сортировки в 2007 г.

Анализ текущей заводской документации показал, что температура воды, используемой для производства водки, изменяется в зависимости от времени года (зима – лето) и колеблется от 280 до 297 К (7 – 24°C) (рисунок 4.1) и (таблица 4.2).

Таблица 4.1 – Показатели качества СЭР класса «Люкс», в зависимости от партии поставки

Название показателя	Партия поставки										
	250106	300106	070206	100206	150206	090306	100306	130306	200306	150506	Среднее
Объёмная часть этилового спирта, при температуре 20°C, %	96,37	96,35	96,31	96,48	96,31	96,4	96,32	96,37	96,32	96,33	96,356
Проба на окисляемость при 20°C	24	23	23	23	20	22	23	20	20	24	22,2
МК альдегидов в расчёте на уксусный альдегид, в БС, мг/дм ³	1,91	1,70	1,94	1,84	1,87	1,65	1,44	1,90	1,83	2,06	1,814
МК сивушного масла: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирт и изоамиловый спирты, в пересчёте на пропиловый, изобутиловый и изоамиловый спирты (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,839	1,260	0,950	0,362	0,940	1,314	1,739	1,412	0,850	0,675	1,0341
МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов /1:1/, в БС, мг/дм ³	0,410	0,621	0,513	0,154	0,513	0,658	0,870	0,705	0,467	0,340	0,5251
МК эфиров, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	0,43	0,00	0,84	0,90	0,00	0,303
Объёмная часть метилового спирта, в расчёте на БС, %	0,0003	0,0004	0,0004	0,0028	0,0003	0,0004	0,0004	0,0042	0,0004	0,0002	0,00098
МК свободных кислот /без CO ₂ /, в пересчёте на уксусную кислоту, в БС мг/дм ³	5,30	5,60	5,60	5,90	6,42	5,83	5,40	6,98	6,90	5,42	5,935
МК сухого остатка мг/дм ³	4,0	4,2	4,2	4,0	4,3	4,2	4,2	5,0	5,0	4,2	4,33
МК органических веществ, которые омыливаются, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	16,60	16,80	16,58	16,60	18,40	16,90	16,80	18,20	16,90	16,60	17,038
Дегустационная оценка	9,60	9,55	9,50	9,50	9,45	9,45	9,50	9,40	9,45	9,55	9,495

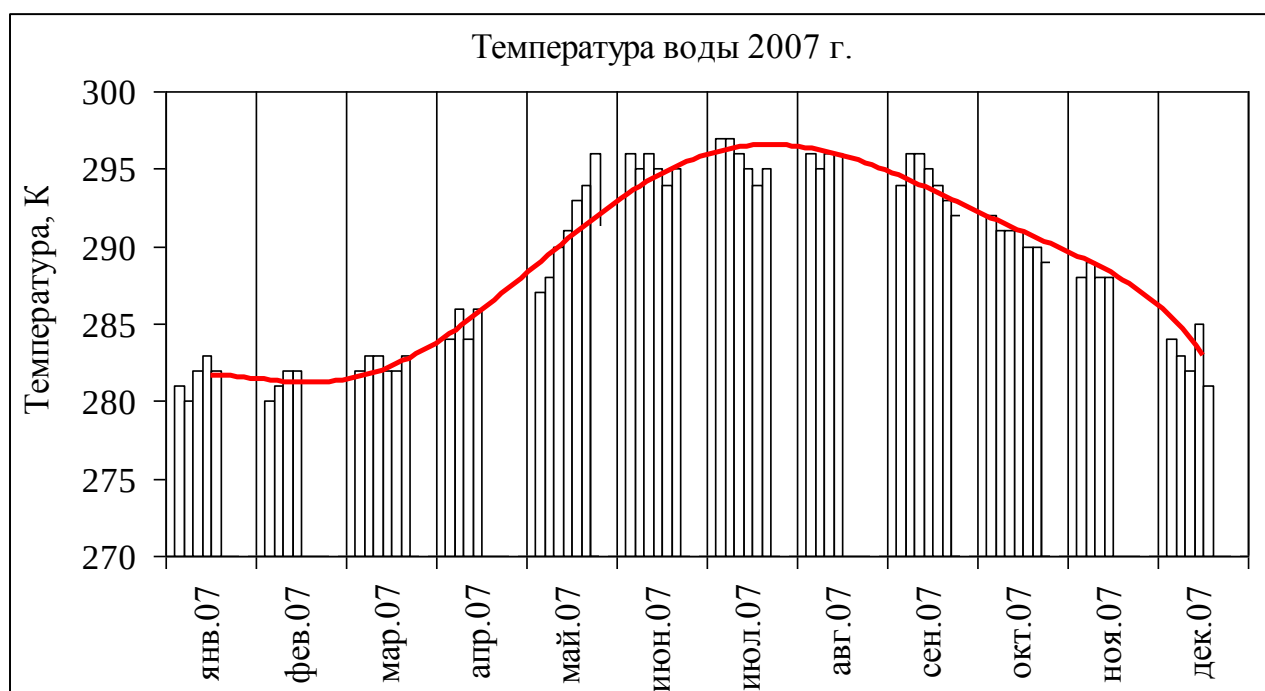


Рисунок 4.1 - Температура воды на ЛВП за 2007 г.

Таблица 4.2 – Описательная статистика для исследуемых переменных температуры воды в зависимости от времени года в 2007 г.

Месяц	$\bar{x}$	S^2	S	$S_{\bar{x}}$	$\bar{z}$	A	$\Delta_{(p)}$	V_x
январь.07	281,60	1,30	1,14	0,51	-0,18	-0,40	1,42	0,40
февр.07	281,30	0,92	0,96	0,48	-1,29	-0,85	1,52	0,34
мар.07	282,50	0,30	0,55	0,22	-3,33	0,00	0,57	0,19
апр.07	285,00	1,33	1,15	0,58	-6,00	0,00	1,84	0,41
май.07	291,30	10,57	3,25	1,23	-1,17	0,09	3,01	1,12
июн.07	295,20	0,57	0,75	0,31	-0,10	-0,31	0,79	0,26
июл.07	295,70	1,47	1,21	0,49	-1,55	-0,08	1,27	0,41
авг.07	295,80	0,25	0,50	0,25	4,00	-2,00	0,80	0,17
сентя.07	294,30	2,24	1,50	0,57	-0,97	-0,26	1,38	0,51
окт.07	290,60	0,95	0,98	0,37	0,04	-0,28	0,90	0,34
ноя.07	288,30	0,25	0,50	0,25	4,00	2,00	0,80	0,17
дек.07	283,00	2,50	1,58	0,71	-1,20	0,00	1,96	0,56

В таблице 4.2 представлены статистические характеристики температуры воды в 2007 г. для приготовления сортировки.

Приведенные данные показывают, что наиболее непостоянные характеристики температуры воды – в мае (коэффициент вариации V_x имеет значение 1,12%), а так же в декабре – 0,56%; напротив стабильными оказались температуры в марте, августе, ноябре (0,19; 0,17; 0,17 %).

Наименьшее значение стандартной ошибки $S_{\bar{x}}$ для средней величины получено в марте 2007 г. $\pm 0,22$, наибольшее значение получено в мае 2007 г. $\pm 1,23$.

Минимальное стандартное отклонение S для августа и ноября 2007 г. составляет 0,5, а максимальное – в мае 2007 г. составляет 3,25.

Эксцесс ε положительный характерный для августа, октября и ноября говорит об остроконечности графиков этих распределений по сравнению с нормальной кривой, для всех остальных месяцев – эксцесс отрицательный.

Асимметричность A для всех значений приближена к нулю кроме февраля, августа и ноября 2007 г., при положительном значении коэффициента распределение скошено вправо, при отрицательном – скошено влево.

Математическое ожидание значения температуры воды в сентябре 2007 г. с вероятностью 95% попадает в интервал $294,3 \pm 1,38$ К.

На рисунке 4.2 представлено распределение значений температуры, поступающего на приготовление сортировки спирта в 2007 г.

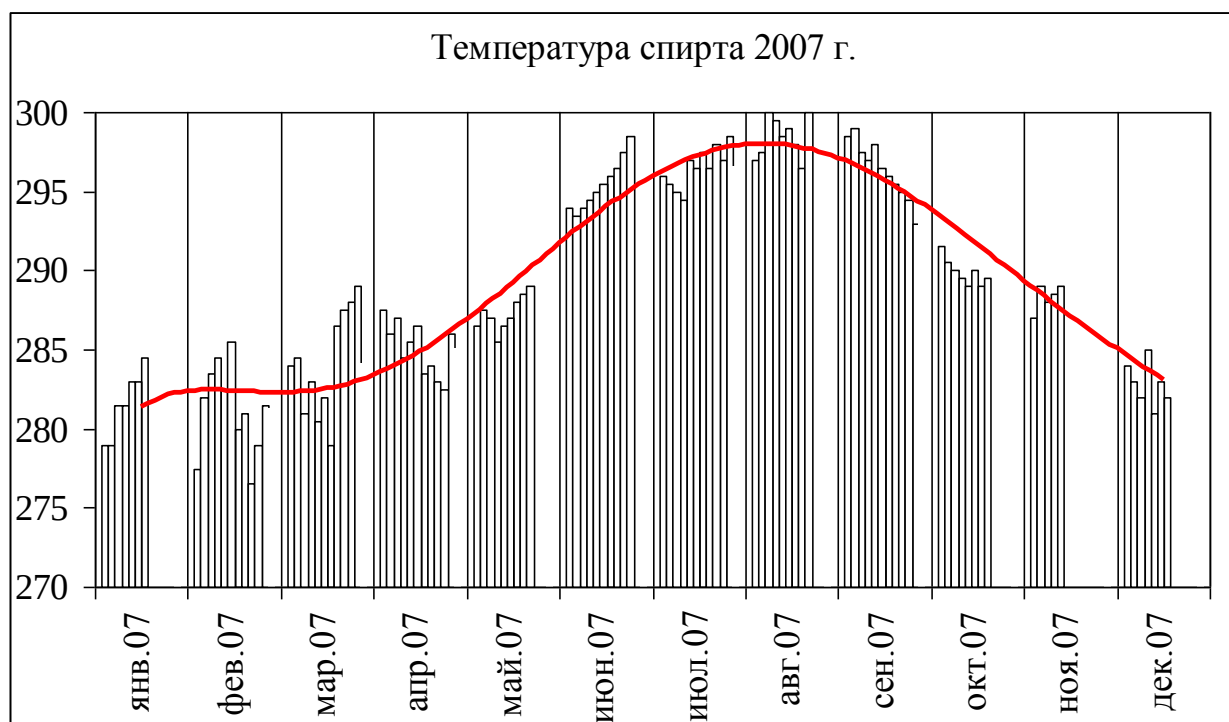


Рисунок 4.2 - Температура спирта для производства сортировки на ЛВП за 2007 г.

В таблице 4.3 представлены статистические характеристики температуры спирта в 2007 г. для приготовления сортировки.

Приведенные данные показывают, что наиболее непостоянные

характеристики температуры спирта – в марте (коэффициент вариации $V_x=1,17\%$); напротив стабильными оказались температуры в октябре и ноябре ($0,29\%$).

Таблица 4.3 – Описательная статистика для исследуемых переменных температуры спирта в зависимости от времени года в 2007 г.

Месяц	$\bar{x}$	S^2	S	$S_{\bar{x}}$	$\mathcal{E}$	A	$\Delta_{(p)}$	V_x
январь.07	281,6	4,31	2,08	0,78	-1,10	-0,22	1,92	0,74
февр.07	281,2	7,92	2,81	0,85	-0,67	-0,24	1,89	1,00
мар.07	284,1	11,09	3,33	1,00	-1,29	0,04	2,24	1,17
апр.07	285,1	2,84	1,69	0,51	-1,34	-0,17	1,13	0,59
май.07	287,3	1,19	1,09	0,36	-0,43	0,09	0,84	0,38
июн.07	295,5	2,67	1,63	0,52	-0,50	0,65	1,17	0,55
июл.07	296,6	1,52	1,23	0,37	-0,65	-0,13	0,83	0,41
авг.07	298,4	1,65	1,29	0,43	-1,38	-0,18	0,99	0,43
сен.07	296,4	3,34	1,83	0,55	-0,47	-0,36	1,23	0,62
окт.07	289,9	0,70	0,83	0,30	0,99	1,01	0,70	0,29
ноя.07	288,3	0,70	0,84	0,37	0,54	-1,09	1,04	0,29
дек.07	282,9	1,81	1,35	0,51	-0,30	0,35	1,24	0,48

Наименьшее значение стандартной ошибки $S_{\bar{x}}$ для средней величины получено в октябре 2007 г. $\pm 0,30$, наибольшее значение получено в марте 2007 г. $\pm 1,00$.

Минимальное стандартное отклонение S для октября 2007 г. составляет 0,83, а максимальное – в марте 2007 г. составляет 3,33.

Эксцесс $\mathcal{E}$ положительный характерен для октября и ноября 2007, что говорит об остроконечности графиков этих распределений по сравнению с нормальной кривой, для всех других месяцев – эксцесс отрицательный.

Асимметричность A для всех значений приближена к нулю кроме октября и ноября 2007 г., при положительном значении коэффициента распределение скошено вправо, при отрицательном – скошено влево.

Доверительный интервал при уровне надежности 95% говорит о том, что с вероятностью 95% величина математического ожидания, например для сентября 2007 г., попадает в интервал $296,4 \pm 1,23$ К.

Планирование активного эксперимента, а также статистическая обработка его результатов осуществлялись нами по [5, 6, 109, 162, 173, 183, 204, 319, 356, 359, 377, 384, 349, 504].

Для оптимизации процесса создания ВСС использован метод Бокса-Уилсона, типа 2^k , когда k факторов варьируют на двух уровнях, в соответствии с которым один из этапов технологического процесса производства водки – приготовление сортировки, представлен в виде «чёрного ящика» [3, 110, 157, 410] (рисунок 4.3).

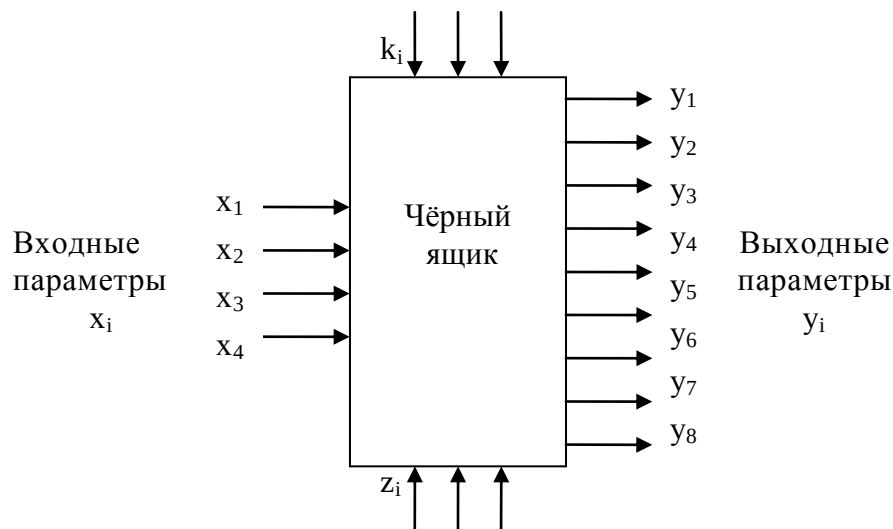


Рисунок 4.3 - Схема эксперимента по оптимизации процесса – приготовление сортировки

С учетом априорной информации для поиска оптимальных условий и обеспечения стабильности процесса приготовления сортировки, были определены критерии оптимальности технологического процесса, и факторы, влияющие на параметры оптимизации.

Входные управляющие параметры x_i представляют собой независимые переменные, т.е. факторы-аргументы, которые используются для управления выходными параметрами объекта [3, 110, 157, 410].

Выходные параметры y_i представляют собой совокупность контролируемых или вычисляемых параметров, характеризующих состояние объекта.

В результате проведения активного эксперимента выявляются взаимосвязи между входными и выходными параметрами, которые представлены в виде регрессионной математической модели.

В эксперименте факторы x_i варьируют согласно плана эксперимента, а остальные поддерживают на постоянном уровне. Чтобы исключить влияние неуправляемых факторов (z_i , k_i), им задавали среднее значение, а порядок реализации опытов рандомизировали с помощью случайных чисел [110, 157, 410].

Значения (уровни) факторов заданы в относительных (кодированных) величинах. Верхний уровень фактора равен +1, нижний – 1 и нулевой 0 [110].

Критериями оптимальности процесса создания сортировки, т.е. функции отклика y_i являются: y_1 – температура сортировки (К); y_2 – прирост температуры сортировки от выделенной теплоты растворения (К); y_3 – органолептические свойства (дегустационная оценка) (балл); y_4 – крепость сортировки (%); y_5 – щелочность (см³); y_6 – уровень pH; y_7 – МК альдегидов (мг/дм³); y_8 – МК сивушных масел (мг/дм³); y_9 – МК эфиров (мг/дм³).

Факторами-аргументами x_i , оказывающими влияние на указанные параметры оптимизации y_i , служат параметры процесса: x_1 – температура воды (К); x_2 – температура спирта (К); x_3 – пропорция ТВ (соотношение между водой, обработанной обратным осмосом и умягченной водой) (%); x_4 – время перемешивания ВСС (с).

Решение рассмотренной задачи заключается в определении таких значений факторов x_i , при которых каждый из перечисленных параметров оптимизации y_i имел бы наилучшее, т.е. оптимальное значение, исходя из полученной математической модели после статистической обработки результатов эксперимента.

За нулевой уровень приняты значения факторов: $x_{1н} = 291$ К; $x_{2н} = 291$ К; $x_{3н} = 30\%$; $x_{4н} = 1200$ с. Принимаем интервалы варьирования (шаг) для каждого фактора: $\Delta x_1 = 7$ К; $\Delta x_2 = 7$ К; $\Delta x_3 = 20\%$; $\Delta x_4 = 300$ с.

Характеристика исследуемого факторного пространства представлена в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Уровни и интервал варьирования факторов

Фактор		Наименование фактора	Размер-ность	Уровни параметра			
				Верхний	Нижний	Нулевой	Шаг
				+1	-1	0	-
Т _{вод}	х ₁	Температура воды	К	298	284	291	7
Т _{сп.}	Х ₂	Температура спирта	К	298	284	291	7
А	х ₃	Пропорции ТВ	%	50	10	30	20
τ	х ₄	Время перемешивания	с	1500	900	1200	300

Для уменьшения количества опытов проведем дробный факторный эксперимент (ДФЭ) 2^{4-1} . Число опытов полуреплики полного факторного эксперимента (ПФЭ) определяется по формуле:

$$n = 2^{k-p}, \quad (4.1)$$

где p – показатель дробности, принимающий значения 1, 2, 3 ...;
 k – число факторов.

Следовательно, число опытов составляет 8 (вместо 16).

Чтобы исключить влияние систематических ошибок, вызванных внешними условиями, опыты рандомизируем во времени, с использованием таблицы случайных чисел, которая приведена в [420].

Для компенсации влияния случайных погрешностей каждый опыт повторяем n раз. Принимаем минимально допустимое число параллельных опытов равное двум. При этом варианте эксперимент отличается повышенной точностью, а математическая обработка экспериментальных данных – простотой.

В таблицах 4.5 и 4.6 приведена матрица ДФЭ (1/2-реплики ПФЭ) в кодированных и натуральных значениях факторов.

Таблица 4.5 – Матрица 2^{4-1} в кодированных значениях

Порядок проведения опытов	Порядок реализации	x_1	x_2	x_3	x_4
		Температура воды	Температура спирта	Пропорции ТВ	Время перемешивания
1	13, 07	-1	-1	-1	-1
2	04, 10	1	-1	-1	1
3	03, 02	-1	1	-1	1
4	15, 01	1	1	-1	-1
5	08, 14	-1	-1	1	1
6	16, 12	1	-1	1	-1
7	09, 06	-1	1	1	-1
8	05, 11	1	1	1	1

При выборе полуреплики 2^{4-1} воспользуемся решением $x_4 = x_1 x_2 x_3$, с определяющим контрастом $x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 = 1$.

Обработку результатов эксперимента при равномерном дублировании опытов проводили по следующей схеме [3, 18, 22, 31, 55, 58, 110, 122, 131, 132, 157, 160, 202, 298, 306-308, 345, 394, 395, 410, 420, 424, 431, 436, 440, 528]:

1) для каждой строки матрицы планирования по формуле (Б.3) вычисляли среднее арифметическое значение $\bar{y}_j$ параметра оптимизации;

2) по формуле (Б.4) определяли дисперсию S_j^2 каждого опыта матрицы;

Таблица 4.6 – Матрица 2^{4-1} в натуральных значениях

Порядок проведения опытов	Порядок реализации	x_1	x_2	x_3	x_4
		Температура воды, К	Температура спирта, К	Пропорции ТВ, %	Время перемешивания, с
1	13, 07	284	284	10	900
2	04, 10	298	284	10	1500
3	03, 02	284	298	10	1500
4	15, 01	298	298	10	900
5	08, 14	284	284	50	1500
6	16, 12	298	284	50	900
7	09, 06	284	298	50	900
8	05, 11	298	298	50	1500

- 3) по формуле (Б.5) определяли ошибку опыта S_j ;
- 4) для проверки сомнительных результатов использовали специальный критерий, по формулам (Б.6 – Б.7);
- 5) по формуле (Б.8) проверяли гипотезу однородности двух дисперсий, с помощью F-критерия Фишера;
- 6) используя G-критерий Кохрена по формуле (Б.9), проверяли гипотезу однородности ряда дисперсий S_j^2 опытов;
- 7) если дисперсии опытов однородны, то по формуле (Б.10) вычисляли дисперсию S_y^2 воспроизводимости эксперимента;
- 8) по формулам (Б.11 – Б.12) определяли коэффициенты уравнения регрессии;
- 9) проверяли статистическую значимость коэффициентов регрессии;
- 10) по выражению (Б.13) находили дисперсии S_{bi}^2 коэффициентов регрессии;
- 11) ошибку в определении коэффициента регрессии по формуле (Б.14);
- 12) по формуле (Б.15) устанавливали доверительный интервал Δb_i ;
- 13) получали уравнения регрессии;
- 14) по выражениям (Б.16) определяли дисперсию $S_{ад}^2$ адекватности;
- 15) по формуле (Б.17) проверяли гипотезу адекватности по F-критерию;
- 16) уравнение регрессии (в кодированном виде) неудобно для интерпретации и практических расчетов, поэтому его преобразовывали по формуле перехода (Б.18);

17) поиск оптимума (рисунок Б.1) проводили с учетом формул (Б.19 – Б.20).

Активный эксперимент проводили в промышленных условиях – на ООО «ХЛВЗ». Операции по приемке, хранению и отпуску СЭР выполнялись согласно требованиям охраны труда ДНАОП 1.8.10.-1.11-97 [367] и в соответствии с технологическим регламентом на производство водки ТР У 18.5084-96 [456].

Результаты исследований органолептических свойств сортировки представлены в таблице 4.7, дегустационные листы – на рисунках А.3 – А.9., протоколы исследований физико-химических исследований – на рисунке А.10.

Таблица 4.7 – Результаты дегустации сортировки

№ опыта в матрице	Порядок реализации	Дегустатор							Средняя оценка
		1	2	3	4	5	6	7	
1	13	9,10	9,50	9,30	9,40	9,40	9,50	9,40	9,37
	07	9,10	9,50	9,30	9,40	9,40	9,50	9,40	9,37
2	04	9,00	9,50	9,30	9,40	9,45	9,50	9,30	9,35
	10	9,00	9,50	9,30	9,40	9,46	9,50	9,32	9,35
3	03	9,00	9,60	9,60	9,50	9,50	9,55	9,35	9,44
	02	9,00	9,60	9,60	9,50	9,50	9,53	9,35	9,44
4	15	9,10	9,60	9,60	9,40	9,40	9,50	9,35	9,42
	01	9,10	9,60	9,60	9,40	9,40	9,56	9,42	9,44
5	08	9,20	9,65	9,70	9,50	9,45	9,58	9,45	9,50
	14	9,20	9,65	9,70	9,50	9,44	9,56	9,35	9,49
6	16	9,20	9,65	9,70	9,40	9,50	9,55	9,40	9,49
	12	9,20	9,65	9,70	9,42	9,50	9,55	9,40	9,49
7	09	9,20	9,60	9,70	9,50	9,45	9,55	9,40	9,49
	06	9,20	9,60	9,70	9,50	9,45	9,55	9,42	9,49
8	05	9,20	9,60	9,70	9,40	9,45	9,55	9,40	9,47
	11	9,20	9,60	9,70	9,40	9,45	9,55	9,40	9,47

В таблице 4.8 представлены значения функций отклика при реализации плана полуреплики 2^{4-1} ПФЭ.

Результаты эксперимента показали, что при образовании ВСС температура его повышается на 9,25...12,70 К, органолептическая оценка имеет значения от 9,35 до 9,50 балла, МК альдегидов в сортировке – от 2,85 до 3,30 мг/дм³, сивушных масел – 2,4...2,8 мг/дм³, эфиров – 1,95...2,00 мг/дм³. Реакция среды – щелочная, в диапазоне 8,20...8,90. Щелочность полученной сортировки пропорционально зависит от количества умягченной воды: в опытах, в которых поддерживалось соотношение 10:90 % она имеет значение 0,4 см³, при

соотношении 50:50 % - 1,4 см³.

Статистическая обработка результатов эксперимента по вышеизложенной методике приведена в таблицах В.1–В.18.

В результате получены функции регрессии в кодированных значениях, которые адекватно описывают влияние статистически значимых факторов на параметр оптимизации.

Температура сортировки:

$$y_1 = 300,5 + 3,81x_1 + 1,75x_2 - 0,11x_3 - 0,41x_1x_2 - 0,23x_1x_3. \quad (4.2)$$

Принимая во внимание значение коэффициентов и знаки при переменных можно утверждать, что наиболее важные факторы, влияющие на температуру ВСС, являются температура воды и температура спирта, причем влияние температуры воды примерно в 2,5 раза сильнее по сравнению с температурой спирта.

Так как повышение температуры сортировки будет способствовать испарению легкокипящей жидкости (в первую очередь спирта), что приведет к повышенным производственным потерям и изменению заданной крепости сортировки.

Отсюда следует, что для оптимизации процесса приготовления сортировки по этому показателю необходимо понижать температуру сортировки путем снижения, в первую очередь, температуры воды. Желательно также понижать и температуру спирта. Положительно на снижение температуры будет влиять повышение концентрации умягченной воды (выше 30%).

Уравнение (4.2) неудобно для интерпретации полученных результатов и практических расчетов, поэтому его преобразовываем по формуле перехода (Б.18) от кодированных значений (x_1, x_2, x_3, x_4) и их взаимодействий к натуральным значениям факторов ($T_{\text{вод}}, T_{\text{сп}}, A, \tau$):

$$x_1 = \frac{T_{\text{вод}} - T_{\text{вод}0}}{\Delta T_{\text{вод}}}; \quad x_2 = \frac{T_{\text{сп}} - T_{\text{сп}0}}{\Delta T_{\text{сп}}}; \quad x_3 = \frac{A - A_0}{\Delta A}; \quad x_4 = \frac{\tau - \tau_0}{\Delta \tau}.$$

Отсюда уравнение, описывающее зависимость температуры сортировки от условий приготовления в натуральных значениях, принимает вид:

$$y_1 = -652,7684 + 3,03T_{\text{вод}} + 2,6864T_{\text{сп}} + 0,4727A - 0,0084T_{\text{вод}}T_{\text{сп}} - 0,0015T_{\text{вод}}A. \quad (4.3)$$

Таблица 4.8 – Полученные данные по ряду параметров оптимизации сортировки

		У ₁	У ₂	У ₃	У ₄	У ₅	У ₆	У ₇	У ₈	У ₉
Номер опыта	Порядок реализации	Температура сортировки, К	Приrost температуры сортировки, К	Дегустационная оценка, балл	Крепость, %	Щелочность, см ³	pH	МК альдегидов, мг/дм ³	МК сивушных масел, мг/дм ³	МК эфиров, мг/дм ³
1	13	294,5	10,50	9,37	39,95	0,4	8,20	3,20	2,6	1,95
	07	294,4	10,15	9,38	39,97	0,4	8,21	3,18	2,6	1,99
2	04	303,3	12,40	9,36	40,06	0,4	8,48	2,98	2,7	2,00
	10	303,4	12,70	9,35	39,99	0,4	8,47	2,99	2,7	1,98
3	03	298,7	9,40	9,44	40,04	0,4	8,24	3,20	2,6	1,98
	02	298,7	9,25	9,44	40,01	0,4	8,25	3,19	2,6	1,98
4	15	306,0	9,90	9,42	40,02	0,4	8,24	3,30	2,4	1,99
	01	305,9	10,00	9,43	40,00	0,4	8,25	3,27	2,4	2,00
5	08	294,7	10,50	9,50	40,05	1,4	8,62	2,90	2,7	1,96
	14	294,5	10,25	9,52	40,02	1,4	8,60	2,90	2,7	1,97
6	16	302,8	11,80	9,48	40,04	1,4	8,85	2,85	2,8	1,98
	12	302,4	11,65	9,46	40,00	1,4	8,83	3,10	2,8	2,00
7	09	299,2	9,75	9,48	40,05	1,4	8,95	3,13	2,8	1,98
	06	298,8	10,05	9,50	39,98	1,4	8,90	3,10	2,8	1,99
8	05	305,2	9,65	9,47	40,04	1,4	8,80	3,20	2,5	2,00
	11	305,5	9,90	9,46	39,99	1,4	8,82	3,15	2,5	1,97

Методом крутого восхождения от центра факторного пространства достигаем оптимума с шагом, пропорциональным наиболее значимому фактору. В данном случае это x_1 .

На рисунке 4.4 представлен график зависимости температуры сортировки T от температуры воды $T_{\text{вод.}}$, температуры спирта $T_{\text{сп.}}$, пропорции технологической воды A и времени перемешивания τ .

Как видно, при граничном значении его (284 К) температура сортировки достигает значения 296,09 К. Прирост температуры сортировки от выделенного тепла при смешении спирта и воды:

$$y_2 = 10,49 + 0,51x_1 - 0,75x_2 - 0,38x_1x_2. \quad (4.4)$$

На величину прироста температуры сортировки при образовании ВСС статистически значимо влияет температура воды – при её повышении прирост температуры увеличивается, и температура спирта – при её повышении прирост температуры ВСС уменьшается. Это также подтверждается эффектом парного взаимодействия этих факторов.

Уравнение (4.4) в натуральных значениях факторов ($T_{\text{вод.}}$, $T_{\text{сп.}}$, A , τ) имеет вид:

$$y_2 = -637,53 + 2,33095T_{\text{вод.}} + 2,1509T_{\text{сп.}} - 0,00775T_{\text{вод.}}T_{\text{сп.}}. \quad (4.5)$$

Зависимость прироста температуры сортировки ΔT от температуры воды $T_{\text{вод.}}$, температуры спирта $T_{\text{сп.}}$, пропорции технологической воды A и времени перемешивания τ представлена на рисунке 4.5.

Крутое восхождение по x_2 не привело к существенному изменению параметра оптимизации.

Дегустационная оценка [227, 231]:

$$y_3 = (944,38 - 1,13x_1 + 1,38x_2 + 4,13x_3 - 0,37x_1x_3 - 1,87x_2x_3) \cdot 10^{-2}. \quad (4.6)$$

Полученное уравнение показывает, что наиболее важный параметр технологического процесса, который влияет на органолептические показатели сортировки, – соотношение между умягченной и деминерализованной в подготовленной для производства сортировки воды. С увеличением доли первой, органолептическая оценка возрастает. Для органолептики сортировки благоприятно повышение температуры спирта и снижение температуры подготовленной воды.

Уравнение (4.6) с натуральными значениями факторов ($T_{\text{вод.}}$, $T_{\text{сп.}}$, A , τ) принимает вид:

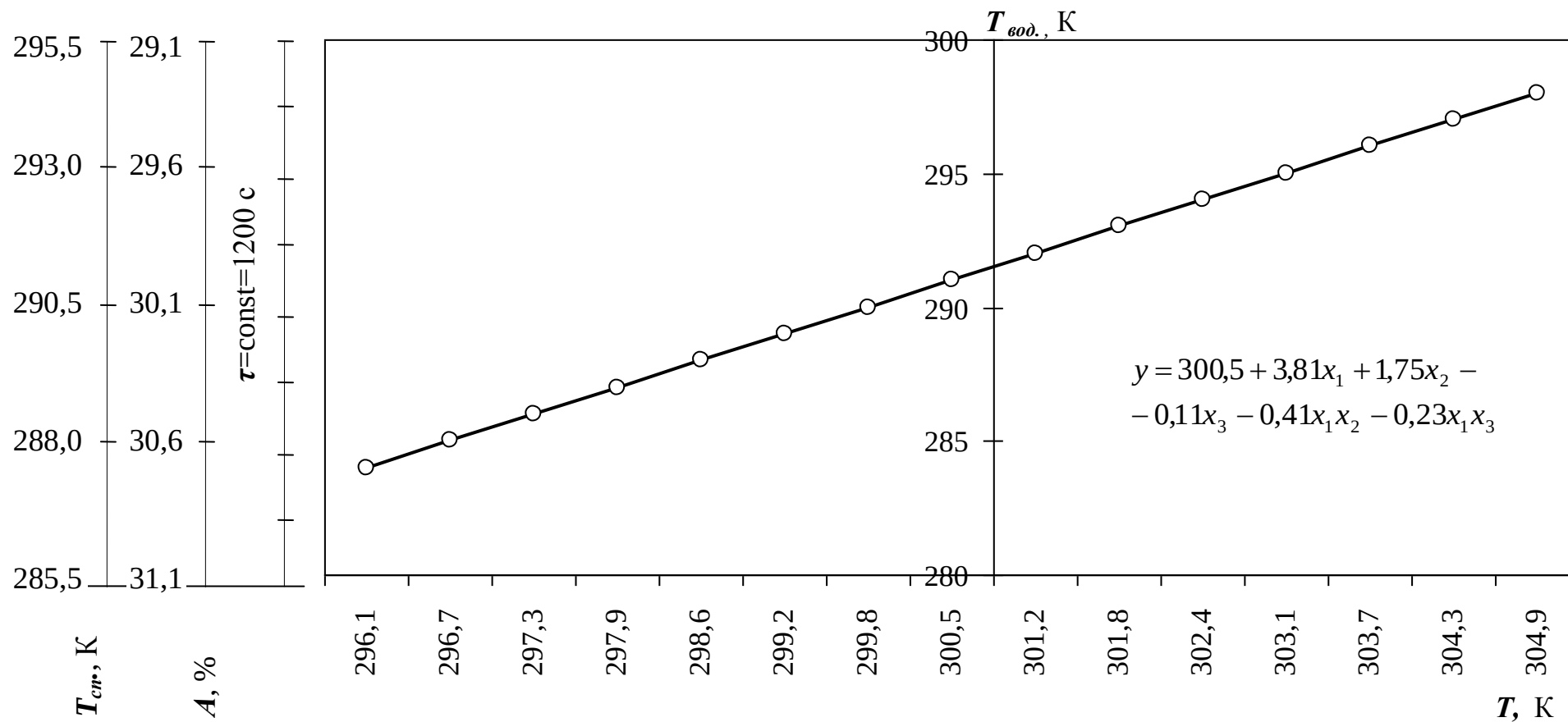


Рисунок 4.4 - Зависимость температуры сортировки T от температуры воды $T_{\text{вод.}}$, температуры спирта $T_{\text{сп.}}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ

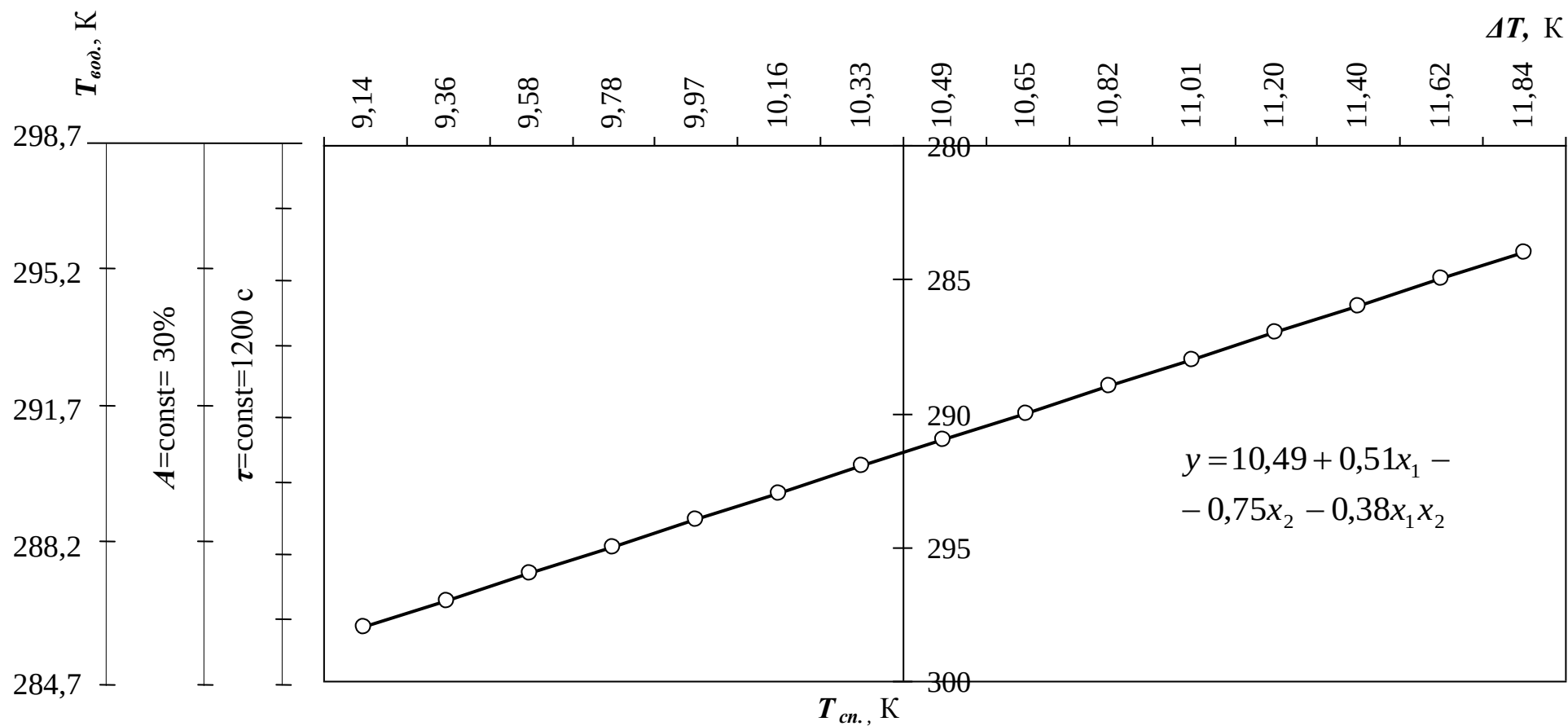


Рисунок 4.5 - Зависимость прироста температуры сортировки ΔT от температуры воды $T_{\text{вод.}}$, температуры спирта $T_{\text{сп.}}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ

$$y_3 = \begin{pmatrix} 788,068 - 0,0822T_{\text{вод}} + 0,598T_{\text{сп}} + 4,8639A - \\ - 0,0026T_{\text{вод}}A - 0,0134T_{\text{сп}}A \end{pmatrix} \cdot 10^{-2}. \quad (4.7)$$

График изменения органолептических свойств сортировки Org от температуры воды $T_{\text{вод}}$, температуры спирта $T_{\text{сп}}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ представлена на рисунке 4.6.

При изменении количества умягченной воды от 32 до 50% (на 18%) дегустационная оценка возрастает на 0,038 балла.

Крепость сортировки:

$$y_4 = 40,02. \quad (4.8)$$

Полученные результаты свидетельствуют, что все коэффициенты при переменных, кроме свободного члена, статистически незначимы. Следовательно, крепость сортировки в качестве параметра оптимизации выбрана не правомерно. А это значит, что для того чтобы получать продукцию с заданной крепостью, необходимо точно выполнять требования действующей НД и тщательно готовиться к проведению технологического процесса.

Щелочность сортировки:

$$y_5 = 0,9 + 0,5x_3. \quad (4.9)$$

Показатель щелочности сортировки зависит только от соотношения умягченной и деминерализованной воды. Так как качество сортировки снижается с повышением щелочности, для повышения качества сортировки долю умягченной воды в ТВ необходимо уменьшать.

Уравнение (4.9) в натуральных значениях факторов ($T_{\text{вод}}$, $T_{\text{сп}}$, A , τ) имеет вид:

$$y_5 = 0,15 + 0,025A. \quad (4.10)$$

График зависимости щелочности сортировки S от температуры воды $T_{\text{вод}}$, температуры спирта $T_{\text{сп}}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ представлен на рисунке 4.7.

Уровень pH сортировки:

$$y_6 = 8,544 + 0,048x_1 + 0,012x_2 + 0,252x_3 - 0,077x_1x_2 - 0,019x_1x_3 + 0,059x_2x_3. \quad (4.11)$$

Уравнение (4.11) при натуральных значениях факторов принимает вид:

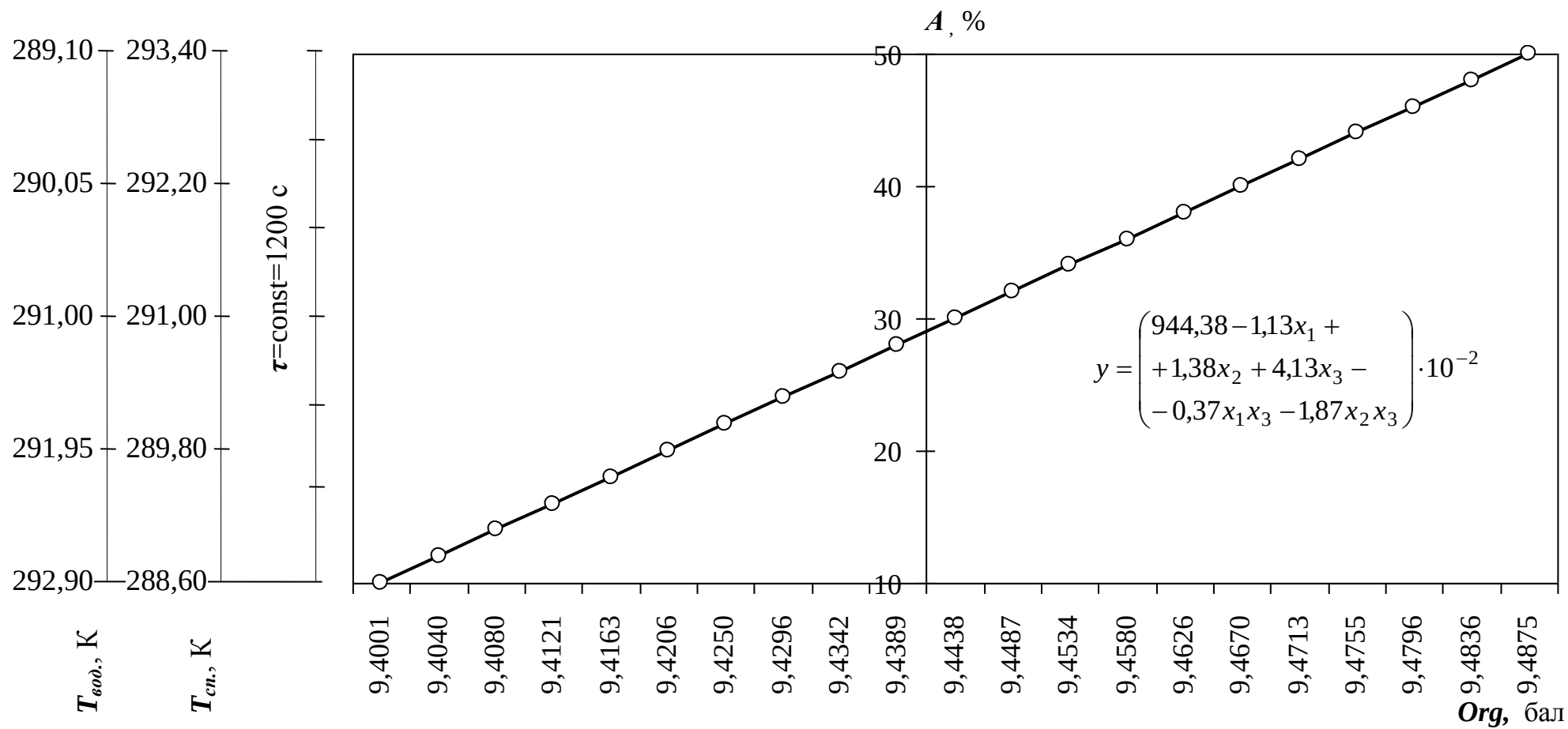


Рисунок 4.6 - Зависимость органолептических свойств сортировки Org от температуры воды $T_{вод.}$, температуры спирта $T_{сп.}$, пропорции технологической воды A, времени перемешивания τ

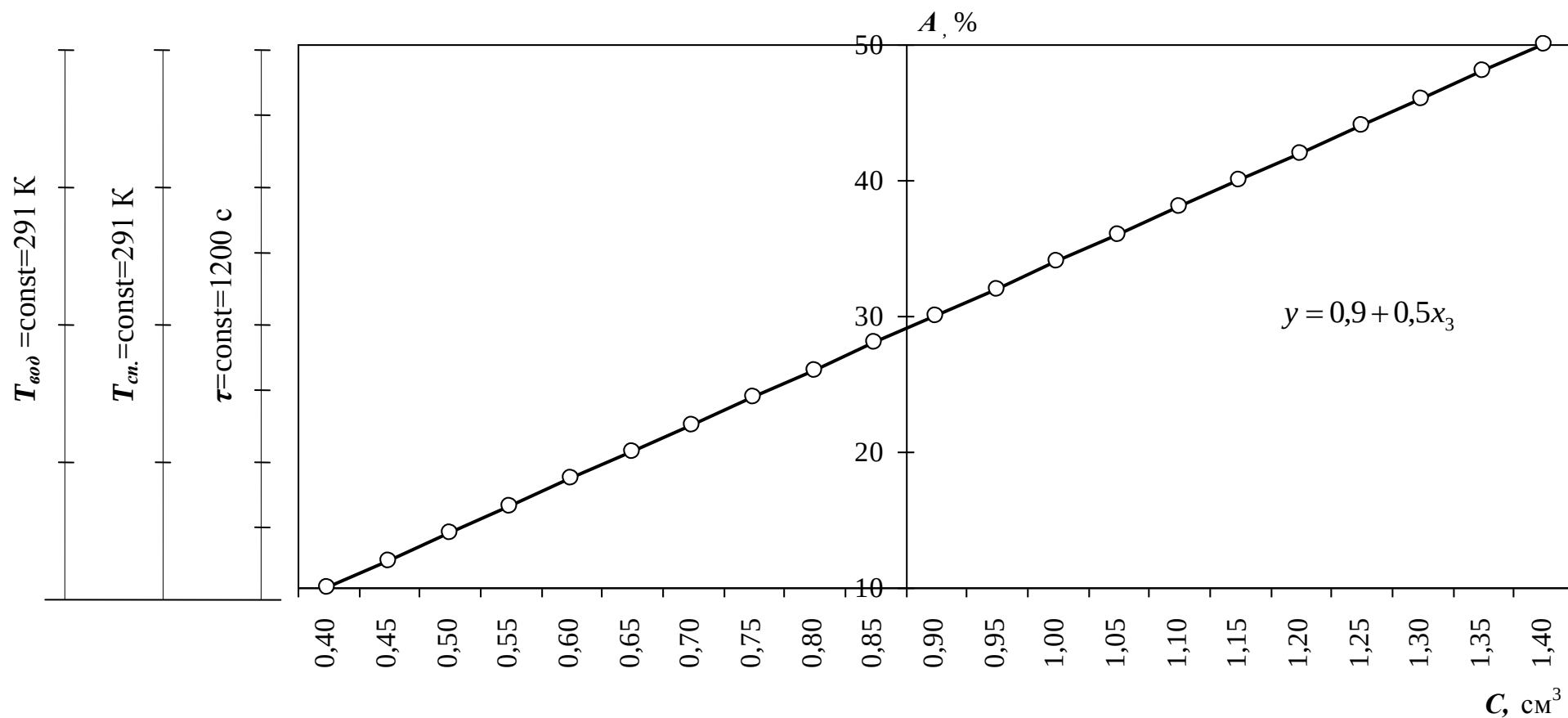


Рисунок 4.7 - Зависимость щелочности сортировки S от температуры воды $T_{\text{вод.}}$, температуры спирта $T_{\text{сп.}}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ

$$y_6 = -124,984 + 0,46848T_{\text{вод}} + 0,44663T_{\text{сп}} - 0,07056A - 0,001572T_{\text{вод}}T_{\text{сп}} - 0,000137T_{\text{вод}}A + 0,00042T_{\text{сп}}A \quad (4.12)$$

График зависимости уровня pH сортировки pH от температуры воды $T_{\text{вод}}$, температуры спирта $T_{\text{сп}}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ представлен на рисунке 4.8.

Как видно, наиболее существенно на величину pH сортировки влияет пропорция воды, обработанной Na-катионным обменом и обратным осмосом. Снижение доли умягченной воды способствует понижению pH сортировки. Понижению pH также способствует понижение температуры жидкостей.

МК альдегидов:

$$y_7 = 3,117 + 0,017x_1 + 0,076x_2 - 0,047x_3 - 0,053x_4 \quad (4.13)$$

На МК альдегидов в ВСС статистически значимо влияют все четыре исследуемых факторов. Большее влияние характерно для температуры спирта.

Так как понижение МК альдегидов способствует получению более качественной водки, то для оптимизации процесса получения сортировки необходимо стремиться к повышению доли умягченной воды и повышению продолжительности перемешивания.

Преобразуем уравнение (4.13) из кодированных значений (x_1, x_2, x_3, x_4) и их взаимодействий в натуральные значения факторов ($T_{\text{вод}}$, $T_{\text{сп}}$, A , τ):

$$y_7 = -0,47 + 0,0024T_{\text{вод}} + 0,01086T_{\text{сп}} - 0,00235A - 0,00017\tau \quad (4.14)$$

График зависимости МК альдегидов в сортировке Ald от температуры воды $T_{\text{вод}}$, температуры спирта $T_{\text{сп}}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ представлен на рисунке 4.9.

МК сивушных масел:

$$y_8 = 2,625 - 0,05x_1 - 0,0625x_2 + 0,05x_3 - 0,0875x_1x_2 - 0,025x_1x_3 \quad (4.15)$$

Как следует из полученных данных, на МК сивушных масел статистически значимо влияют не только все четыре рассматриваемые факторы, но статистически значим парный эффект. При этом степень влияния самая высокая для парного эффекта температуры воды и спирта.

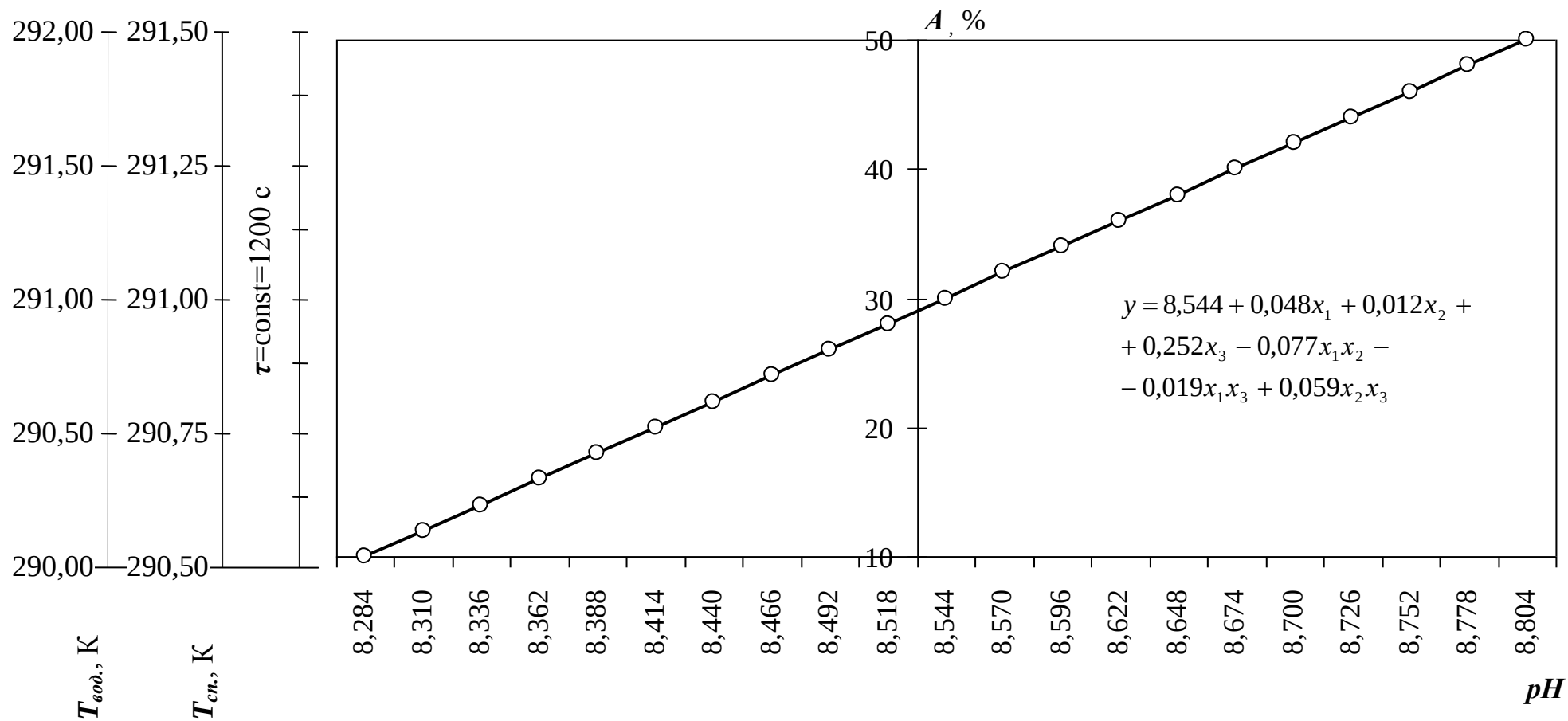


Рисунок 4.8 - Зависимость уровня рН сортировки рН от температуры воды $T_{вод}$, температуры спирта $T_{сп}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ

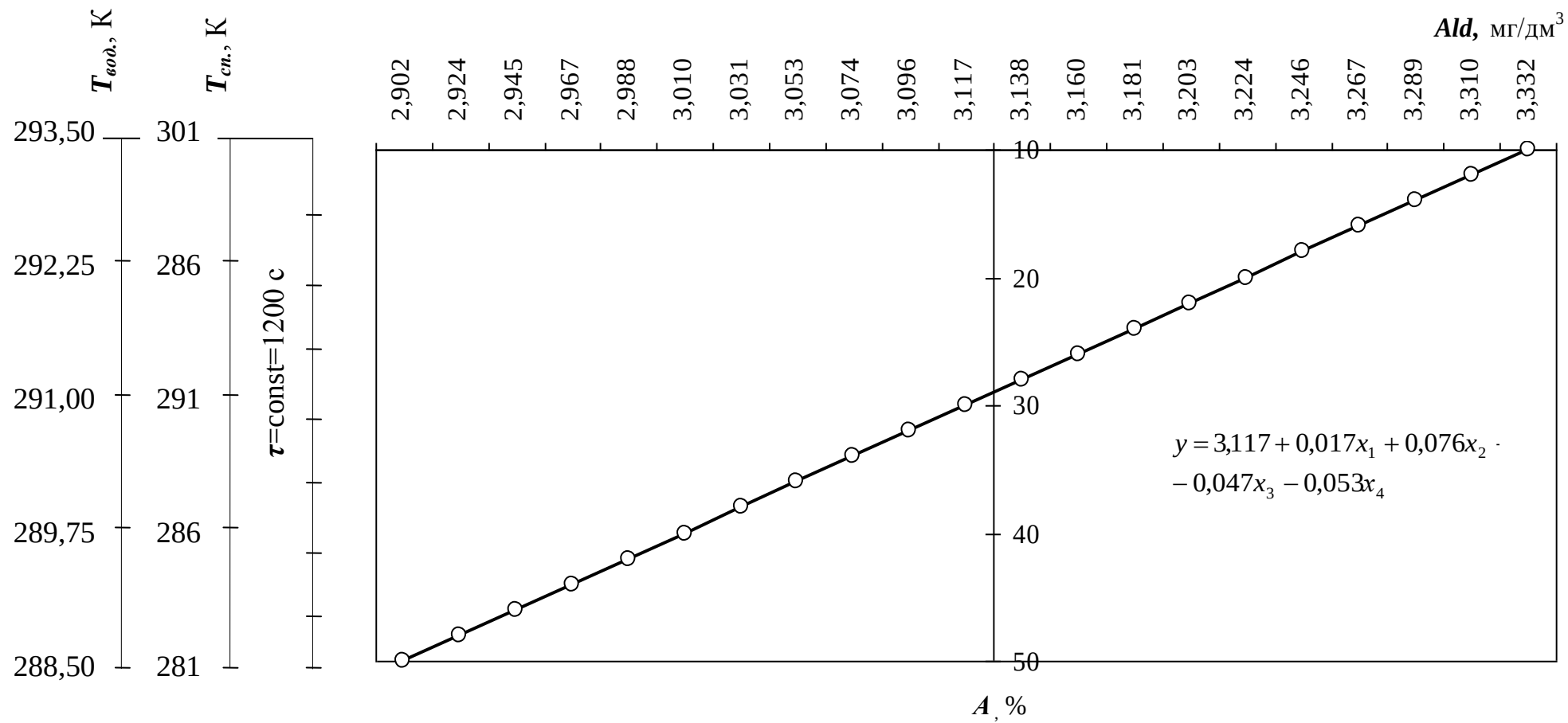


Рисунок 4.9 - Зависимость МК альдегидов в сортировке Ald от температуры воды $T_{вод.}$, температуры спирта $T_{сп.}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ

Так как МК сивушных масел в конечном продукте является признаком низкого качества, для обеспечения высокого качества водки необходимо стремиться к повышению температуры воды и спирта и уменьшать долю умягченной воды в технологически подготовленной.

Зависимость МК сивушных масел в сортировке S_m от температуры воды $T_{\text{вод}}$, температуры спирта $T_{\text{сп}}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ представлена на рисунке 4.10.

Преобразуем уравнение (4.15) от кодированных значений к натуральным:

$$y_8 = -145,638 + 0,51817T_{\text{вод}} + 0,511039T_{\text{сп}} + 0,05459A - 0,001787T_{\text{вод}}T_{\text{сп}} - 0,000178T_{\text{вод}}A \quad (4.16)$$

МК эфиров:

$$y_9 = 1,985. \quad (4.17)$$

Поскольку все коэффициенты регрессии статистически – «незначимы», данный параметр – МК эфиров в сортировке имеет оптимальное значение – оптимум для изученного факторного пространства. Факторы, которые мы варьировали в ходе проведения эксперимента (температура воды, температура спирта, пропорция ТВ, время перемешивания сортировки), не влияют на данный показатель.

В таблице 4.9 приведены математические модели функции отклика параметров оптимизации сортировки в натуральных значениях исследуемых факторов, которые могут быть использованы для управления процессом создания сортировки, из которой в последствии будет производиться водка.

В таблице 4.10 представлена обобщенная интерпретация влияния факторов на исследуемые параметры – показатели качества и свойства сортировки в кодированных значениях.

На рисунках 4.11 – 4.14 представлены общие графики, в зависимости от факторов варьирования по формулам таблицы 4.9.

Анализ приведенных данных позволяет констатировать следующее:

- продолжительность перемешивания ВСС статистически незначимо влияет на характеристики полученной сортировки, за исключением МК альдегидов;

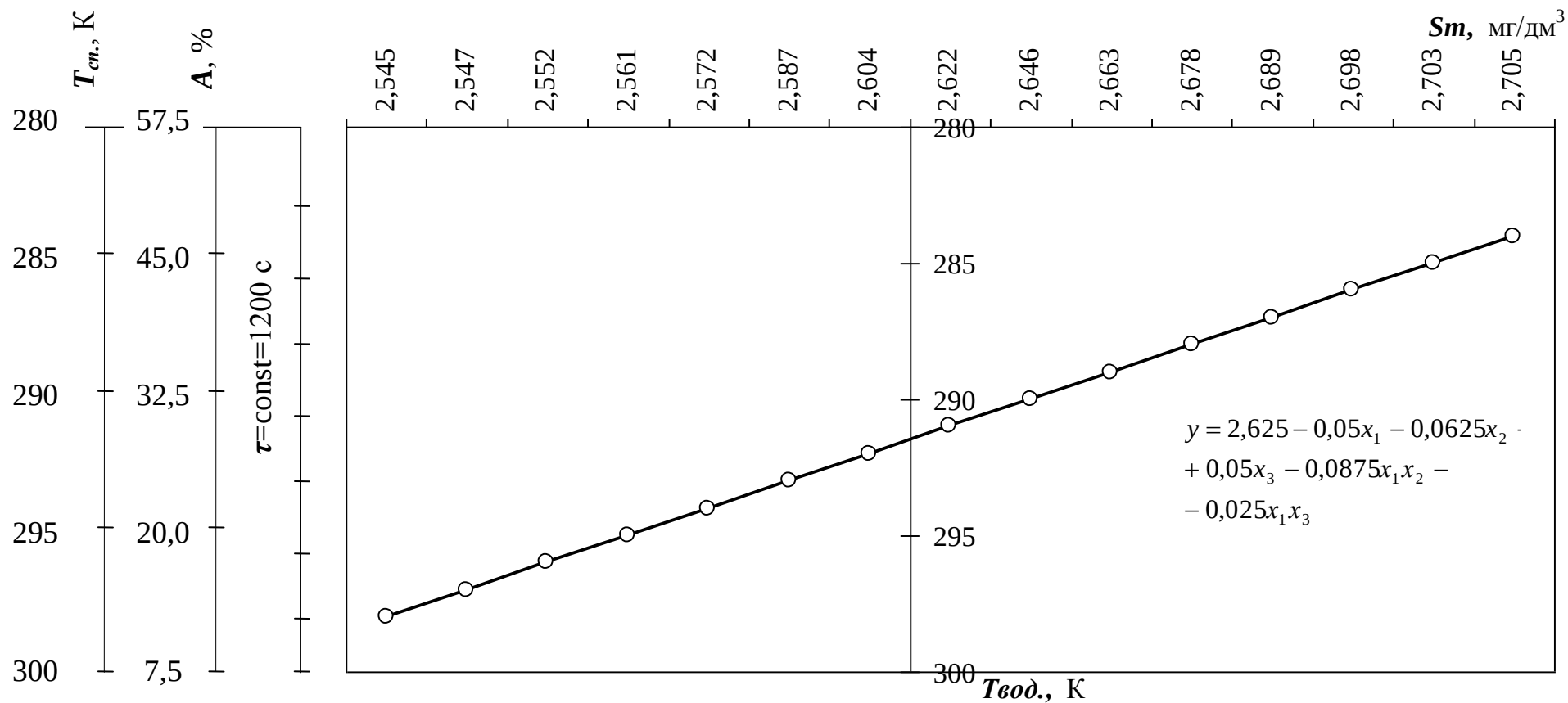


Рисунок 4.10 - Зависимость МК сивушных масел в сортировке Sm от температуры воды $T_{вод.}$, температуры спирта $T_{сп.}$, пропорции технологической воды A , времени перемешивания τ .

Таблица 4.9 – Математические модели для прогнозирования показателей качества и характеристик процесса создания ВСС [233]

Условное обозначение		Размерность	Наименование параметра	Функция отклика параметра оптимизации
y_1	T	К	Температура сортировки	$T = -652,7684 + 3,03T_{\text{вод}} + 2,6864T_{\text{сп}} + 0,4727A - 0,0084T_{\text{вод}}T_{\text{сп}} - 0,0015T_{\text{вод}}A$
y_2	ΔT	К	Прирост температуры сортировки	$\Delta T = -637,53 + 2,33095T_{\text{вод}} + 2,1509T_{\text{сп}} - 0,00775T_{\text{вод}}T_{\text{сп}}$
y_3	Org	балл	Органолептические свойства (дегустационная оценка)	$\text{Org} = \begin{pmatrix} 788,068 - 0,0822T_{\text{вод}} + \\ + 0,598T_{\text{сп}} + 4,8639A - \\ - 0,0026T_{\text{вод}}A - \\ - 0,0134T_{\text{сп}}A \end{pmatrix} \cdot 10^{-2}$
y_4	К	%	Крепость	Значение 40,01 – оптимально
y_5	C	см ³	Щелочность	$C = 0,15 + 0,025A$
y_6	pH	-	Водородный показатель (уровень pH)	$\text{pH} = -124,984 + 0,46848T_{\text{вод}} + 0,44663T_{\text{сп}} - 0,07056A - 0,001572T_{\text{вод}}T_{\text{сп}} - 0,000137T_{\text{вод}}A + 0,00042T_{\text{сп}}A$
y_7	Ald	мг/дм ³	МК альдегидов	$\text{Ald} = -0,47 + 0,0024T_{\text{вод}} + 0,01086T_{\text{сп}} - 0,00235A - 0,00017\tau$
y_8	Sm	мг/дм ³	МК сивушных масел	$\text{Sm} = -145,638 + 0,51817T_{\text{вод}} + 0,511039T_{\text{сп}} + 0,05459A - 0,001787T_{\text{вод}}T_{\text{сп}} - 0,000178T_{\text{вод}}A$
y_9	E	мг/дм ³	МК эфиров	Значение 1,985 – оптимально

Таблица 4.10 – Реализации по содержанию оптимальных условий для процесса приготовления ВСС [233]

Наименование параметра	Направление оптимизации	Температура воды, К	Температура спирта, К	Пропорция воды, %	Время перемешивания, с	Функция отклика параметра оптимизации, в кодированных значениях
		x_1	x_2	x_3	x_4	
Температура сортировки	уменьшение (↓)	↓	↓	↑	статистически незначимо	$y = 300,5 + 3,81x_1 + 1,75x_2 - 0,11x_3 - 0,41x_1x_2 - 0,23x_1x_3$
Приrost температуры сортировки	уменьшение (↓)	↓	↑	статистически незначимо	статистически незначимо	$y = 10,49 + 0,51x_1 - 0,75x_2 - 0,38x_1x_2$
Органолептические свойства	увеличение (↑)	↓	↑	↑	статистически незначимо	$y = \left(944,38 - 1,13x_1 + 1,38x_2 + 4,13x_3 - 0,37x_1x_3 - 1,87x_2x_3 \right) \cdot 10^{-2}$
Щелочность	уменьшение (↓)	статистически незначимо	статистически незначимо	↓	статистически незначимо	$y = 0,9 + 0,5x_3$
Уровень pH	уменьшение (↓)	↓	↓	↓	статистически незначимо	$y = 8,544 + 0,048x_1 + 0,012x_2 + 0,252x_3 - 0,077x_1x_2 - 0,019x_1x_3 + 0,059x_2x_3$
МК альдегидов	уменьшение (↓)	↓	↓	↑	↑	$y = 3,117 + 0,017x_1 + 0,076x_2 - 0,047x_3 - 0,053x_4$
МК сивушных масел	уменьшение (↓)	↑	↑	↓	статистически незначимо	$y = 2,625 - 0,05x_1 - 0,0625x_2 + 0,05x_3 - 0,0875x_1x_2 - 0,025x_1x_3$

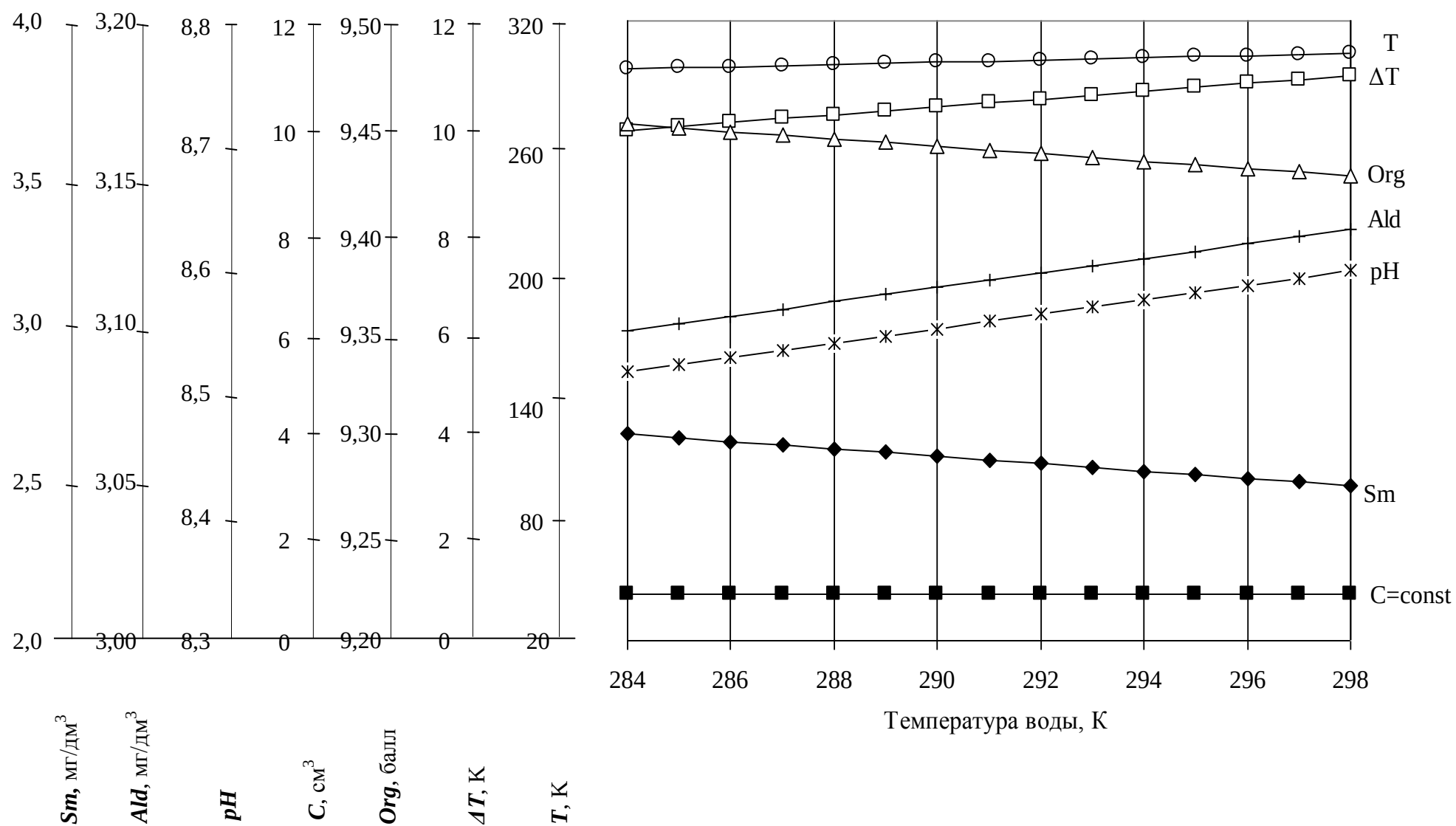


Рисунок 4.11 - Изменение показателей качества сортировки, в зависимости от температуры воды

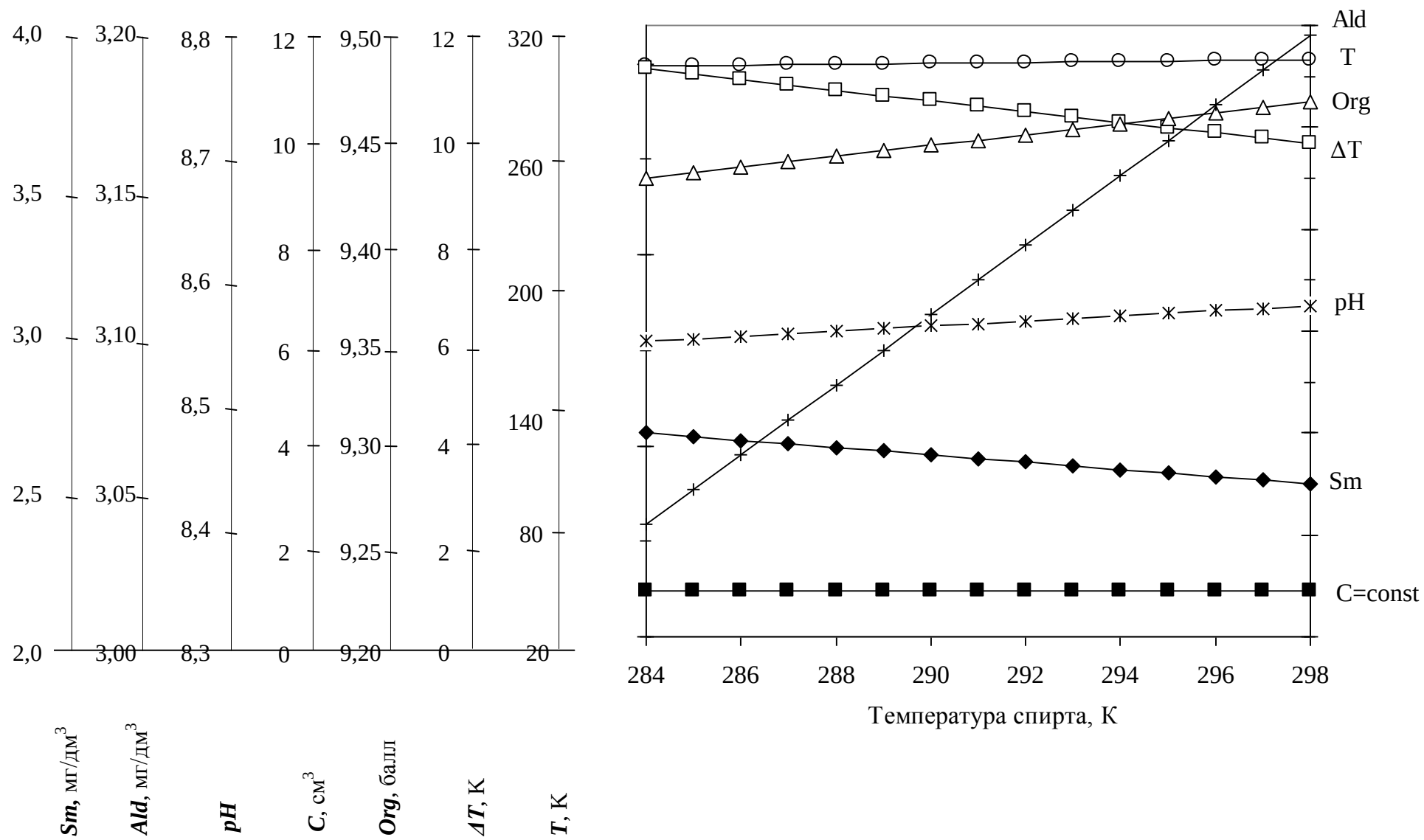


Рисунок 4.12 - Изменение показателей качества сортировки, в зависимости от температуры спирта

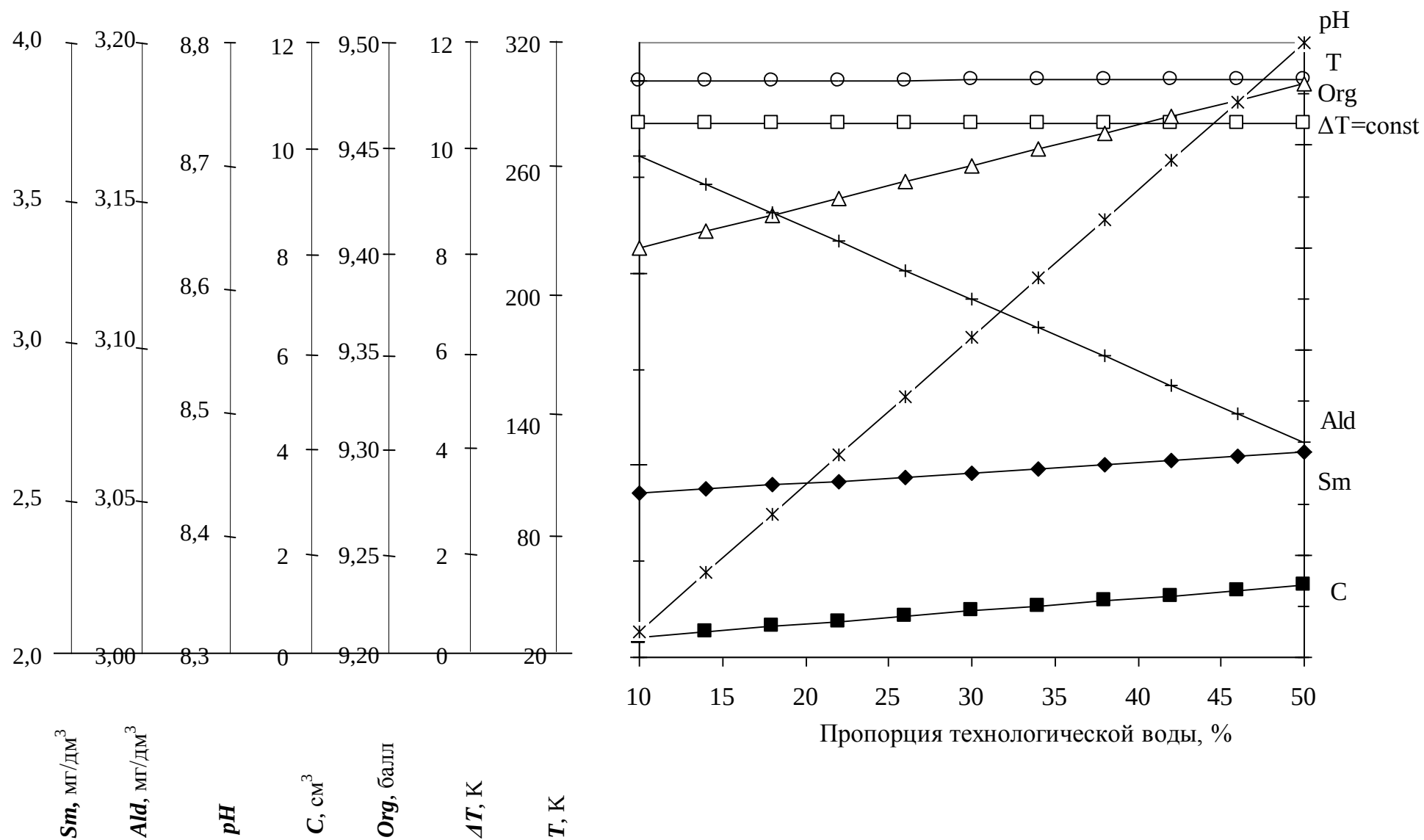


Рисунок 4.13 - Изменение показателей качества сортировки от пропорции технологической воды

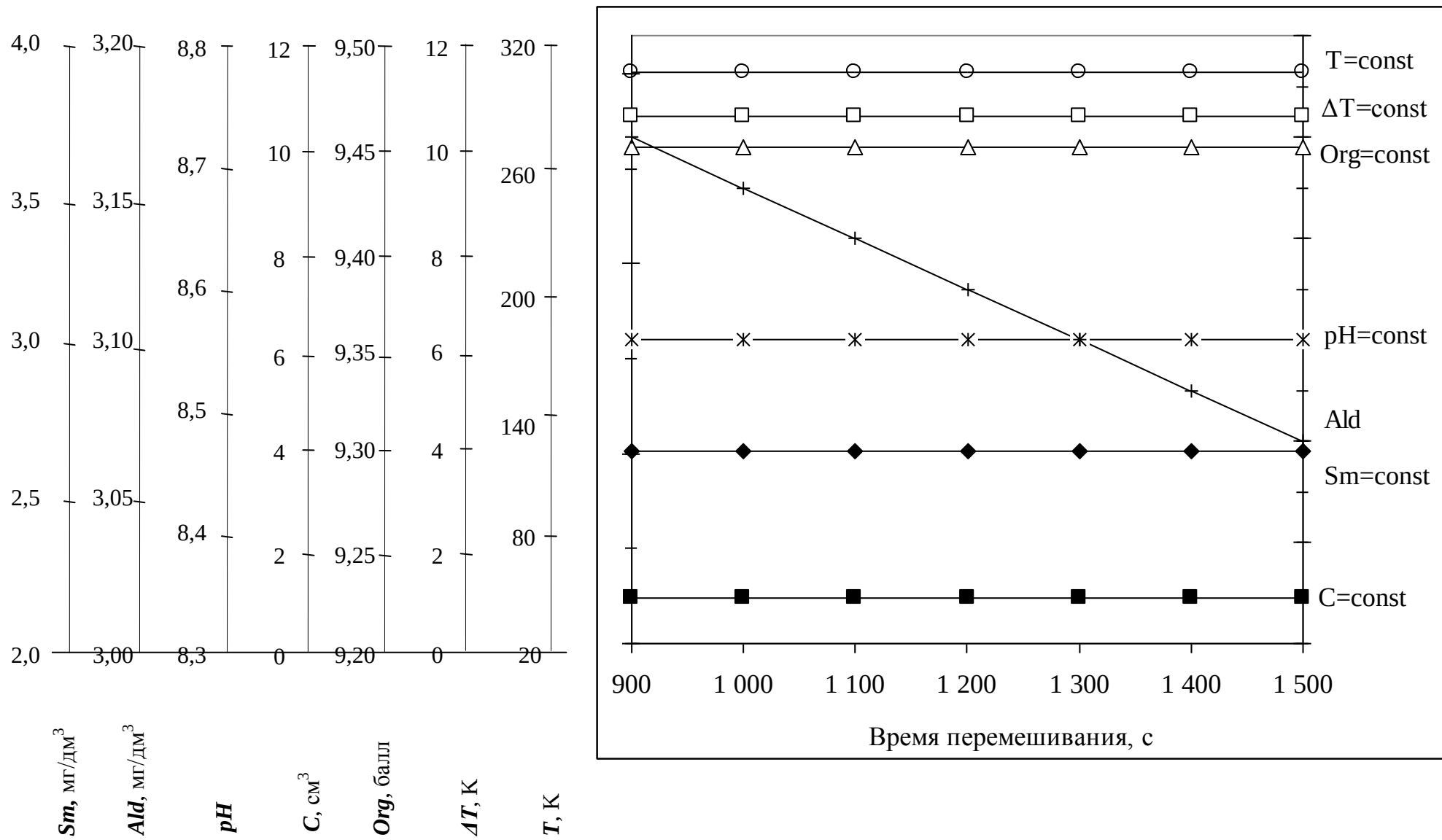


Рисунок 4.14 - Изменение показателей качества сортировки, в зависимости от времени перемешивания

- пропорция воды – статистически незначимый фактор только для величины прироста температуры сортировки, и единственный фактор, который статистически значимо влияет на показатель щелочности ВСС;

- управление процессом приготовления сортировки с помощью температуры жидкостей для изученных показателей, как правило однотипно: если для достижения оптимума требуется снижать температуру воды, то одновременно следует снижать и температуру спирта. Исключения составляют органолептическая оценка и прирост температуры сортировки – для улучшения органолептических свойств и уменьшения прироста температуры сортировки необходимо понижать температуру воды, но повышать температуру спирта;

- управление параметрами процесса производства сортировки на МК альдегидов: для оптимизации процесса по этому показателю необходимо понижать температуру поступающих в смеситель жидкостей, при этом в используемой воде доля умягченной воды должна преобладать над деминерализованной;

- характер управления параметрами процесса производства сортировки на МК сивушных масел: для оптимизации процесса по этому показателю необходимо повышать температуру поступающих в смеситель жидкостей, при этом в используемой воде доля деминерализованной воды должна преобладать над умягченной;

- для создания оптимальных условий реализации процесса приготовления сортировки с учетом большей весомости по органолептическим свойствам, можно констатировать, что для всех параметров оптимизации температуру воды необходимо уменьшать, температуру спирта увеличивать, пропорцию воды увеличивать.

Используя данные таблиц 4.2 и 4.3 и полученную регрессионную значимость температуры сортировки от параметров процесса (формула 4.3), рассчитаем температуру получаемой сортировки в течение года. Полученные данные представлены в таблице 4.11.

На рисунке 4.15 представлен действительный и рекомендуемый температурный режим процессов получения и обработки сортировки.

Как свидетельствуют данные, процессы происходят при нестабильной температуре, что отражается на показателях качества водки и адсорбционных способностях АУ.

Произведем расчет тепловой нагрузки на холодильную машину по формуле (4.18) в зависимости от времени года и внесем

полученные результаты в таблицу 4.11.

Таблица 4.11 – Динамика температуры сортировки за календарный год

Месяц	Среднее значение температур ы воды, К	Среднее значение температуры спирта, К	Расчетное значение температуры сортировки (формула 4.3), К	Расчетное значение тепловой нагрузки на холодильную машину, Вт
янв.07	281,6	281,6	290,86	17 920
фев.07	281,3	281,2	290,53	17 462
мар.07	282,5	284,1	292,24	19 845
апр.07	285,0	285,1	294,14	22 494
май.07	291,3	287,3	298,67	28 803
июн.07	295,2	295,5	302,77	34 515
июл.07	295,7	296,6	303,27	35 207
авг.07	295,8	298,4	303,69	35 788
сен.07	294,3	296,4	302,47	34 097
окт.07	290,6	289,9	298,88	29 090
ноя.07	288,3	288,3	297,09	26 594
дек.07	283,0	282,9	292,19	19 776

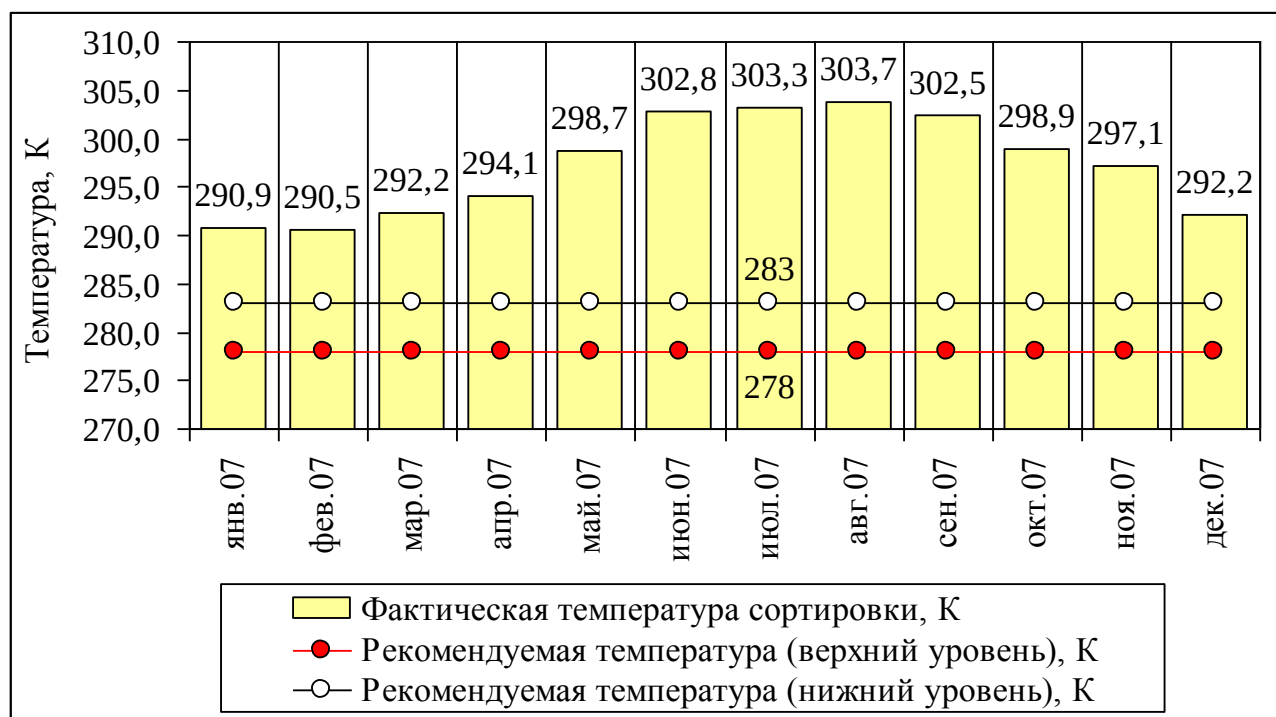


Рисунок 4.15 - Температурный режим производства водки в зависимости от времени года

Количество теплоты, которое необходимо отвести от сортировки в процессе обработки АУ определяем по формуле:

$$Q_k = V_{\text{вср}} \cdot \rho_{\text{вср}} \cdot c_{\text{вср}} \cdot (t_n - t_k), \quad (4.18)$$

где Q_k – действительная тепловая нагрузка на холодильную машину, Вт;

$V_{\text{вср}}$ – расход ВСС (сортировки), м³/с;

$\rho_{\text{вср}} = 935,18$ кг/м³ – плотность ВСС (при $t = 20^\circ\text{C}$ и содержании спирта 40% масс.);

$c_{\text{вср}} = 4083$ Дж/кг·К – удельная теплоемкость ВСС (при $t = 20^\circ\text{C}$ и содержании спирта 40% масс.);

t_n – температура исходной сортировки (таблица 4.11), К;

$t_k = 278$ К ($+5^\circ\text{C}$) – конечная температура сортировки.

Исходя из количества угольных колонок, которое необходимо обеспечить холодильным оборудованием и оптимальной скорости фильтрации ВСС взяты следующие значения по расходу ВСС 0,00033 м³/с.

Из таблицы 4.11 видно, что для предприятия необходимо холодильное оборудование с холодопроизводительностью 36 кВт.

Произведем подбор необходимого холодильного оборудования. Из многообразия технико-коммерческих предложений было выбрано оборудование итальянской фирмы «МСQuau».

Для предприятия с расчетной холодопроизводительностью 36 кВт выбран чиллер ALZ «В» 011.1 LN 407, который имеет следующие характеристики: спиральный компрессор, воздушное охлаждение конденсатора, озонобезопасный хладагент HFC 407C, холодопроизводительность – 41,0 кВт.

Исходя из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Изучены физико-химические показатели ТВ, подготовленной путем Na-катионного умягчения и деминерализации методом обратного осмоса.

2. Установлено, что реакция среды умягченной воды – щелочная (рН=7,85), деминерализованной – кислая (рН=6,44).

При обработке воды обратным осмосом МК натрия+калия уменьшается в 50 раз, МК хлоридов – в 39 раз, МК сульфатов – в 31 раз, содержание сухого остатка в 30,6 раза, кремниевой кислоты – в 9,5 раза; изменяются и физико-химические свойства воды: окисляемость (перманганатная) уменьшается в 27,5 раза, общая щелочность – в 18,3 раза, общая жесткость – в 1,7 раз.

3. Зависимость физико-химических показателей ТВ от

соотношения умягченной и деминерализованной воды линейная.

4. Экспериментально определены диапазоны соотношения между умягченной и деминерализованной водой, удовлетворяющие требования НД к ТВ для производства водки на спиртах различного класса.

«Критическим» показателем, который ограничивает соотношение между умягченной и деминерализованной водой, является МК сульфатов.

Для приготовления ВСС при производстве водки с использованием спирта класса «ВО» доля умягченной воды не должна превышать 0,39 (39%), а для производства водки с использованием спиртов «Экстра», «Люкс», «Пшеничная слеза» - 0,23 (23%). Эта пропорция является гарантией того, что ТВ будет отвечать требованиям НД по физико-химическим показателям.

5. Для улучшения органолептических показателей сортировки необходимо понижать температуру воды и повышать температуру спирта. Увеличение доли умягченной воды благоприятно сказывается на дегустационной оценке сортировки.

Понижение температуры жидкостей, увеличение доли умягченной воды и увеличение времени перемешивания благоприятно влияет на МК альдегидов и противоположно – на МК сивушных масел в ВСС.

6. Рекомендуются следующие условия процесса получения ВСС с оптимальными органолептическими и физико-химическими характеристиками: температура воды 284 К; температура спирта 284 К; пропорция умягченной и деминерализованной в ТВ 50:50%, время перемешивания 1500 с.

4.2. Оптимизация условий процесса обработки сортировки активным углем

Наиболее важным на заключительном этапе производства водки является процесс обработки сортировки (ВСС с заданными свойствами) адсорбентами, очищающими жидкость от нежелательных продуктов физико-химических превращений при её создании. На отечественных ЛВП удаление органических соединений, неблагоприятно влияющих на качество водки, осуществляют преимущественно с помощью АУ. Надо полагать, что режимные параметры процесса обработки сортировки АУ, играют важную роль в создании любых качественных характеристик водки,

производимых на различных ЛВП.

В таблице 4.12 приведены показатели угля марки БАУ-А, используемого предприятиями компании «Олимп», различных от партий поставки, в таблице 4.13 представлены статистические характеристики данного АУ.

Таблица 4.12 – Показатели качества АУ марки БАУ-А

Наименование показателя	№ партии поставки					
	220802	030902	050902	300902	031002	041002
Внешний вид	Соотв.	Соотв.	Соотв.	Соотв.	Соотв.	Соотв.
Адсорбционная активность по йоду, %	63	66	62	66	63	61
Суммарный объем пор по воде, $\text{дм}^3/\text{кг}$	1,9	2,0	1,8	2,0	1,9	2,1
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{дм}^3$	209	203	212	203	209	212
Фракционный состав, МД остатка на сите с полотном: № 36, % № 10, % на поддоне, %	2,1	1,8	2,2	1,8	2,1	2,2
	97,6	97,7	97,2	97,7	97,6	97,2
	0,3	0,5	0,6	0,5	0,3	0,6
МД золы, %	4,3	2,9	3,2	2,9	4,3	2,0
МД влаги, %	3,6	1,2	3,0	1,2	3,6	1,8

Таблица 4.13 – Описательная статистика для исследуемых переменных АУ марки БАУ-А

Наименование показателя	$\bar{x}$	S^2	S^2	$S_{\bar{x}}$	$\bar{z}$	A	$\Delta_{(p)}$	V_x
Адсорбционная активность по йоду, %	63,50	4,30	2,07	0,85	-1,62	0,40	2,18	3,27
Суммарный объем пор по воде, $\text{см}^3/\text{г}$	1,95	0,01	0,10	0,04	-0,25	0,00	0,11	5,38
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{дм}^3$	208,00	16,80	4,10	1,67	-1,88	-0,52	4,30	1,97
МД остатка на сите № 36, %	2,03	0,03	0,19	0,08	-1,88	-0,72	0,20	9,16
МД остатка на сите № 10, %	97,50	0,06	0,24	0,10	-1,88	-0,81	0,25	0,24
МД остатка на поддоне, %	0,47	0,02	0,14	0,06	-1,88	-0,52	0,14	29,28
МД золы, %	3,27	0,80	0,90	0,37	-0,94	0,03	0,94	27,43
МД влаги, %	2,40	1,30	1,14	0,46	-2,69	0,00	1,19	47,43

В таблице 4.13 представлены статистические характеристики АУ марки БАУ-А: $\bar{x}$ - среднее значение; S^2 - дисперсия выборки; S -

стандартное отклонение; $S_{\bar{x}}$ - стандартная ошибка; Э - эксцесс; А - асимметричность; $\Delta_{(p)}$ - доверительный интервал при уровне надежности 95,0%; V_x - коэффициент вариации, %.

Физико-химические свойства АУ, используемых на предприятиях компании «Олимп», имеют достаточно стабильные значения, что создают условия для устойчивого (стабильного) протекания процесса обработки сортировки.

Наиболее непостоянная характеристика у влажности АУ (коэффициент вариации имеет значение 47,5%). Достаточно большую изменчивость можно отметить и для зольности угля, а также для количества оставшегося на поддоне угля после рассеивания. Это свидетельствует о том, что на угольных заводах недостаточно влияние уделяется классификации АУ по размеру, или из-за недостаточной прочности при транспортировке угля происходит его разрушение. Высокая изменчивость доли золы может быть отсутствием возможности стабилизации количества минеральных примесей в АУ на производстве.

Показатель насыпной плотности имеет наибольшее значение стандартной ошибки $\pm 1,67$, показатель суммарного объема пор АУ по воде имеет наименьшее значение $\pm 0,04$.

Показатель насыпной плотности имеет наибольшее значение по стандартному отклонению 4,10, показатель суммарного объема пор АУ по воде имеет наименьшее значение – 0,10.

Так как эксцесс для всех переменных имеет отрицательные значения, соответственно графики распределений будут чуть более пологими, по отношению к нормальному.

Асимметричность характеризует смещение распределения относительно математического ожидания. При положительном значении коэффициента распределение скошено вправо, т.е. его более длинная часть лежит правее центра (математического ожидания) и обратно. Для нормального распределения коэффициент асимметрии равен 0. В данном случае малыми значениями асимметрии можно пренебречь, так как значения приближены к нулю, чего нельзя сказать о распределении величины МД остатка на сите № 36 и МД остатка на сите № 10 – значения отрицательные, поэтому распределение скошено влево.

Последняя характеристика «Доверительный интервал при уровне надежности» показывает, что с вероятностью 0,95 (95%) величина математического ожидания, например для насыпной плотности АУ попадет в интервал $208 \pm 4,30$ г/дм³.

В таблице 4.14 приведены основные физико-химические

характеристики сортировки, поступающей на обработку АУ, в таблице 4.15 представлены статистические характеристики сортировки.

Таблица 4.14 – Показатели качества сортировки

Наименование показателя	№ партии						
	60508	100508	140508	30408	290508	300508	310508
Крепость, %	40,00	40,00	39,96	39,99	39,98	39,98	40,00
Органолептические свойства, балл	9,73	9,74	9,78	9,75	9,73	9,73	9,73
Уровень pH	7,12	7,00	7,20	7,08	7,30	7,20	7,23
Щелочность, см ³	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Электропроводность, μS	5,8	5,9	5,8	5,3	6,4	6,2	6,4
МК альдегидов, мг/дм ³	0,860	0,960	0,600	0,800	0,960	0,960	0,954
МК сивушных масел, мг/дм ³	0,60	0,62	1,00	0,80	1,02	0,64	0,52
МК эфиров, мг/дм ³	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Содержание метанола, об. %	0,0030	0,0030	0,0007	0,0005	0,0029	0,0029	0,0029

Таблица 4.15 – Описательная статистика для исследуемых переменных сортировки

	$\bar{x}$	S^2	S^2	$S_{\bar{x}}$	$\bar{z}$	A	$\Delta_{(p)}$	V_x
Крепость, %	39,987	0,000224	0,015	0,0057	0,47	-1,00	0,014	0,04
Органолептические свойства, балл	9,741	0,000348	0,019	0,0070	3,43	1,87	0,017	0,19
Уровень pH	7,161	0,010214	0,101	0,0382	-0,38	-0,39	0,093	1,41
Щелочность, см ³	0,100	0,000000	0,000	0,0000	-3,00	1,30	0,000	0,00
Электропроводность, μS	5,971	0,155714	0,395	0,1491	-0,10	-0,55	0,365	6,61
МК альдегидов, мг/дм ³	0,871	0,018209	0,135	0,0510	2,52	-1,66	0,125	15,50
МК сивушных масел, мг/дм ³	0,743	0,040324	0,201	0,0759	-1,52	0,62	0,186	27,03
МК эфиров, мг/дм ³	0,029	0,005714	0,076	0,0286	7,00	2,65	0,070	264,58
Содержание метанола, об. %	0,002	0,000001	0,001	0,0004	-0,81	-1,23	0,001	51,04

Приведенные данные показывают, что наиболее непостоянные характеристики сортировки по МК эфиров (коэффициент вариации V_x имеет значение 264,58%), а так же по содержанию метанола – 51,04%; напротив стабильными оказались показатели щелочности, крепости,

органолептических свойств (0,00; 0,04; 0,19 %). Наименьшее значение стандартной ошибки $S_{\bar{x}}$ для средней величины получено для щелочности $\pm 0,00$ наибольшее значение получено для электропроводности $\pm 0,1491$. Минимальное стандартное отклонение S для щелочности составляет 0,000, а максимальное – для электропроводности составляет 0,395.

В данном случае максимальный положительный эксцесс характерен для МК эфиров ($\Theta=7,00$) и органолептических свойств ($\Theta=3,43$), таким образом, график этих распределений по сравнению с нормальной кривой будет остроконечным. Так, максимальное отрицательное значение эксцесса имеет щелочность ($\Theta=-3,00$), соответственно график распределений будут чуть более пологими, по отношению к нормальному.

Для нормального распределения коэффициент асимметрии равен 0. В данном случае распределения величин МК альдегидов, содержание метанола, крепости, уровня pH, электропроводности – значения отрицательные, поэтому распределение скошено влево, все остальные значения имеют положительные значения, значит для них распределение скошено вправо.

Значение МК сивушных масел с вероятностью 95% попадает в интервал $0,743 \pm 0,186$ мг/дм³.

В общем виде объект исследования можно представить схемой, приведенной на рисунке 4.16.

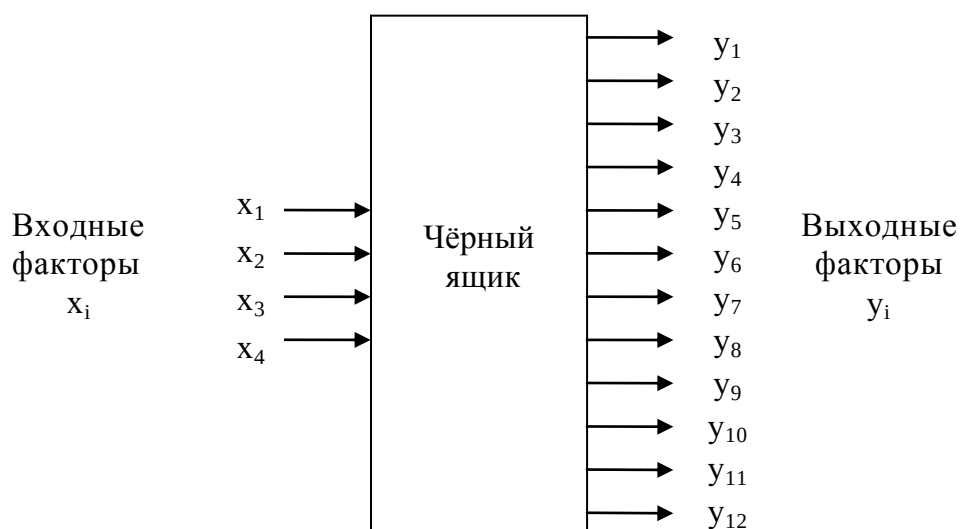


Рисунок 4.16 - Схема эксперимента по оптимизации процесса обработки ВСС АУ

Для оптимизации показателей водки, полученной после обработки сортировки АУ, спланирован экстремальный эксперимент, для которого

были определены критерии оптимальности технологического процесса, и факторы, влияющие на параметры оптимизации.

Критерием оптимальности процесса, т.е. функцией отклика y_i являются: y_1 – уровень pH; y_2 – щелочность (см^3); y_3 – окисляемость (мин); y_4 – электропроводность (μS); y_5 – МК альдегидов (мг/дм^3); y_6 – МК сивушных масел (мг/дм^3); y_7 – МК эфиров (мг/дм^3); y_8 – органолептические свойства (дегустационная оценка) (балл); y_9 – МК натрия (мг/дм^3); y_{10} – МК калия (мг/дм^3); y_{11} – МК кальция (мг/дм^3); y_{12} – МК магния (мг/дм^3);

Факторами – аргументами x_i , оказывающими влияние на указанные параметры оптимизации y_i служат технологические параметры процесса: x_1 – размер частиц АУ ($\text{м} \cdot 10^{-4}$); x_2 – температура сортировки (К); x_3 – время обработки, (с); x_4 – масса АУ ($\text{кг} \cdot 10^{-3}$).

Температура сортировки в рамках действующего предприятия обусловлена температурами воды и спирта и теплотой, выделяемой при их смешивании.

Мы не обнаружили в литературе сведений относительно требований к температуре сортировки для периодического способа её обработки, а для непрерывного способа её обработки сортировки АУ, по одним данным [177], температура сортировки должна быть $10 - 15^\circ\text{C}$, по другим [164] – $15 - 18^\circ\text{C}$.

Учитывая сезонные колебания температуры ТВ и спирта в летний период времени температура сортировки может достигать температуры до 308 K ($+35^\circ\text{C}$), а в зимний период – до 378 K ($+5^\circ\text{C}$).

Показатели АУ марки БАУ-А по фракционному составу (МД остатка на сите) выбраны в пределах диапазона, предусмотренного ГОСТ 6217-74, который предполагает рассев на ситах №36 и №10 [477], для отсева углей (рисунок 4.17), с применением сит №39, №33, №12 и №8.

На сите № 39 остаются частицы с $d > 39 \cdot 10^{-4}\text{ м}$; на сите № 33 остаются частицы с $d > 33 \cdot 10^{-4}\text{ м}$; на сите №12 остаются частицы с $d > 12 \cdot 10^{-4}\text{ м}$; на сите №8 остаются частицы с $d > 8 \cdot 10^{-4}\text{ м}$; на поддоне остаются частицы с $d < 8 \cdot 10^{-4}\text{ м}$.

Таким образом, для исследования были взяты две группы фракций: первая – с размером частиц, оставшихся на сите № 33 (от 33 до $39 \cdot 10^{-4}\text{ м}$, среднее значение – $36 \cdot 10^{-4}\text{ м}$); вторая – с размером частиц, оставшихся на сите № 8 (от 8 до $12 \cdot 10^{-4}\text{ м}$, среднее значение – $10 \cdot 10^{-4}\text{ м}$).

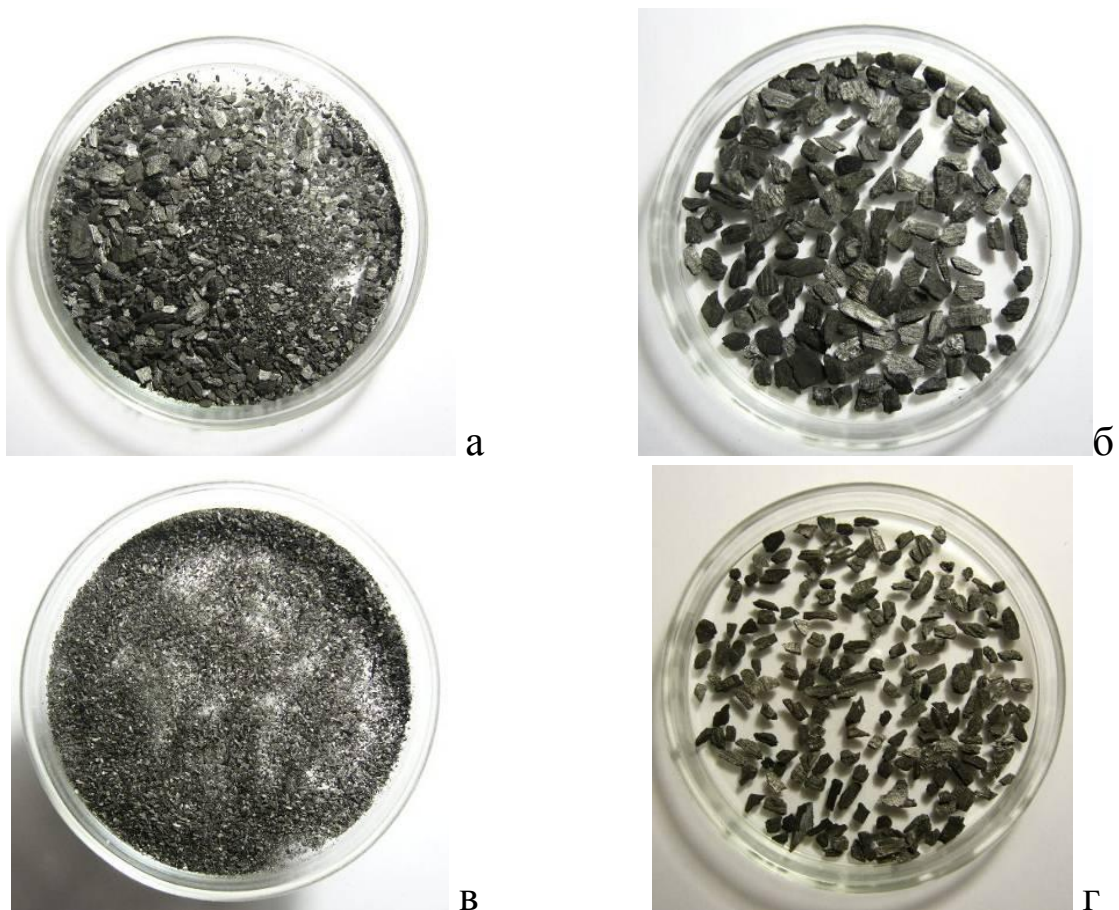


Рисунок 4.17 - Фракционирование АУ марки БАУ-А: а – не рассеянная фракция; б – фракция на сите № 39 (от $39 \cdot 10^{-4}$ м и выше); в – фракция на сите № 8 (от 8 до $12 \cdot 10^{-4}$ м); г – фракция на сите № 33 (от 33 до $39 \cdot 10^{-4}$ м)

Экспериментальные исследования были проведены при условиях, близких к реальным, поэтому при проектировании и построении экспериментального стенда были выполнены необходимые замеры действующей установки, её режимов и параметров. Результаты измерений с помощью теории подобия были преобразованы и определены конструктивные и режимные параметры физической модели.

Приняты начальные (нулевые) значения факторов: $x_{1н} = 23 \cdot 10^{-4}$ м; $x_{2н} = 293$ К; $x_{3н} = 3600$ с; $x_{4н} = 15 \cdot 10^{-3}$ кг. Принимаем интервалы варьирования (шаг) для каждого фактора: $\Delta x_1 = 13 \cdot 10^{-4}$ м; $\Delta x_2 = 15$ К; $\Delta x_3 = 3000$ с; $\Delta x_4 = 5 \cdot 10^{-3}$ кг.

Характеристика исследуемого факторного пространства представлены в таблице 4.16. В таблицах 4.17 и 4.18 приведены матрицы плана ДФЭ.

Таблица 4.16 – Уровни и интервал варьирования факторов [234]

Фактор		Наименование фактора	Размерность	Уровни параметра			
				Верхний	Нижний	Нулевой	Шаг
				+1	-1	0	-
$d_{фр}$	x_1	Размер частиц АУ	$м \cdot 10^{-4}$	36	10	23	13
$T_{сор}$	x_2	Температура сортировки	К	308	278	293	15
τ	x_3	Время обработки	с	6600	600	3600	3000
G_a	x_4	Масса АУ	$кг \cdot 10^{-3}$	20	10	15	5

Таблица 4.17 – Матрица 2^{4-1} в кодированных значениях [234]

		x_1	x_2	x_3	x_4
Порядок проведения опытов	Случайный порядок реализации	Размер частиц АУ, $м \cdot 10^{-4}$	Температура сортировки, К	Время обработки, с	Масса АУ, $кг \cdot 10^{-3}$
1	13, 07	-1	-1	-1	-1
2	04, 10	1	-1	-1	1
3	03, 02	-1	1	-1	1
4	15, 01	1	1	-1	-1
5	08, 14	-1	-1	1	1
6	16, 12	1	-1	1	-1
7	09, 06	-1	1	1	-1
8	05, 11	1	1	1	1

Таблица 4.18 – Матрица 2^{4-1} в натуральных значениях

		x_1	x_2	x_3	x_4
Порядок проведения опытов	Случайный порядок реализации	Размер частиц АУ, $м \cdot 10^{-4}$	Температура сортировки, К	Время обработки, с	Масса АУ, $кг \cdot 10^{-3}$
1	13, 07	10	278	600	10
2	04, 10	36	278	600	20
3	03, 02	10	308	600	20
4	15, 01	36	308	600	10
5	08, 14	10	278	6600	20
6	16, 12	36	278	6600	10
7	09, 06	10	308	6600	10
8	05, 11	36	308	6600	20

Для уменьшения количества опытов была реализована полуреплика ПФЭ – ДФЭ 2^{4-1} с определяющим контрастом $x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot x_4 = 1$.

В таблице 4.19 приведены результаты дегустационной оценки

специалистами ООО «Олимп – Содействие» водки, полученной после обработки сортировки АУ.

Таблица 4.19 – Результаты дегустации водки

Номер опыта в матрице	Случайный порядок реализации	Ловягин	Шевченко	Муратов	Скуратова
1	13	9,45	9,45	9,47	9,45
	07	9,43	9,45	9,50	9,43
2	04	9,50	9,42	9,55	9,40
	10	9,44	9,48	9,43	9,42
3	03	9,45	9,45	9,51	9,43
	02	9,44	9,40	9,40	9,40
4	15	9,42	9,46	9,42	9,4
	01	9,42	9,40	9,48	9,42
5	08	9,44	9,48	9,48	9,43
	14	9,46	9,43	9,49	9,48
6	16	9,48	9,45	9,48	9,5
	12	9,47	9,45	9,45	9,45
7	09	9,46	9,42	9,47	9,47
	06	9,49	9,46	9,53	9,46
8	05	9,47	9,45	9,56	9,45
	11	9,41	9,48	9,4	9,45

Дегустационные карточки представлены на рисунках Г.1–Г.4.

Результаты физико-химических исследований по определению значений параметров оптимизации – свойств обработанной АУ сортировки, проведенных в лаборатории ООО «Олимп – Содействие» приведены в таблице 4.20.

Результаты исследования образцов сортировки и водки методом газовой хроматографии представлены на рисунках Д.1–Д.17, результаты исследования образцов сортировки и водки методом жидкостной хроматографии представлены на рисунках Д.18–Д.34. Статистическая обработка результатов эксперимента по методике, изложенной в приложении Б, по формулам Б1–Б20 и представлена в таблицах Е.1–Е.29.

В результате получены функции регрессии в кодированных значениях варьируемых факторов, которые адекватно описывают влияние статистически значимых факторов на параметр оптимизации.

Уровень рН среды полученной водки:

$$y_1 = 8,419 - 0,116x_1. \quad (4.19)$$

Таблица 4.20 – Полученные данные по ряду параметров оптимизации

Последовательность проведения	У ₁	У ₂	У ₃	У ₄	У ₅	У ₆	У ₇	У ₈	У ₉	У ₁₀	У ₁₁	У ₁₂
	Уровень рН	Щелочность, см ³	Окисляемость, мин	Электропроводность, μ S	МК альдегидов, мг/дм ³	МК синевушных масел, мг/дм ³	МК эфиров, мг/дм ³	Органолептические свойства, балл	МК натрия, мг/дм ³	МК калия, мг/дм ³	МК кальция, мг/дм ³	МК магния, мг/дм ³
01	8,19	0,82	14,5	80,8	0,2	0,9	1,7	9,4300	36,4	1,0	1,5	0,4
02	8,54	1,47	13,0	110,9	0,6	1,2	0,9	9,4100	38,5	16,6	2,0	0,5
03	8,64	1,53	14,5	111,9	0,5	1,1	0,8	9,4600	40,7	19,2	1,8	0,6
04	8,42	0,95	15,0	86,5	0,4	0,8	1,9	9,4675	37,2	3,6	1,4	0,3
05	8,32	1,30	15,0	100,3	0,8	1,1	1,7	9,4825	38,3	12,9	1,5	0,5
06	8,41	1,15	13,5	97,1	0,8	1,1	0,8	9,4850	40,5	10,2	2,1	0,4
07	8,61	0,98	14,2	86,1	0,4	1,5	1,1	9,4525	37,6	3,0	1,6	0,3
08	8,59	0,99	15,0	98,3	0,7	1,0	1,0	9,4575	36,6	8,2	1,3	0,3
09	8,27	1,33	12,0	94,0	0,7	1,0	0,9	9,4550	35,5	12,0	2,0	0,5
10	8,32	0,83	14,5	78,3	0,5	0,9	1,0	9,4425	35,1	2,9	1,3	0,2
11	8,24	1,16	14,0	95,6	0,9	1,0	1,1	9,4350	35,4	15,7	1,3	0,3
12	8,09	0,78	14,5	73,0	0,4	1,0	1,1	9,4550	35,1	0,9	1,8	0,2
13	8,54	1,17	14,0	89,8	0,5	1,1	1,0	9,4550	41,6	4,5	1,5	0,4
14	8,68	1,24	15,2	109,7	0,6	1,2	1,1	9,4650	41,9	14,3	1,7	0,4
15	8,58	0,84	15,5	86,4	0,3	1,1	1,1	9,4250	40,9	3,4	1,7	0,5
16	8,27	0,76	14,0	79,5	0,5	1,1	0,8	9,4775	42,2	3,0	1,4	0,3

Как свидетельствуют полученные данные, на рН среды обработанной сортировки статистически значимо влияет размер частиц АУ. С увеличением размера частиц АУ – рН сдвигается к нейтральной среде.

Заменим в уравнении (4.19) кодированное значение натуральным значением фактора:

$$y_1 = 8,62423 - 0,00892d_{\text{фр}}. \quad (4.20)$$

Зависимость уровня рН в водке от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\text{фр}}$ при оптимизации параметра методом крутого восхождения представлена на рисунке 4.18.

Функция отклика значения показателя щелочности водки имеет вид:

$$y_2 = 1,081 - 0,151x_1 + 0,119x_2 + 0,103x_4. \quad (4.21)$$

Из уравнения следует, что увеличение размера частиц и уменьшения массы АУ, а также снижения температуры сортировки статистически значимо способствует снижению щелочности водки.

Преобразование уравнения (4.21) от кодированных значений к натуральным значениям факторов приводит к виду:

$$y_2 = -1,28532 - 0,01161d_{\text{фр}} + 0,00793T_{\text{сop}} + 0,0206G_a. \quad (4.22)$$

Зависимость щелочности C в водке от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\text{фр}}$ представлена на рисунке 4.19.

Показатель окисляемости водки:

$$y_3 = 14,275. \quad (4.23)$$

Полученные данные свидетельствуют, что ни один из исследуемых факторов в рассматриваемой области не оказывает статистически значимого влияния на показатель окисляемости водки.

Показатель электропроводности:

$$y_4 = 92,388 - 7,338x_1 + 4,738x_2 + 6,55x_4. \quad (4.24)$$

Преобразование уравнения (4.24) от кодированных значений к натуральным значениям факторов приводит к виду:

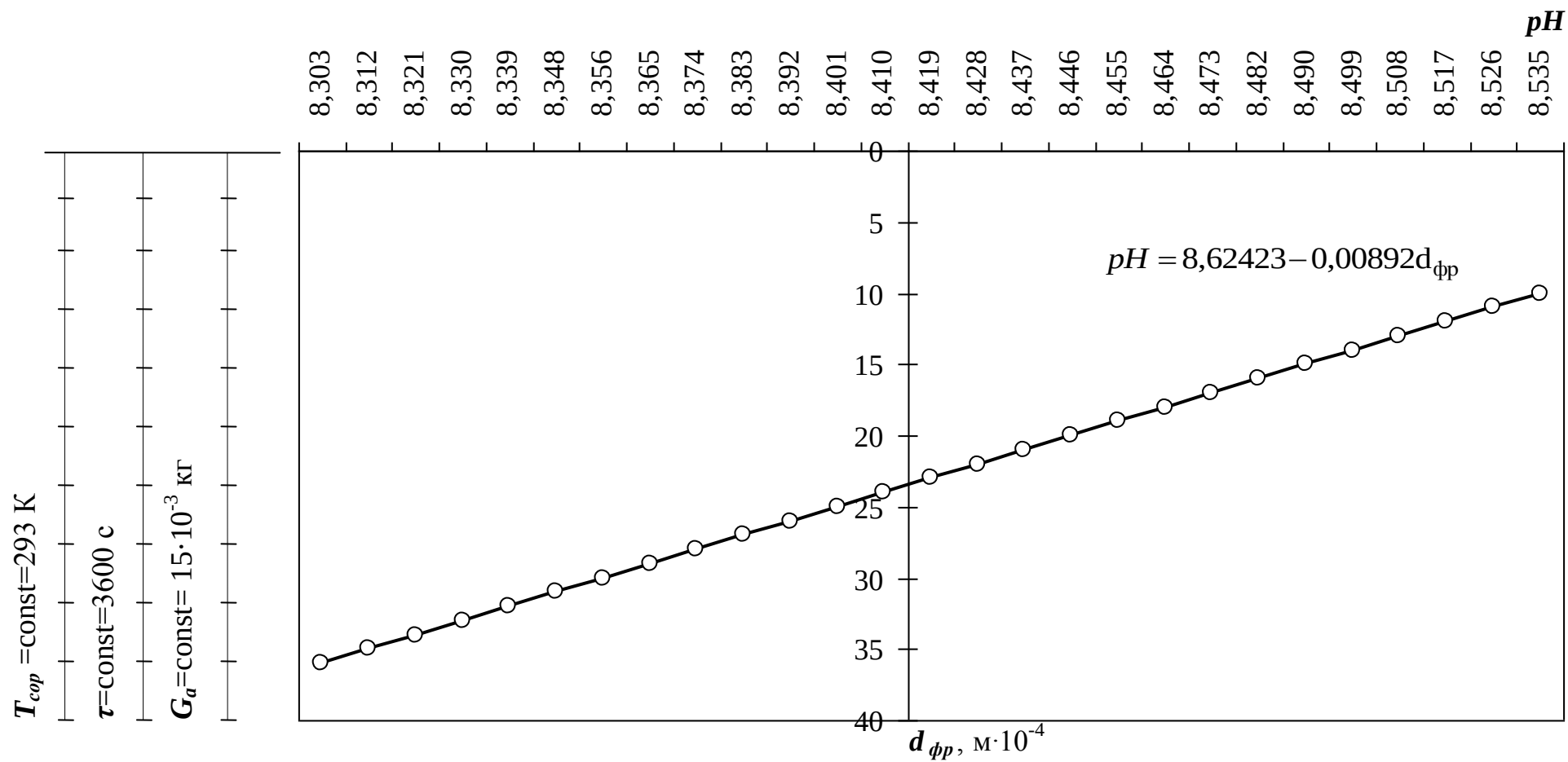


Рисунок 4.18 - Зависимость уровня pH в водке от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\phi p}$

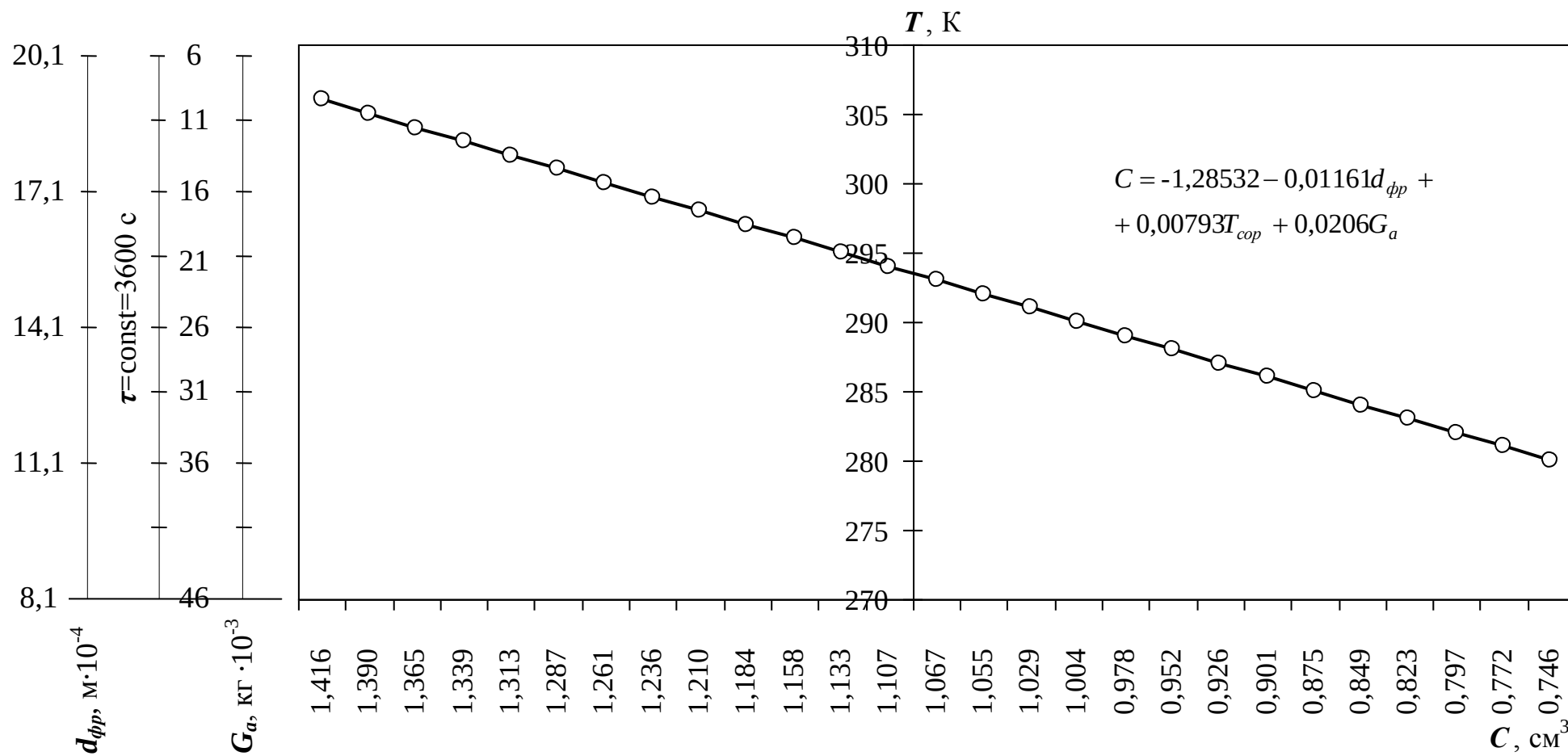


Рисунок 4.19 - Зависимость щелочности C в водке от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\phi p}$

$$y_4 = -6,82831 - 0,56444d_{\text{фр}} + 0,31588\Gamma_{\text{сор}} + 1,31G_a. \quad (4.25)$$

На показатель электропроводности водки статистически значимое влияние оказывает размер частиц АУ, его количество и температура сортировки. Целесообразно размер частиц АУ увеличивать, количество АУ уменьшать и снижать температуру сортировки.

Зависимость электропроводности водки E_l от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\text{фр}}$ представлена на рисунке 4.20.

МК альдегидов в водке:

$$y_5 = 0,55 - 0,05x_1 + 0,05x_2 + 0,125x_3 + 0,075x_4. \quad (4.26)$$

Функция отклика показывает, что на МК альдегидов в водке наиболее существенное влияние оказывает время обработки АУ. Для снижения МК альдегидов необходимо повышать размер частиц угля, снижать температуру сортировки, сокращать время обработки и уменьшать массу адсорбента.

Преобразование уравнения (4.26) от кодированных значений к натуральным значениям факторов приводит к виду:

$$y_5 = -0,71321 - 0,00385d_{\text{фр}} + 0,00333\Gamma_{\text{сор}} + 0,0000416 \cdot \tau + 0,015G_a. \quad (4.27)$$

Зависимость МК альдегидов в водке Ald от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\text{фр}}$ представлена на рисунке 4.21.

МК сивушных масел в водке:

$$y_6 = 1,069 - 0,081x_1. \quad (4.28)$$

На МК сивушных масел в водке из всех исследуемых факторов статистически значимо влияет только размер фракции АУ с увеличением размера частиц МК сивушных масел понижается.

Преобразование уравнения (4.28) от кодированных значений к натуральным значениям факторов приводит к виду:

$$y_6 = 1,2123 - 0,00623d_{\text{фр}}. \quad (4.29)$$

Зависимость МК сивушных масел в водке Sm от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\text{фр}}$ представлена на рисунке 4.22.

МК эфиров в водке:

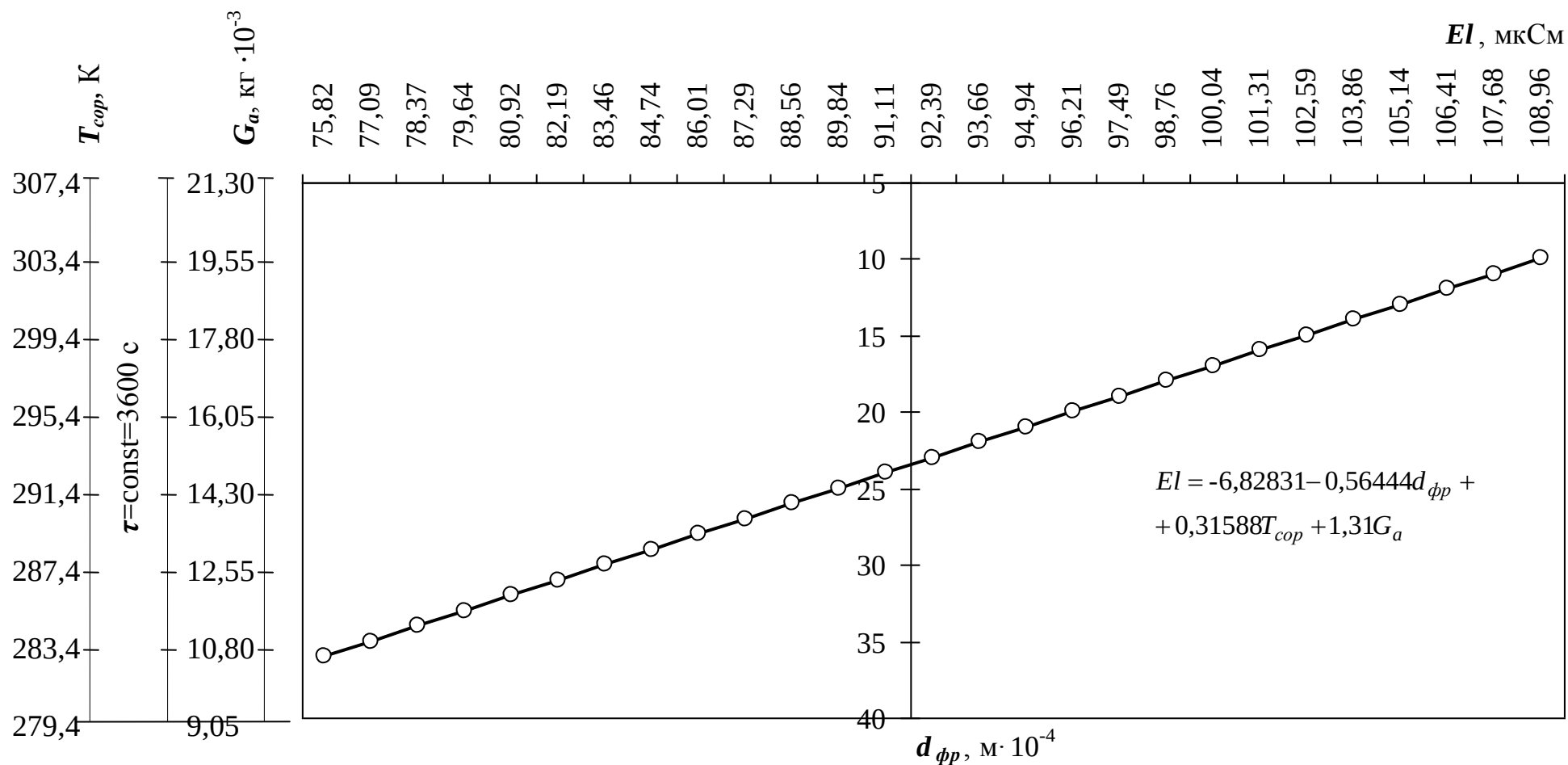


Рисунок 4.20 - Зависимость электропроводности водки El от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\phi p}$

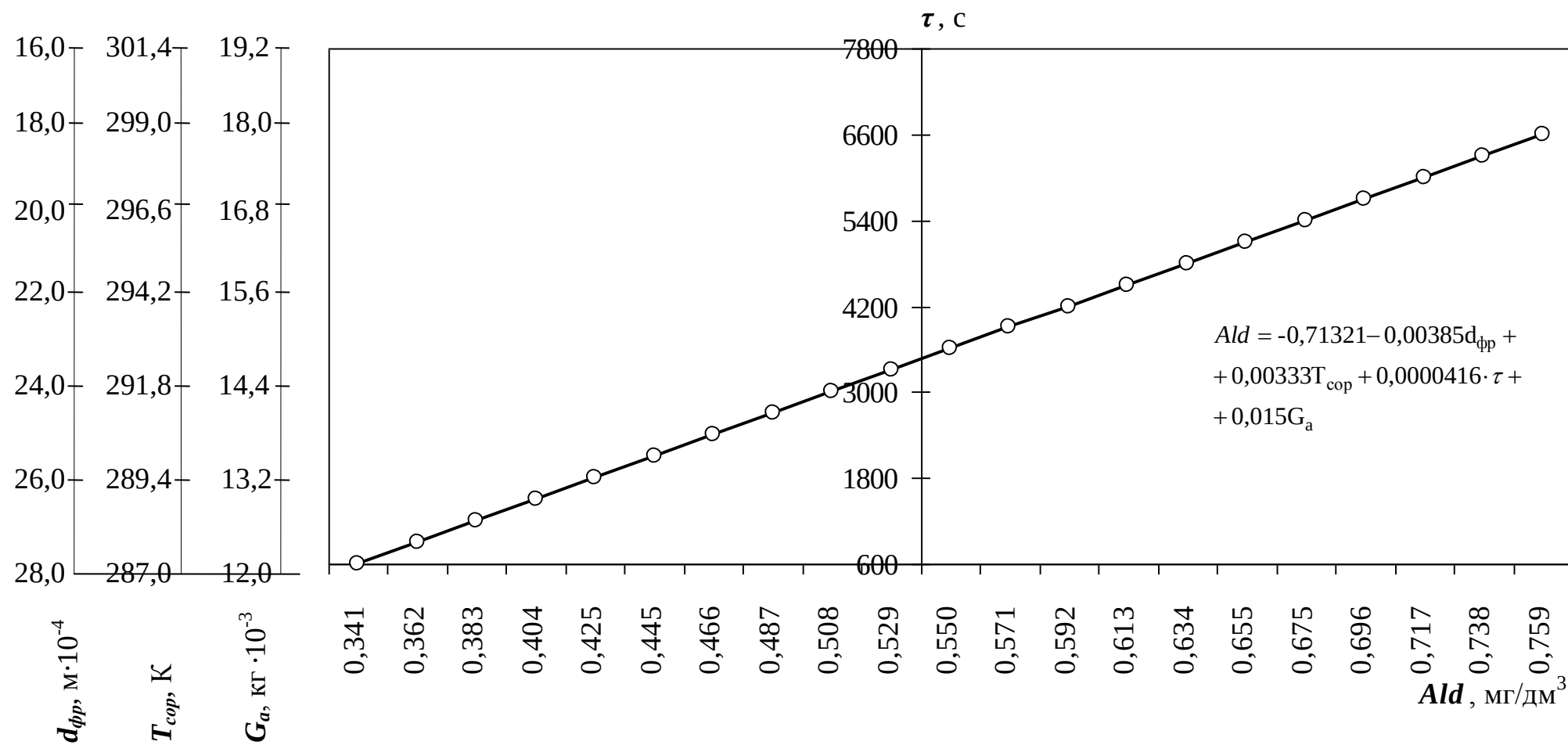


Рисунок 4.21 - Зависимость МК альдегидов в водке Ald от температуры сортировки T, времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ d_{ϕ}

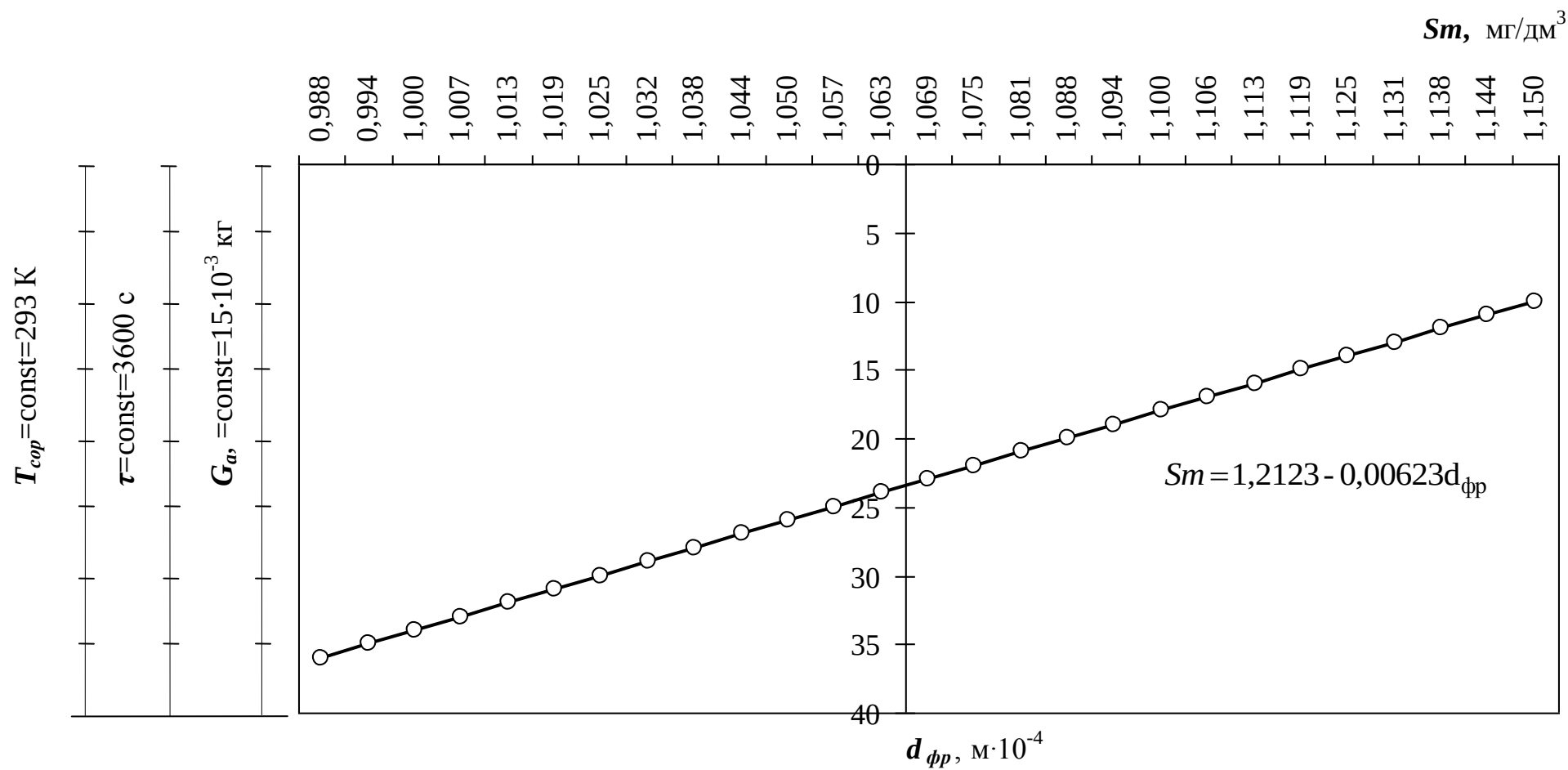


Рисунок 4.22 - Зависимость МК сивушных масел в водке Sm от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\phi p}$

$$y_7 = 1,125. \quad (4.30)$$

Все коэффициенты функции регрессии статистически незначимы, кроме свободного члена. Можно констатировать, что значение параметра оптимизации в исследуемой области факторного пространства являются оптимальными, то есть на этапе создания водки МК эфиров в ней обусловлено качественными характеристиками спирта.

Органолептическая оценка y_8 показателей полученной водки четырьмя специалистами дегустаторами была подвергнута статистической обработке (таблицы Е.15–Е.21).

Функция регрессии адекватно описывает зависимость органолептической оценки от статистически значимых варьируемых факторов:

$$y_8 = 9,4489 - 0,0082x_2 + 0,0101x_3. \quad (4.31)$$

Зависимость органолептических свойств водки Org от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{фр}$ представлена на рисунке 4.23.

Интерпретируя полученную зависимость, можно констатировать, что на органолептическую оценку водки статистически значимо влияют температура сортировки, поступающей на обработку АУ и её продолжительность. Для повышения органолептических показателей качества требуется снижать температуру сортировки и увеличивать время её обработки АУ.

Преобразование уравнения (4.31) от кодированных значений к натуральным значениям факторов приводит к виду:

$$y_8 = 9,59695 - 0,0005467T_{\text{сop}} + 0,00000336\tau. \quad (4.32)$$

МК натрия:

$$y_9 = 38,3444. \quad (4.33)$$

Можно сделать вывод, что на этапе сознания водки, МК натрия остаётся неизменным, и данный показатель характеризуется только качественными характеристиками воды.

МК калия:

$$y_{10} = 8,213 - 2,788x_1 + 3,163x_2 + 1,438x_3 + 3,463x_4. \quad (4.34)$$

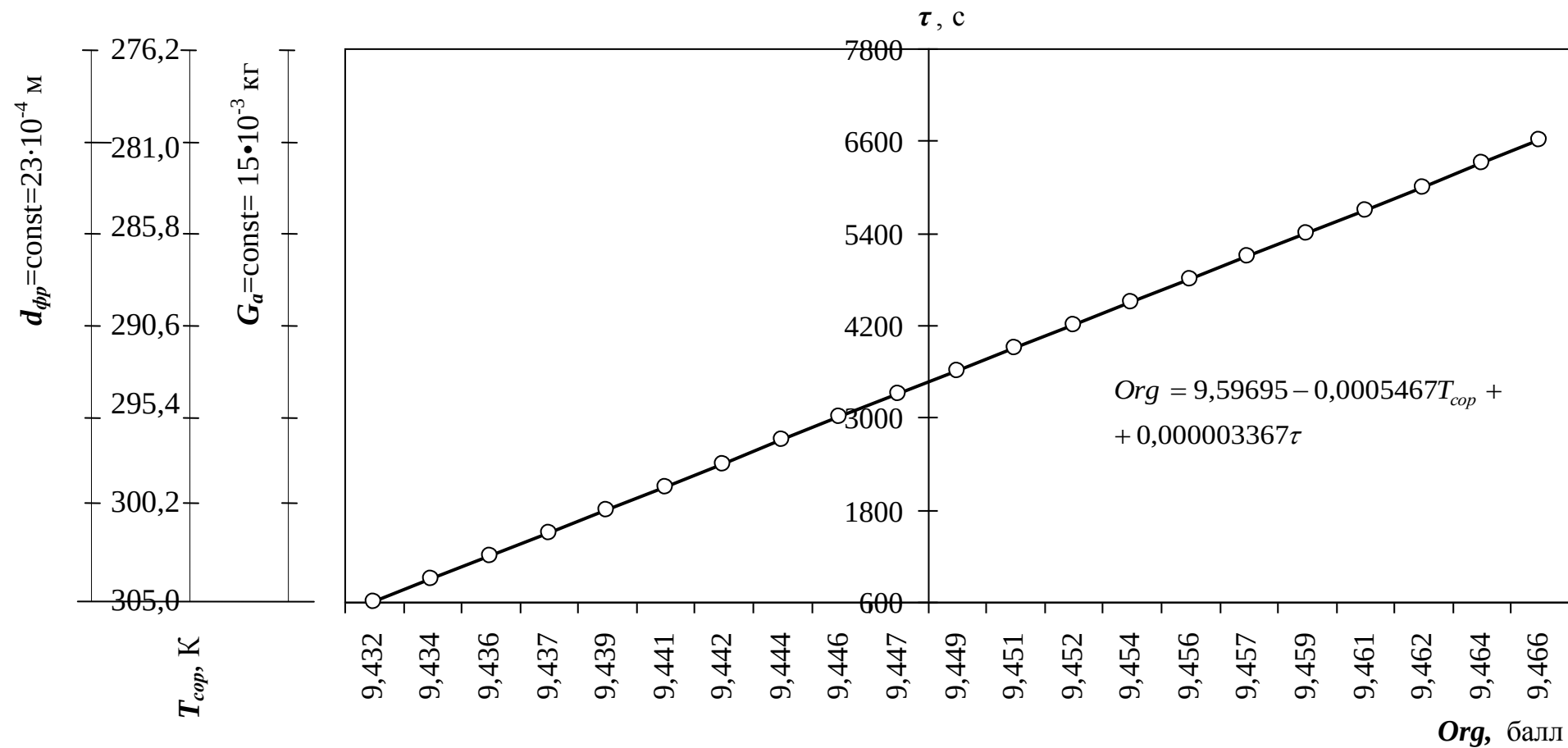


Рисунок 4.23 - Зависимость органолептических свойств водки Org от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\phi p}$

Анализ уравнения регрессии зависимости МК калия в водке от исследуемых факторов показал, что все они статистически значимо влияют на этот параметр оптимизации. Наиболее существенное влияние оказывает масса АУ, участвующего в процессе обработки, несколько меньше – температура сортировки, еще меньше – размер фракции угля, и наименьшее – время обработки.

Для снижения МК калия в водке благоприятно повышение размера фракции угля, снижение температуры обрабатываемой сортировки, сокращение времени обработки и уменьшение массы, участвующего в обработке АУ.

Зависимость МК калия в водке K от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{фр}$ представлена на рисунке 4.24.

Преобразование уравнения (4.34) от кодированных значений к натуральным значениям факторов приводит к виду:

$$y_{10} = -60,73338 - 0,21445d_{фр} + 0,2108T_{сор} + 0,000479\tau + 0,6926G_a. \quad (4.35)$$

МК кальция:

$$y = 1,6188 - 0,1313x_1 + 0,1188x_2. \quad (4.36)$$

Анализ уравнения регрессии дает основание полагать, что на МК кальция в водке из четырех исследуемых факторов статистически значимо влияют два фактора – размер частиц АУ и температура обрабатываемой сортировки.

Для снижения МК кальция в готовом продукте необходимо увеличивать размер фракций АУ и снижать температуру сортировки.

Зависимость МК кальция в водке Ca от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{фр}$ представлена на рисунке 4.25.

Преобразование уравнения (4.36) от кодированных значений к натуральным значениям факторов приводит к виду:

$$y = -0,4695 - 0,0101d_{фр} + 0,0079T_{сор}. \quad (4.37)$$

МК магния:

$$y = 0,3813 + 0,0813x_2. \quad (4.38)$$

На МК магния в статистически значимо влияет только температура процесса обработки сортировки. Для уменьшения МК кальция в готовом продукте температуру обрабатываемой сортировки следует снижать.

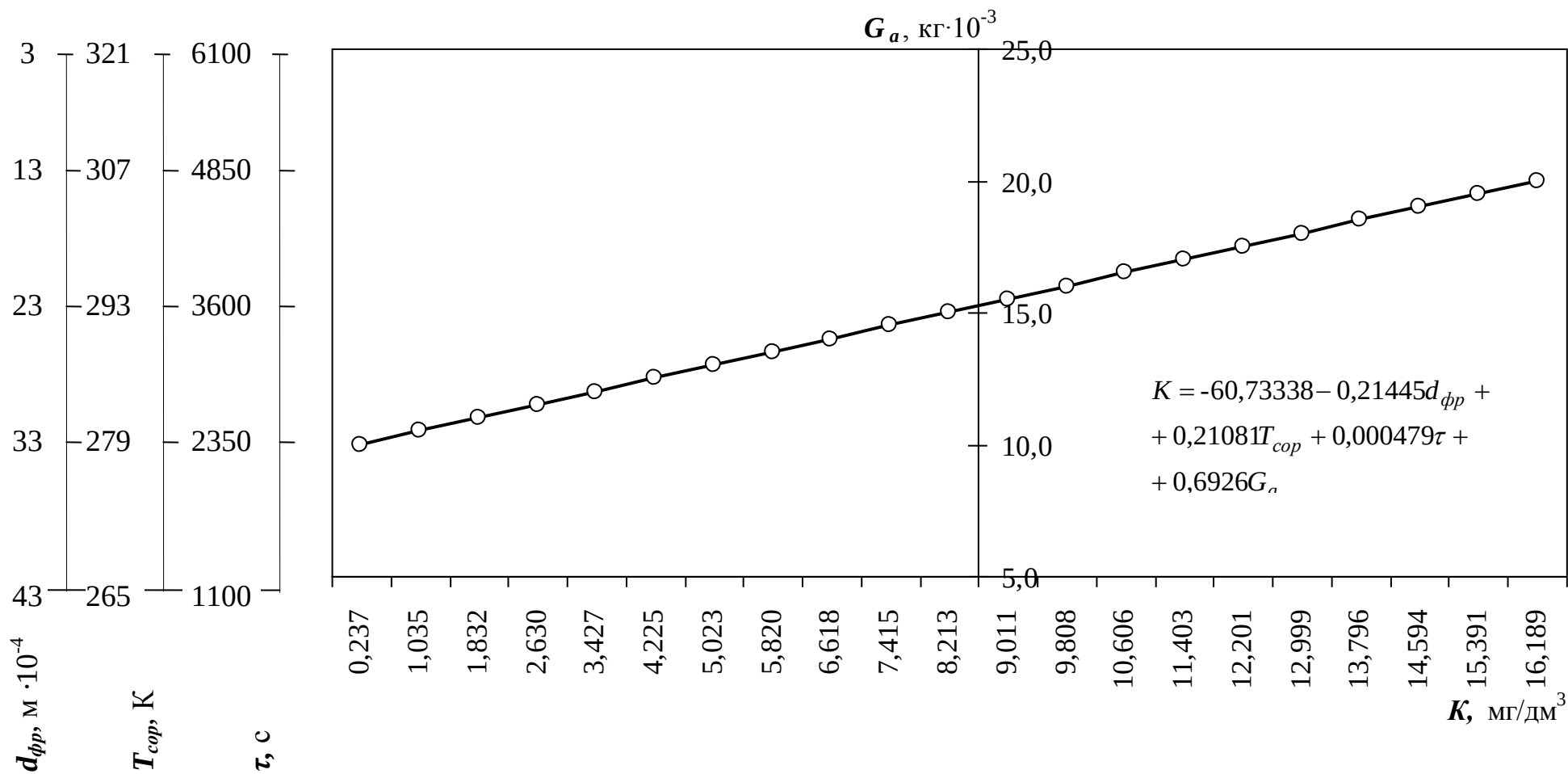


Рисунок 4.24 - Зависимость МК калия в водке K от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\phi p}$

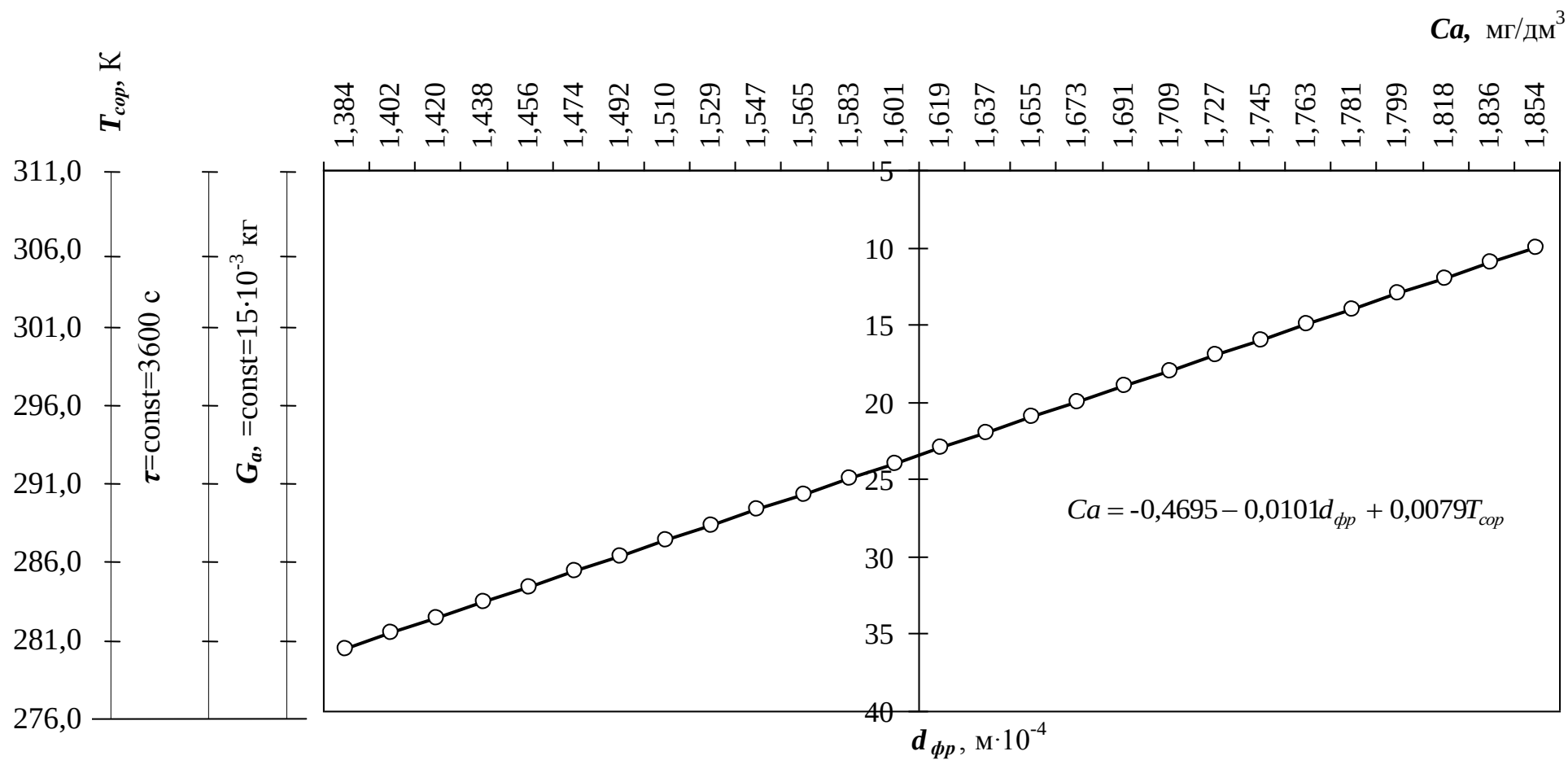


Рисунок 4.25 - Зависимость МК кальция в водке Ca от температуры сортировки T , времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ d_{ϕ}

Преобразование уравнения (4.38) от кодированных значений к натуральным значениям факторов приводит к виду:

$$y = -1,2068 + 0,00542T_{\text{сop}}. \quad (4.39)$$

Зависимость МК магния Mg в водке от температуры сортировки T, времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ $d_{\text{ф}}$ представлена на рисунке 4.26.

Интерпретация влияния факторов на параметры оптимизации в кодированных значениях – в таблице 4.21, в натуральных значениях представлена в таблице 4.22.

Изменение показателей качества водки, в зависимости от факторов варьирования, согласно расчетам (таблица 4.22), представлены на рисунках 4.27–4.30.

Приведенные в таблице данные позволяют сделать статистически обоснованные выводы относительно управления условиями и режимом процесса обработки сортировки АУ. Для создания оптимальных условий, которые обеспечат улучшение всех показателей качества водки, необходимо применять АУ, характеризующийся большим размером фракции, снижать температуру обрабатываемой сортировки и уменьшать массу загружаемого в колонку угля.

Что касается времени обработки, таких однозначных (для всех факторов) выводов и рекомендаций сделать не представляется возможным. Так, для оптимизации МК альдегидов и калия в водке требуется сокращать время обработки, а для повышения органолептической оценки – повышать.

Полученные данные свидетельствуют, что на МК натрия, МК эфиров и окисляемость не повлияли факторы, которые варьировали в эксперименте. Можно утверждать, что МК в водке эфиров и натрия, а так же окисляемость статистически достоверно не зависят от условий проведения процесса обработки АУ.

Полученные математические модели могут быть использованы для прогнозирования показателей качества водки и управления качеством получаемой продукции в зависимости от условий проведения процесса обработки сортировки АУ в области значений: $d_{\text{фр}}$ – от 10 до 36 м·10⁻⁴; $T_{\text{сop}}$ – от 278 до 308 К; τ – от 600 до 6600; G_a – от 10 до 20 кг·10⁻³.

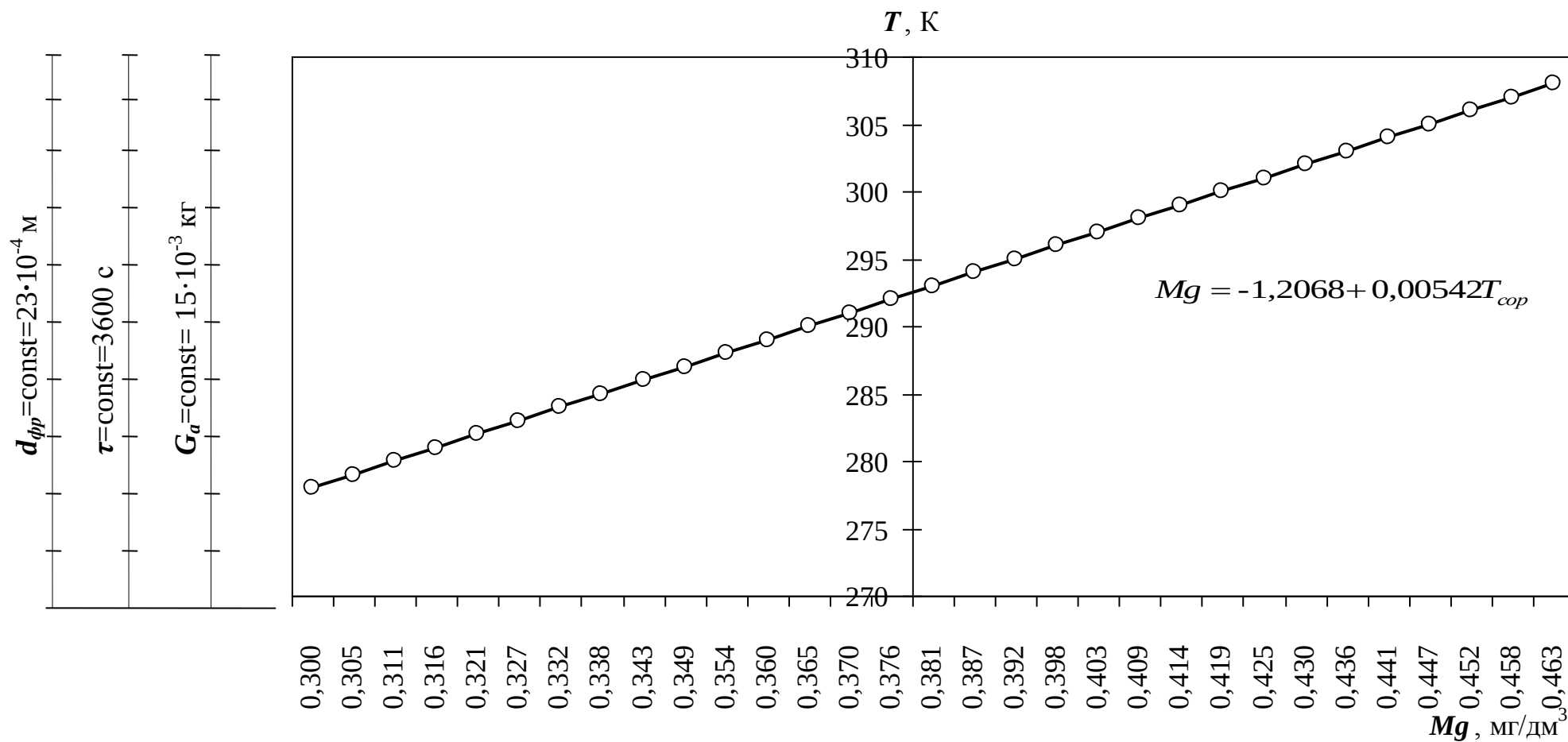


Рисунок 4.26 - Зависимость МК магния Mg в водке от температуры сортировки T, времени обработки τ , массы АУ G_a и размера частиц АУ d_{ϕ}

Таблица 4.21 – Интерпретация влияния факторов на параметры оптимизации в кодированных значениях

Наименование параметра	Направление оптимизации	Фракционный состав, $\text{м} \cdot 10^{-4}$	Температура сортировки, К	Время обработки, с	Масса АУ, $\text{кг} \cdot 10^{-3}$	Функция отклика параметра оптимизации, в кодированных значениях
		x_1	x_2	x_3	x_4	
Уровень pH	уменьшение (↓)	↑	статистически незначим	статистически незначим	статистически незначим	$y = 8,419 - 0,116x_1$
Щелочность	уменьшение (↓)	↑	↓	статистически незначим	↓	$y = 1,081 - 0,151x_1 + 0,119x_2 + 0,103x_4$
Электропроводность	уменьшение (↓)	↑	↓	статистически незначим	↓	$y = 92,388 - 7,338x_1 + 4,738x_2 + 6,55x_4$
МК альдегидов	уменьшение (↓)	↑	↓	↓	↓	$y = 0,55 - 0,05x_1 + 0,05x_2 + 0,125x_3 + 0,075x_4$
МК сивушных масел	уменьшение (↓)	↑	статистически незначим	статистически незначим	статистически незначим	$y = 1,069 - 0,081x_1$
Дегустационная оценка	увеличение (↑)	статистически незначим	↓	↑	статистически незначим	$y = 9,4489 - 0,0082x_2 + 0,0101x_3$
МК калия	уменьшение (↓)	↑	↓	↓	↓	$y = 8,213 - 2,788x_1 + 3,163x_2 + 1,438x_3 + 3,463x_4$
МК кальция	уменьшение (↓)	↑	↓	статистически незначим	статистически незначим	$y = 1,6188 - 0,1313x_1 + 0,1188x_2$
МК магния	уменьшение (↓)	статистически незначим	↓	статистически незначим	статистически незначим	$y = 0,3813 + 0,0813x_2$

Таблица 4.22 – Интерпретация влияния факторов на параметры оптимизации в натуральных значениях

	Условное обозначение	Размерность	Наименование параметра	Формула, в натуральных значениях
y ₁	pH	-	Уровень pH	$pH = 8,62423 - 0,00892d_{фр}$
y ₂	C	см ³	Щелочность	$C = -1,28532 - 0,01161d_{фр} + 0,00793\Gamma_{кор} + 0,0206G_a$
y ₃	Ok	мин	Окисляемость	Значение 14,3 оптимально
y ₄	El	мкСм	Электропроводность	$El = -6,82831 - 0,56444d_{фр} + 0,31588\Gamma_{кор} + 1,31G_a$
y ₅	Ald	мг/дм ³	МК альдегидов	$Ald = -0,71321 - 0,00385d_{фр} + 0,00333\Gamma_{кор} + 0,0000416\tau + 0,015G_a$
y ₆	Sm	мг/дм ³	МК сивушных масел	$Sm = 1,2123 - 0,00623d_{фр}$
y ₇	E	мг/дм ³	МК эфиров	Значение 1,125 оптимально
y ₈	Org	балл	Дегустационная оценка	$Org = 9,59695 - 0,0005467\Gamma_{кор} + 0,00000336\tau$
y ₉	Na	мг/дм ³	МК натрия	Значение 38,3 оптимально
y ₁₀	K	мг/дм ³	МК калия	$K = -60,73338 - 0,21445d_{фр} + 0,2108\Gamma_{кор} + 0,000479\tau + 0,6926G_a$
y ₁₁	Ca	мг/дм ³	МК кальция	$Ca = -0,4695 - 0,0101d_{фр} + 0,0079\Gamma_{кор}$
y ₁₂	Mg	мг/дм ³	МК магния	$Mg = -1,2068 + 0,00542\Gamma_{кор}$

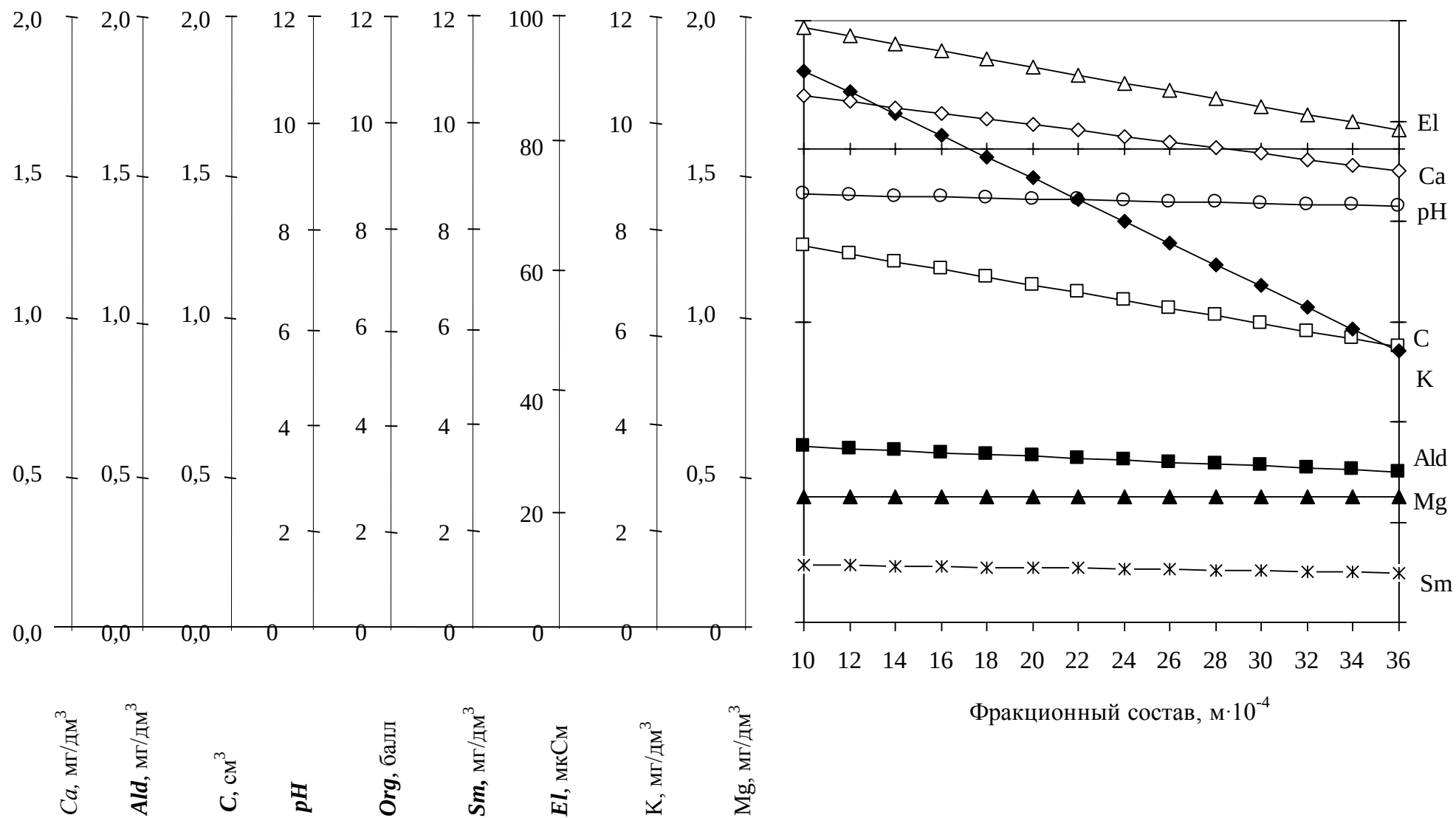


Рисунок 4.27 - Изменение показателей качества водки, в зависимости от размера частиц АУ

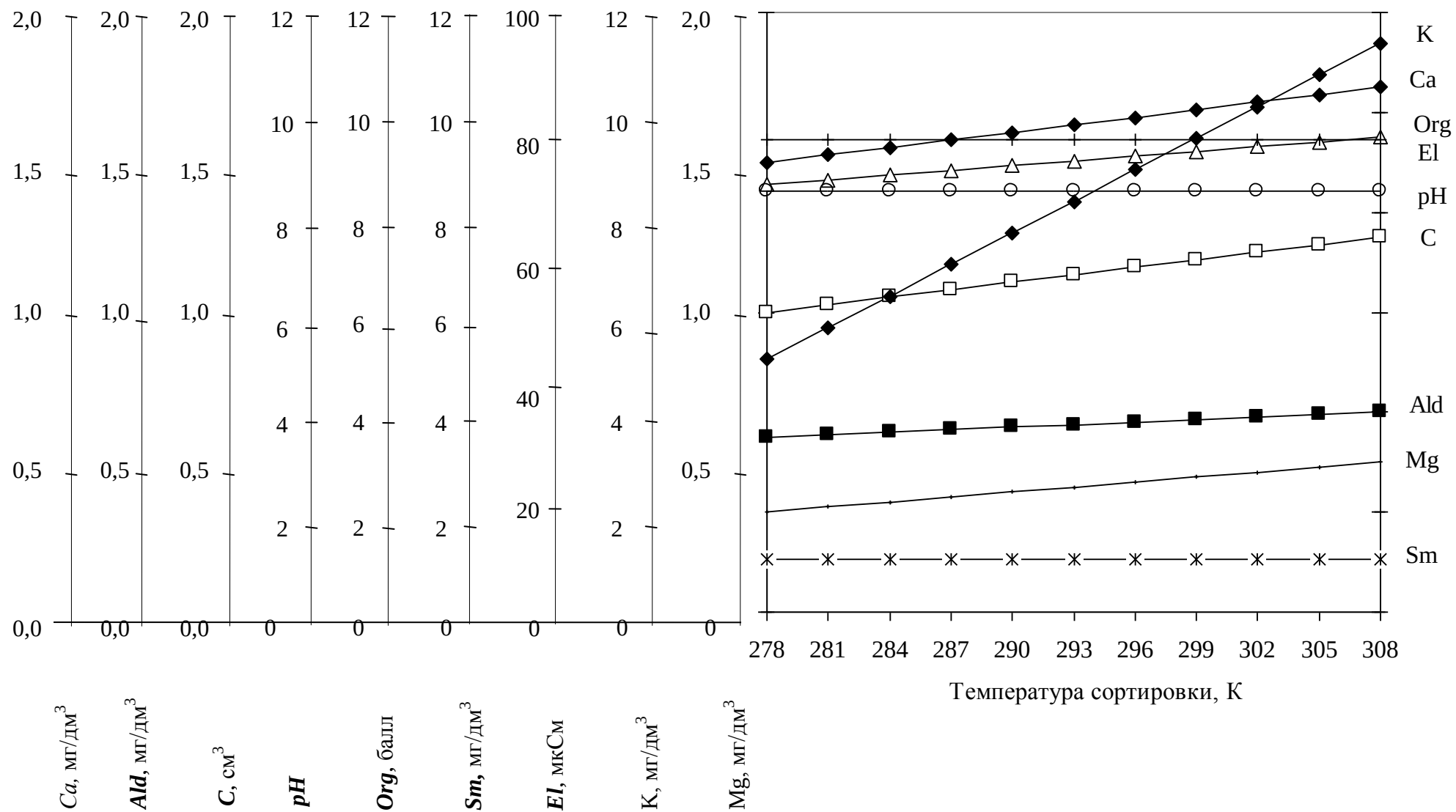


Рисунок 4.28 - Изменение показателей качества водки, в зависимости от температуры сортировки

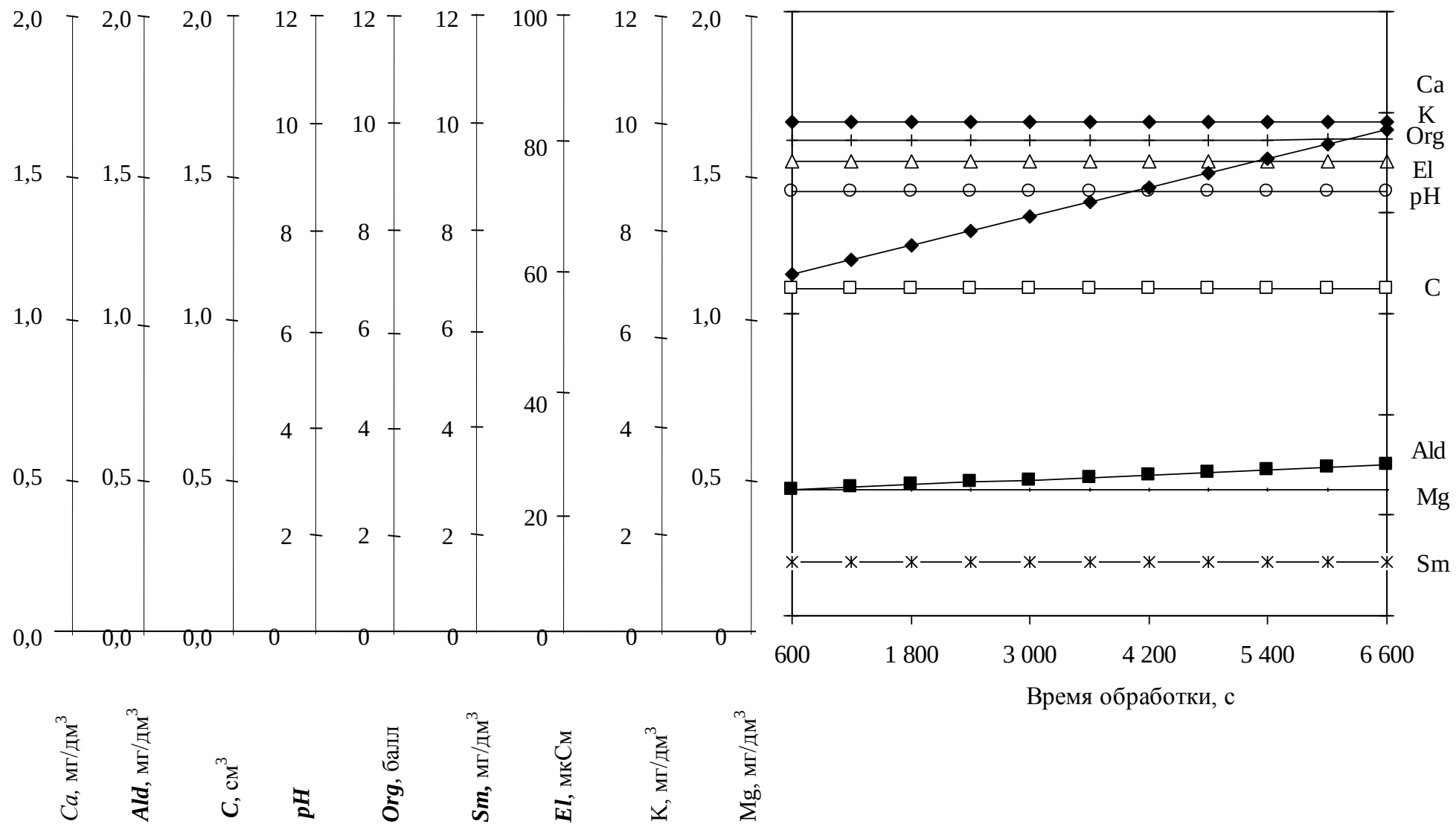


Рисунок 4.29 - Изменение показателей качества водки, в зависимости от времени обработки АУ

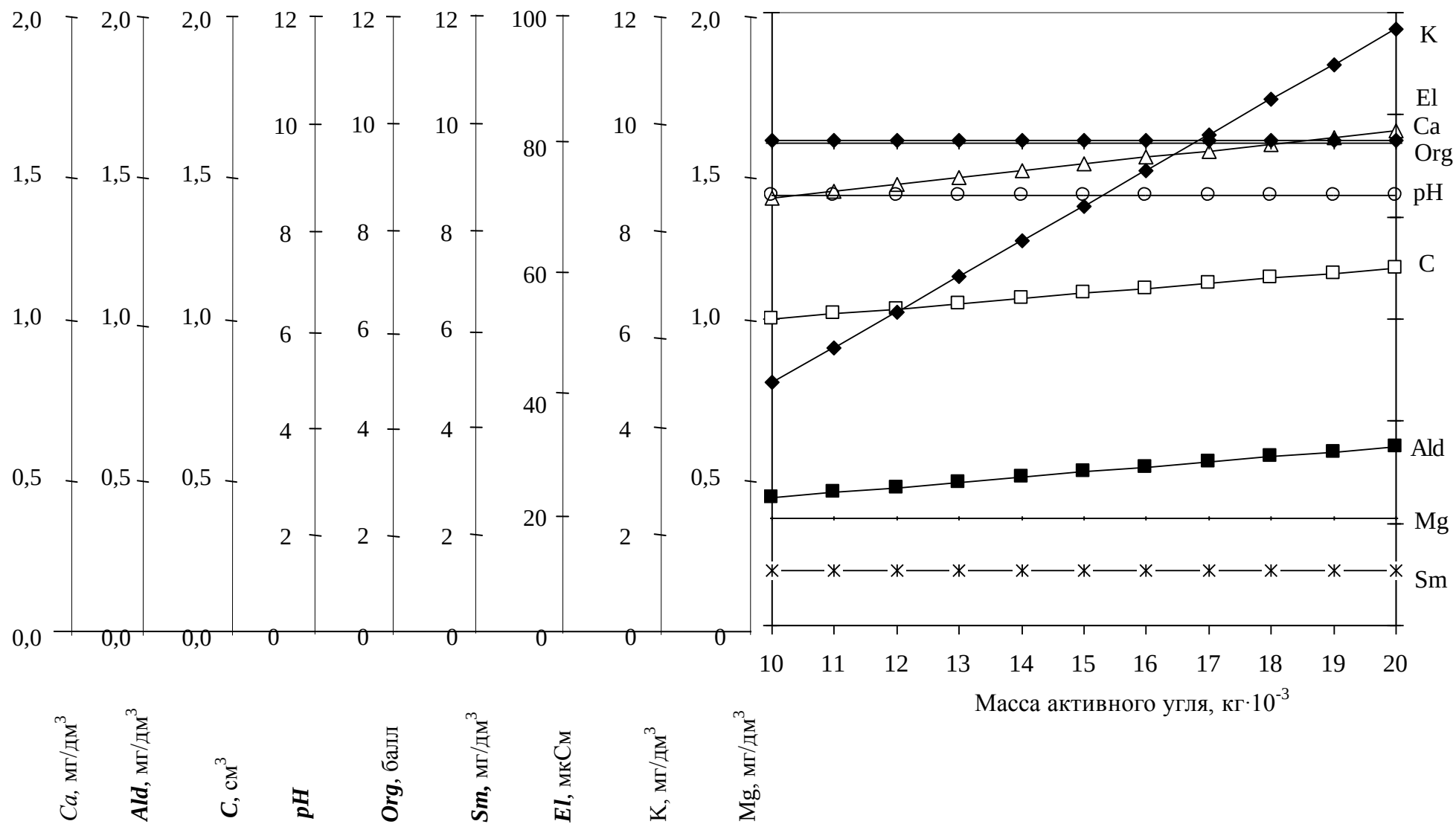


Рисунок 4.30 - Изменение показателей качества водки, в зависимости от массы АУ

С целью формирования технико-экономического обоснования замены действующих АУ марки БАУ-А со средним размером частиц $d_{cp}=23\cdot 10^{-4}$ м на АУ с максимальным размером частиц $d_{макс}=36\cdot 10^{-4}$ м, в рамках действующей НД, в таблице 4.23 представлены исходные данные для исследуемых размеров частиц, полученные нами экспериментально в лабораторных условиях.

Таблица 4.23 – Насыпная плотность углей, при различном фракционном составе

Размер частиц угля	$d_{мин}=10\cdot 10^{-4}$ м	$d_{cp}=23\cdot 10^{-4}$ м	$d_{макс}=36\cdot 10^{-4}$ м
Показатель насыпной плотности	$\rho_n^{10}=370$ г/дм ³	$\rho_n^{23}=240$ г/дм ³	$\rho_n^{36}=160$ г/дм ³

Фракционный состав АУ марки БАУ-А, согласно ГОСТ 6217-74 [477] – должен составлять на 95,5% от общего объёма АУ такой размер частиц, который бы находился в диапазоне $(10-36)\cdot 10^{-4}$ м, то есть фракция угля после просеивания через сита, должна быть меньше $36\cdot 10^{-4}$ м, но больше $10\cdot 10^{-4}$ м.

Площадь сечения слоя угля S определим по формуле:

$$S = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 0,7^2}{4} = 0,385 \text{ м}^2, \quad (4.40)$$

где D – диаметр угольной колонки, м.

Объём угля в угольной колонке определим по формуле:

$$V = SH = 0,385 \cdot 4 = 1,54 \text{ м}^3, \quad (4.41)$$

где H – высота угольной колонки, м.

Массу адсорбента в слое для фракций $d_{мин} = 10\cdot 10^{-4}$ м, $d_{cp} = 23\cdot 10^{-4}$ м, $d_{макс} = 36\cdot 10^{-4}$ м, определим по формуле:

$$\begin{aligned} G_c^{10} &= V\rho_n = 1,54 \cdot 370 = 570 \text{ кг}, \\ G_c^{23} &= V\rho_n = 1,54 \cdot 240 = 370 \text{ кг}, \\ G_c^{36} &= V\rho_n = 1,54 \cdot 160 = 246 \text{ кг}. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Если по некоторым АУ марки БАУ-А срок службы составляет от 1 до 1,5 года, с учетом возможных регенераций, то при той же эксплуатации в предлагаемом варианте, при стабилизации температуры и переходе на АУ с размером частиц $d_{макс}=36\cdot 10^{-4}$ м, срок службы увеличится от 1,5 до 2,5 лет, то есть на 1 год.

На основании полученных результатов экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

Изучены основные характеристики АУ марки БАУ-А, поступающего на ЛВП компании «Олимп». Установлено, что все его характеристики соответствуют требованиям НД, при этом влажность, зольность, доля мелкой фракции угля характеризуется большим коэффициентом вариации (от 27,5 до 47,5%). Показатели адсорбционной активности по йоду, суммарного объёма пор и насыпной плотности используемого адсорбента достаточно стабильны, средние значения которых соответственно: 63,5%; 1,95 дм³/кг; 0,208 кг/дм³.

Средняя оценка органолептических свойств сортировки, поступающей на обработку, имеет значения 9,49 баллов, что соответствует низкому уровню качества водки на спиртах класса «Люкс».

Наиболее стабильными характеристиками сортировки оказались показатели щелочности, крепости, органолептических свойств $V_x < 0,1 \%$, а нестабильными – МК эфиров (коэффициент вариации V_x имеет значение 264,58%), а также содержание метанола $V_x = 51,04\%$;

Чтобы улучшить качество водки на этапе обработки сортировки АУ, необходимо:

- фракционный состав АУ увеличить до величины $36 \cdot 10^{-4}$ м, что потребует разработки дополнительных требований к поставщикам АУ;
- температуру сортировки необходимо стабилизировать в летний и зимний периоды на уровне 278К (+5°C);
- массу АУ необходимо уменьшить, что сократит общее количество угольных колонок;
- время обработки сортировки с АУ в угольной колонке поддерживать в зависимости от скорости фильтрации при динамическом методе обработки в угольной колонке с неподвижным углём в зависимости от режимов работы оборудования и качественных характеристик угля.

РАЗДЕЛ 5

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА ОБЪЕКТОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ВОДКИ

При оптимизации технологического процесса часто возникает необходимость в одновременном рассмотрении нескольких параметров оптимизации. В этом случае параметры, характеризующие объект исследования, необходимо каким-либо способом объединять, т.е. переходить к обобщенному показателю, и этот обобщенный показатель может служить параметром оптимизации.

5.1. Обобщенный параметр оптимизации процессов производства водки

Так как каждый параметр оптимизации имеет свой физический смысл и свою размерность, для того, чтобы их объединять, для каждого из них нужно применять некоторую однотипную безразмерную шкалу.

Пусть объект характеризуют n частных откликов y_u , ($u=1,2,\dots,n$) и каждый отклик измерен в N опытах, тогда y_{ui} – это значение u -го отклика в i -ом опыте ($i=1,2,\dots,N$). Для каждого отклика введём простейшее бинарное преобразование по шкале 0 или 1. Ноль – значение показателя не удовлетворяет требованиям НД – продукт бракованный; а единица – удовлетворяет требованиям НД, продукт качественный. Каждый преобразованный отклик принимает только два значения – ноль или единица, поэтому обобщённый параметр оптимизации тоже будет принимать только два значения [3], по формуле:

$$Y_i = \prod_{u=1}^n y_{ui}, \quad (5.1)$$

где Y_i – обобщенный параметр оптимизации в i -ом опыте;
 y_{ui} – частные параметры оптимизации в i -ом опыте.

Используя условные обозначения показателей качества ВСС, которые в активном эксперименте подвергались оптимизации (таблица 4.9) и полученные результаты (таблица 4.8), получаем средние значения, которые даны в таблице 5.1.

Для каждого отклика введём следующие условия преобразования [232]:

Таблица 5.1 – Натуральные значения частных откликов

№	T	ΔT	Org	K	C	pH	Ald	Sm	E
1	294,45	283,33	9,38	39,96	0,4	8,205	3,19	2,6	1,97
2	303,35	285,55	9,36	40,03	0,4	8,475	2,99	2,7	1,99
3	298,70	282,33	9,44	40,03	0,4	8,245	3,20	2,6	1,98
4	305,95	282,95	9,43	40,01	0,4	8,245	3,29	2,4	2,00
5	294,60	283,38	9,51	40,04	1,4	8,610	2,90	2,7	1,97
6	302,60	284,73	9,47	40,02	1,4	8,840	2,98	2,8	1,99
7	299,00	282,90	9,49	40,02	1,4	8,925	3,12	2,8	1,99
8	305,35	282,78	9,47	40,02	1,4	8,810	3,18	2,5	1,99

$$T_i = \begin{cases} 1, & \text{если } T_i < 295 \\ 0, & \text{если } T_i \geq 295 \end{cases} ; \quad \Delta T_i = \begin{cases} 1, & \text{если } \Delta T_i < 284 \\ 0, & \text{если } \Delta T_i \geq 284 \end{cases} ;$$

$$Org_i = \begin{cases} 1, & \text{если } Org_i \geq 9,48 \\ 0, & \text{если } Org_i < 9,48 \end{cases} ; \quad K_i = \begin{cases} 1, & \text{если } K_i \geq 39,95 \\ 0, & \text{если } K_i < 39,95 \end{cases} ;$$

$$C_i = \begin{cases} 1, & \text{если } 0,5 \leq C_i \leq 3,5 \\ 0, & \text{если } 0,5 \geq C_i \geq 3,5 \end{cases} ; \quad pH_i = \begin{cases} 1, & \text{если } pH_i < 8,8 \\ 0, & \text{если } pH_i \geq 8,8 \end{cases} ;$$

$$Ald_i = \begin{cases} 1, & \text{если } Ald_i < 4 \\ 0, & \text{если } Ald_i \geq 4 \end{cases} ; \quad Sm_i = \begin{cases} 1, & \text{если } Sm_i < 4 \\ 0, & \text{если } Sm_i \geq 4 \end{cases} ;$$

$$E_i = \begin{cases} 1, & \text{если } E_i < 5 \\ 0, & \text{если } E_i \geq 5 \end{cases} .$$

Критические (граничные) значения показателей качества сортировки приняты на основании требований НД, а также исходя из практических соображений.

В таблице 5.2 приведены преобразованные значения частных откликов параметра оптимизации и обобщенный отклик в каждом опыте эксперимента.

Как видно в опыте № 5, все функции отклика параметра оптимизации в процессе приготовления сортировки соответствует установленным требованиям – значение обобщенного отклика равно единице. Оптимальные условия: температура воды – 284 К, температура спирта – 284 К, пропорция умягченной в ТВ – 50 %, время перемешивания – 1500 с.

Используя условные обозначения показателей качества водки, которые подлежали оптимизации при постановке активного эксперимента по обработке сортировки АУ (таблица 4.22) и полученные результаты (таблица 4.21), получаем средние значения этих показателей для 8 опытов полуреплики ПФЭ (таблица 5.3).

Таблица 5.2 – Преобразованные значения откликов [232]

№	Преобразованные									Обобщённый
	T	ΔT	Org	K	C	pH	Ald	Sm	E	Y_1
1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	0
2	0	0	0	1	0	1	1	1	1	0
3	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0
4	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0
5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6	0	0	0	1	1	0	1	1	1	0
7	0	1	1	1	1	0	1	1	1	0
8	0	1	0	1	1	0	1	1	1	0

Таблица 5.3 – Натуральные значения частных откликов

№	pH	C	Ok	El	Ald	Sm	E	Org	Na	K	Ca	Mg
1	8,575	1,075	14,10	87,95	0,45	1,300	1,05	9,4459	39,60	3,75	1,55	0,35
2	8,370	0,890	14,75	82,40	0,45	0,855	1,45	9,4550	36,15	3,25	1,35	0,25
3	8,590	1,500	13,75	111,4	0,55	1,150	0,85	9,4267	39,60	17,90	1,90	0,55
4	8,385	0,830	15,00	83,60	0,25	1,000	1,40	9,4275	38,65	2,20	1,60	0,45
5	8,635	1,115	15,10	104,0	0,65	1,100	1,05	9,4613	39,25	10,25	1,50	0,35
6	8,180	0,770	14,25	76,25	0,45	1,050	0,95	9,4663	38,65	1,95	1,60	0,25
7	8,340	1,240	12,75	95,55	0,75	1,050	0,85	9,4625	38,00	11,10	2,05	0,45
8	8,280	1,230	14,50	97,95	0,85	1,050	1,40	9,4459	36,85	14,30	1,40	0,40

Критические значения параметров оптимизации назначены с учетом требований НД.

В таблице 5.4. приведены преобразованные значения частных откликов параметра оптимизации и обобщенный по (5.1) отклик для каждого опыта.

Таблица 5.4 – Преобразованные значения откликов параметров оптимизации процесса обработки сортировки АУ

№	Частные												Обобщённый
	pH	C	Ok	El	Ald	Sm	E	Org	Na	K	Ca	Mg	Y_1
1	0	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0
2	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0
3	0	1	1	0	1	1	1	0	1	1	1	1	0
4	1	1	0	1	1	1	1	0	1	1	1	1	0
5	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0
6	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
7	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0
8	1	1	1	0	1	1	1	0	1	1	1	1	0

Как видно, в опыте №6 все функции отклика параметра оптимизации процесса обработки сортировки АУ соответствуют установленным требованиям – значение обобщенного отклика равно единице. Условия проведения опыта №6 следует считать оптимальными: фракционный состав – $36 \cdot 10^{-4}$ м; температура сортировки 278 К; время обработки – 6600 с; масса АУ – $10 \cdot 10^{-3}$ кг.

Фракция АУ марки БАУ-А с размером от $36 \cdot 10^{-4}$ м, согласно ГОСТ 6217-74 [477] должна быть не более 2,5 % от общей массы угля. Для лабораторных исследований малое количество данной фракции было достаточно. Для использования на ЛВП угля с таким фракционным составом на ЛВП потребуются изменения НД на АУ.

Для каждого параметра оптимизации введём следующие условия:

$$\begin{aligned} pH_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } pH_i < 8,5 \\ 0, & \text{если } pH_i \geq 8,5 \end{cases} ; & C_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } 0,5 \leq C_i \leq 3,5 \\ 0, & \text{если } 0,5 > C_i > 3,5 \end{cases} ; \\ Ok_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } Ok_i < 15 \\ 0, & \text{если } Ok_i \geq 15 \end{cases} ; & El_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } El_i < 90 \\ 0, & \text{если } El_i \geq 90 \end{cases} ; \\ Ald_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } Ald_i < 4 \\ 0, & \text{если } Ald_i \geq 4 \end{cases} ; & Sm_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } Sm_i < 4 \\ 0, & \text{если } Sm_i \geq 4 \end{cases} ; \\ E_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } E_i < 5 \\ 0, & \text{если } E_i \geq 5 \end{cases} ; & Org_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } Org_i \geq 9,46 \\ 0, & \text{если } Org_i < 9,46 \end{cases} ; \\ Na_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } Na_i < 120 \\ 0, & \text{если } Na_i \geq 120 \end{cases} ; & K_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } K_i < 30 \\ 0, & \text{если } K_i \geq 30 \end{cases} ; \\ Ca_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } Ca_i < 2,7 \\ 0, & \text{если } Ca_i \geq 2,7 \end{cases} ; & Mg_i &= \begin{cases} 1, & \text{если } Mg_i < 0,8 \\ 0, & \text{если } Mg_i \geq 0,8 \end{cases} . \end{aligned}$$

Требуемое время обработки сортировки с АУ в условиях производства, возможно поддерживать за счет изменения объёмного расхода.

Температуру сортировки 278 К – необходимо поддерживать в течение года при помощи дополнительного теплообменного оборудования. Масса АУ взаимосвязана с размером фракций, пористостью и объёмом колонки.

Данный метод обобщения параметров оптимизации имеет недостаток. Он позволяет определить только качественно наилучшие условия реализации процесса, но не позволяет прогнозировать и управлять обобщенным параметром. Для количественного выражения

обобщенного отклика необходимо использовать другие методы.

Так, в работе [3] предложен метод объединения частных откликов параметра оптимизации с помощью среднегеометрической величины:

$$D = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n D_i}, \quad (5.2)$$

где D – обобщенный отклик;

n – количество параметров оптимизации;

D_i – безразмерное значение частного отклика (отклика i -го параметра).

Безразмерные величины частных откликов получают преобразованием значения контролируемого показателя с помощью функции желательности Харрингтона:

$$D_i = \exp[-\exp(-Y_i)], \quad (5.3)$$

где Y_i – кодированное значение безразмерной шкалы (от -3 до +3).

Можно использовать методы, разработанные квалиметрией – научным направлением, развивающим теоретическую базу комплексной количественной оценки (ККО) качества различных объектов.

5.2. Разработка методики комплексной количественной оценки качества исходных, промежуточных и конечных продуктов

На основании теоретико-методической базы квалиметрии нами разработана методика оценки качества ТВ, СЭР, АУ, сортировки и водки. Выраженные в разных единицах измерения абсолютные значения показателей качества невозможно непосредственно свести в общий комплексный показатель без трансформации их к общей шкале измерения.

В соответствии с принципами квалиметрии, значение единичного показателя качества и качества продукции в целом должно быть оценено путем сравнения с базовым или эталонным значением [4]. Эта оценка является безразмерной величиной. Существуют различные способы получения оценок, но наиболее перспективным считается способ, основанный на применении безразмерной шкалы Харрингтона [463, 570], которая предусматривает 5 интервалов, в общем интервале шкалы от 1 до 0: 1,00...0,80 – очень хорошо (отлично); 0,80...0,63 – хорошо;

0,63...0,37 – удовлетворительно; 0,37...0,20 – плохо; 0,20...0,00 – очень плохо.

Функция желательности Харрингтона (рисунок 5.1) обладает такими полезными и важными свойствами как монотонность, непрерывность, гладкость, адекватность, эффективность и статистическая чувствительность [462].

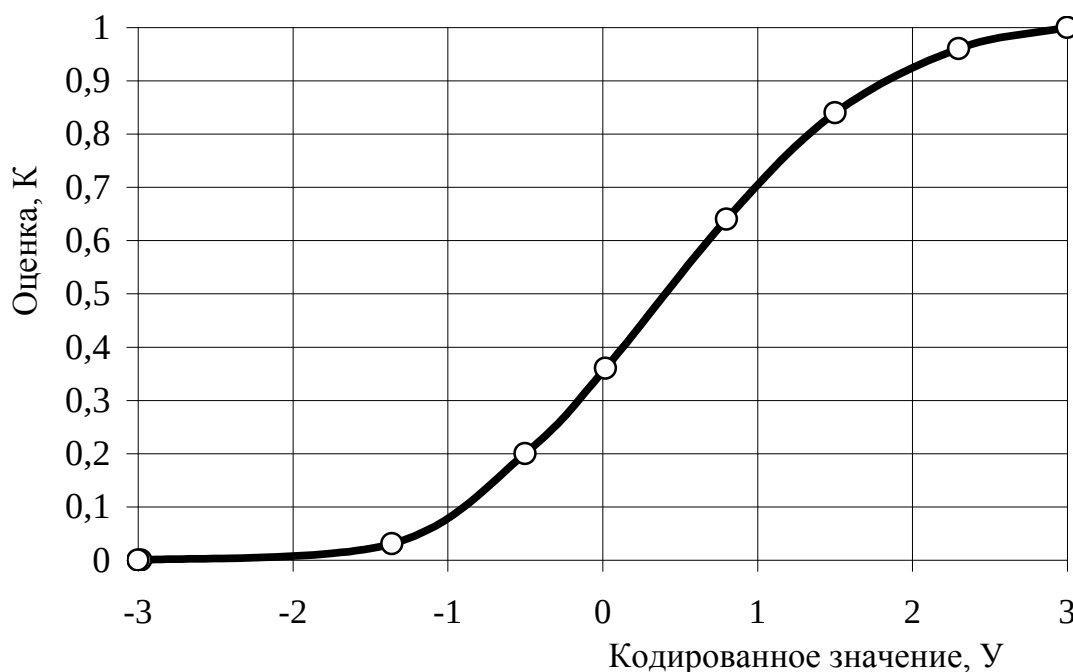


Рисунок 5.1 - График определения оценок нормируемых показателей качества

Кодированные и соответствующие им абсолютные значения показателей свойства располагаются на оси абсцисс, значения относительных показателей – на оси ординат. Нулевое кодированное значение отвечает допустимому по НД абсолютному значению показателя свойствам с относительным показателем 0,37.

За эталонное значение $P_{эт.}$ (с оценкой 1,0) принято среднее теоретическое значение этих показателей. Интервал значений показателей между оценками 1,00 и 0,37 а также между 0,37 и 0,00 был выбран с учётом обеспечения равномерности шкалы, а также из практических и логических соображений.

Для данного исследования значения показателей с оценкой ниже 0,37 (которые не соответствуют требованиям НД) не представляют научного интереса.

Для расчета комплексной оценки качества использовали средневзвешенные величины:

$$K = \prod_{i=1}^n K_i^{m_i}, \quad (5.4)$$

$$K = \sum_{i=1}^n K_i \cdot m_i, \quad (5.5)$$

где K_i – оценка единичного показателя;
 m_i – коэффициент весомости показателя;
 n – количество показателей, которые учитываются.

При разработке конкретных методик и математических моделей для количественной оценки качества объектов ЛВП учтена научная база теоретической квалиметрии.

На стадиях процесса производства водки и оценки её качества целесообразно применять иерархическую структуру свойств небольшой высоты (один-два уровня), но достаточно широкую, что позволит глубоко изучить механизм формирования тех или иных показателей качества в технологическом процессе и найти оптимальные условия его проведения.

На рисунке 5.2 представлена иерархическая структура комплексного показателя качества приготовления водки, которая состоит из двух основных уровней – качества продукции и качества процесса.

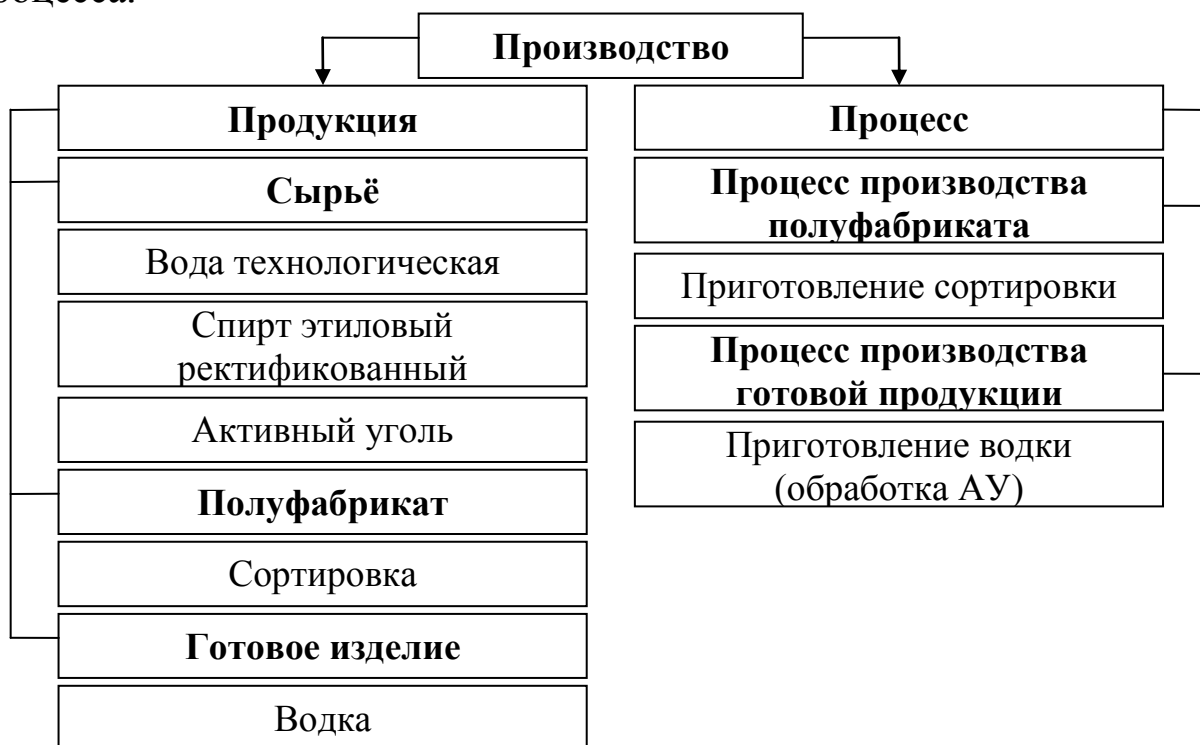


Рисунок 5.2 - Иерархическая структура комплексного показателя качества приготовления водки

В свою очередь качество продукции состоит из качества сырья (ТВ, СЭР, АУ), качества полуфабриката (сортировки), качества готовой продукции (водки). Качество процесса состоит из качества процесса производства полуфабриката, качества процесса производства готовой продукции. При нарушении хотя бы одного из перечисленных факторов может получиться готовое изделие низкого качества.

Рассмотрим в отдельности структуру комплексного показателя качества каждого вида продукции.

На рисунках 5.3–5.6 представлены иерархические структуры показателей качества ТВ, СЭР, АУ, водки (сортировки).

Так, водка высокого качества может вырабатываться в зависимости от качества сырья, технологической оснащенности предприятия, опыта и мастерства работающего персонала, внедрения новой техники и прогрессивной технологии.

Относительные значения показателей качества K_{ij} определяли графическим методом с использованием кривой (рисунок 5.1), построенной по таблице 5.5. Для этого разработана шкала узловых значений абсолютных показателей качества.

В таблице 5.5 приведены узловые значения показателей воды подготовленной для спиртов класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза», в таблице 5.6 – для спиртов класса «ВО», «Высококачественного из мелассы». Значения показателей, на которые действующей НД введены ограничения, выделены шрифтом.

Обоснования узловых значений были произведены с учетом требований к воде подготовленной по СОУ 15.9-37-237:2005 [72] (таблицы 3.10–3.13), воде питьевой по ГОСТ 2874-82 [73] (таблицы 3.6–3.9), и минимально допустимых параметров ТВ, предложенных В.А. Поляковым, И.И. Бурачевским и др. [41, 496, 497] (таблица 3.15).

Нулевое кодированное значение для цветности ТВ, используемой для приготовления водки на спиртах класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза» должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – 2 градуса, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 20 градусов, которое нормируется требованиями к воде питьевой по [73].

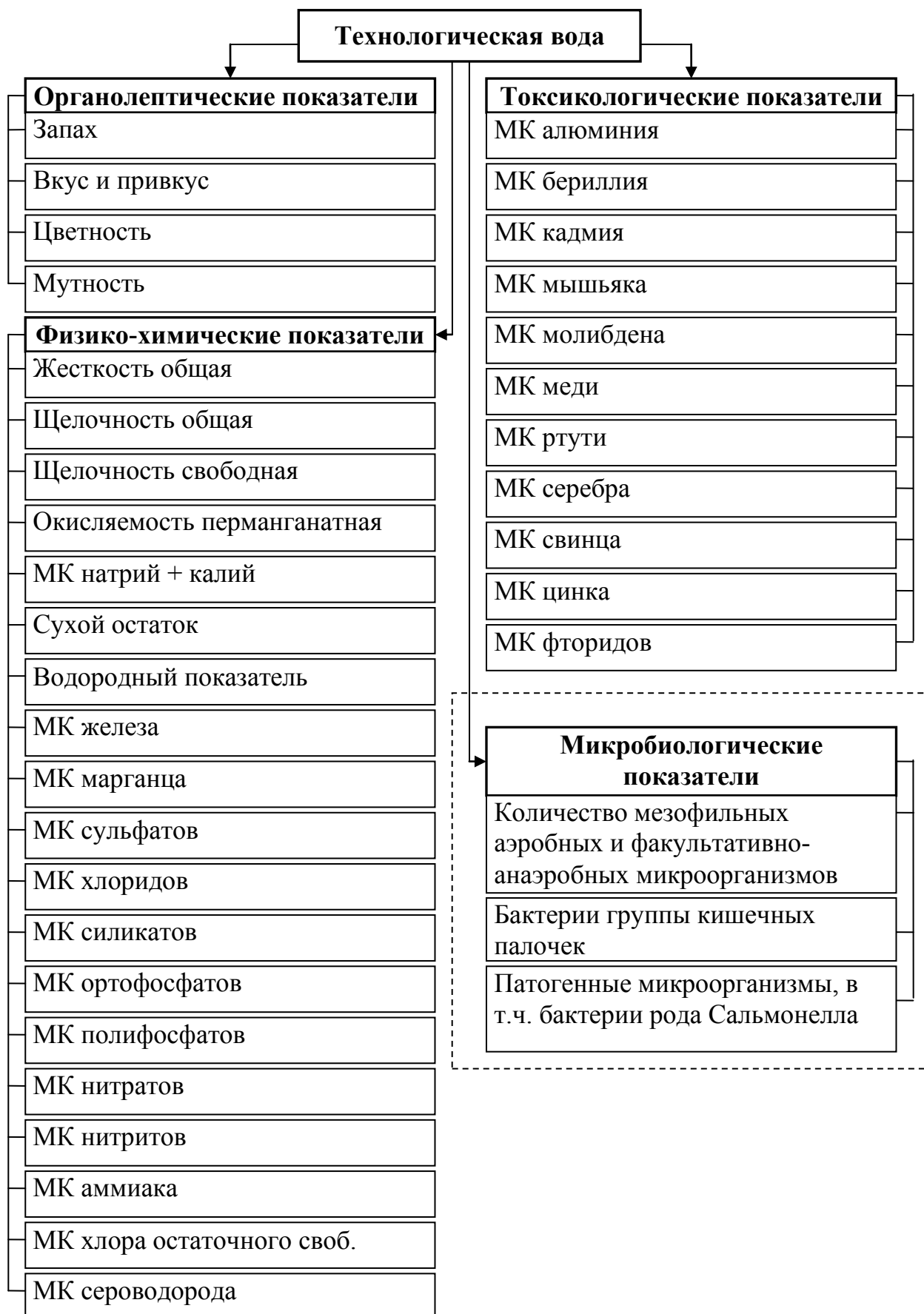


Рисунок 5.3 - Иерархическая структура показателей качества ТВ для производства водки, вырабатываемой в соответствии с НД.

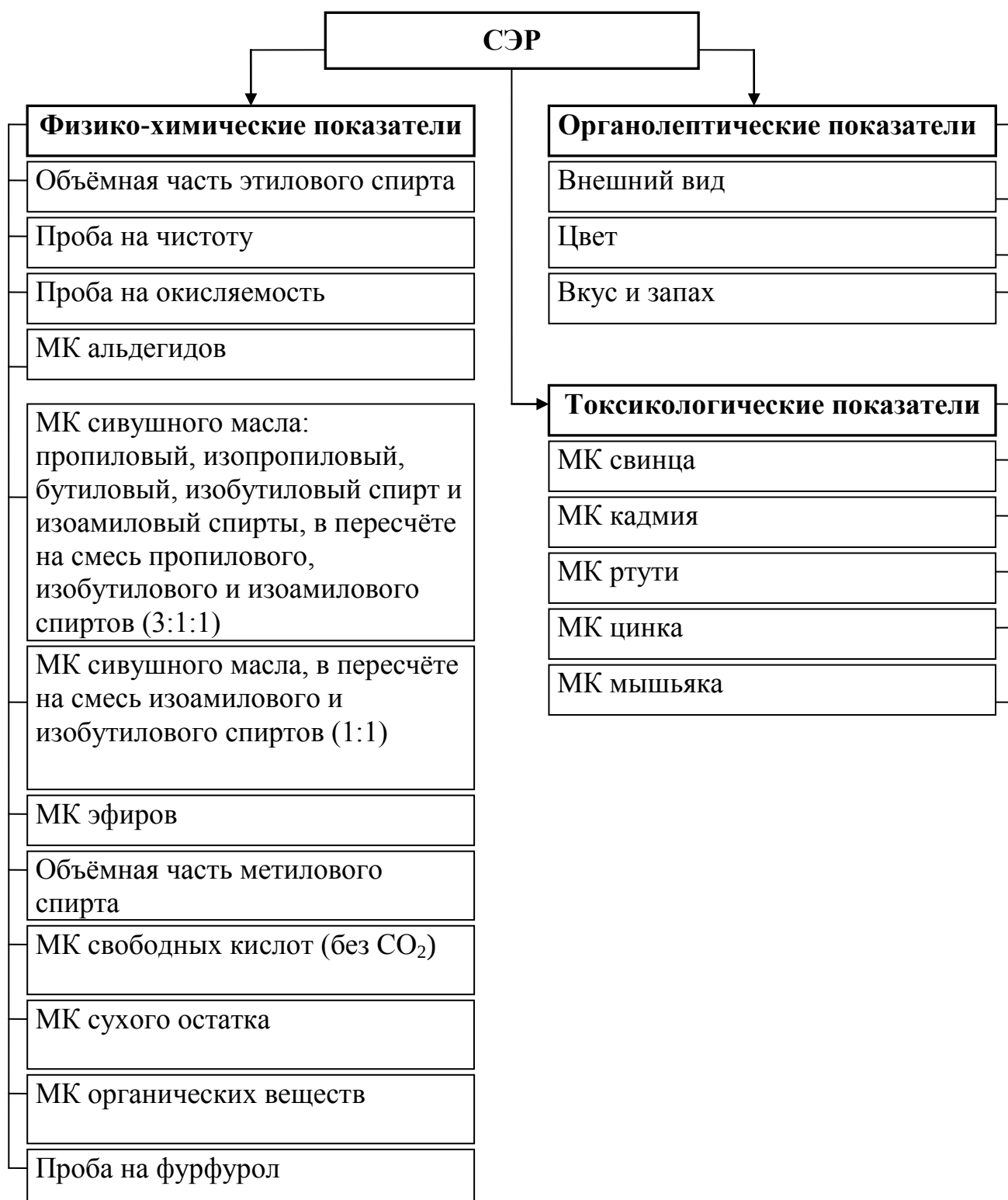


Рисунок 5.4 - Иерархическая структура показателей качества СЭР для производства водки, вырабатываемого в соответствии с НД

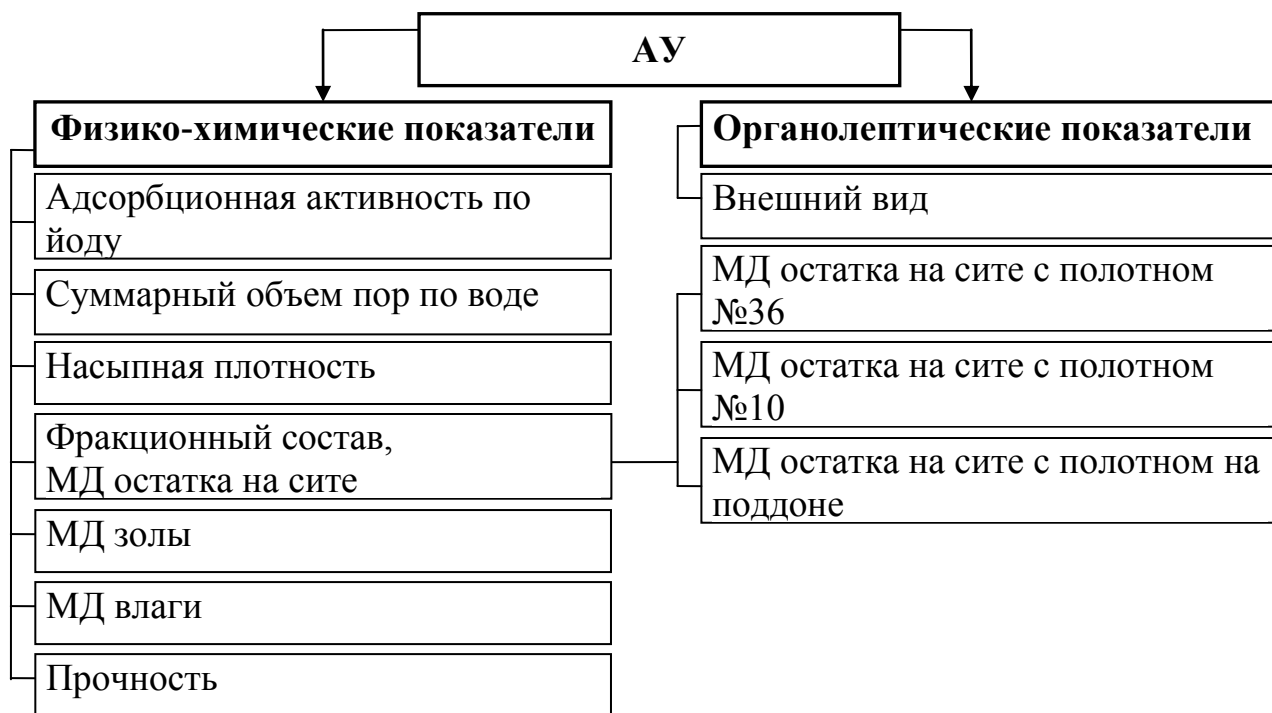


Рисунок 5.5 - Иерархическая структура АУ, участвующего в процессе обработки сортировки для производства водки и вырабатываемого в соответствии с НД

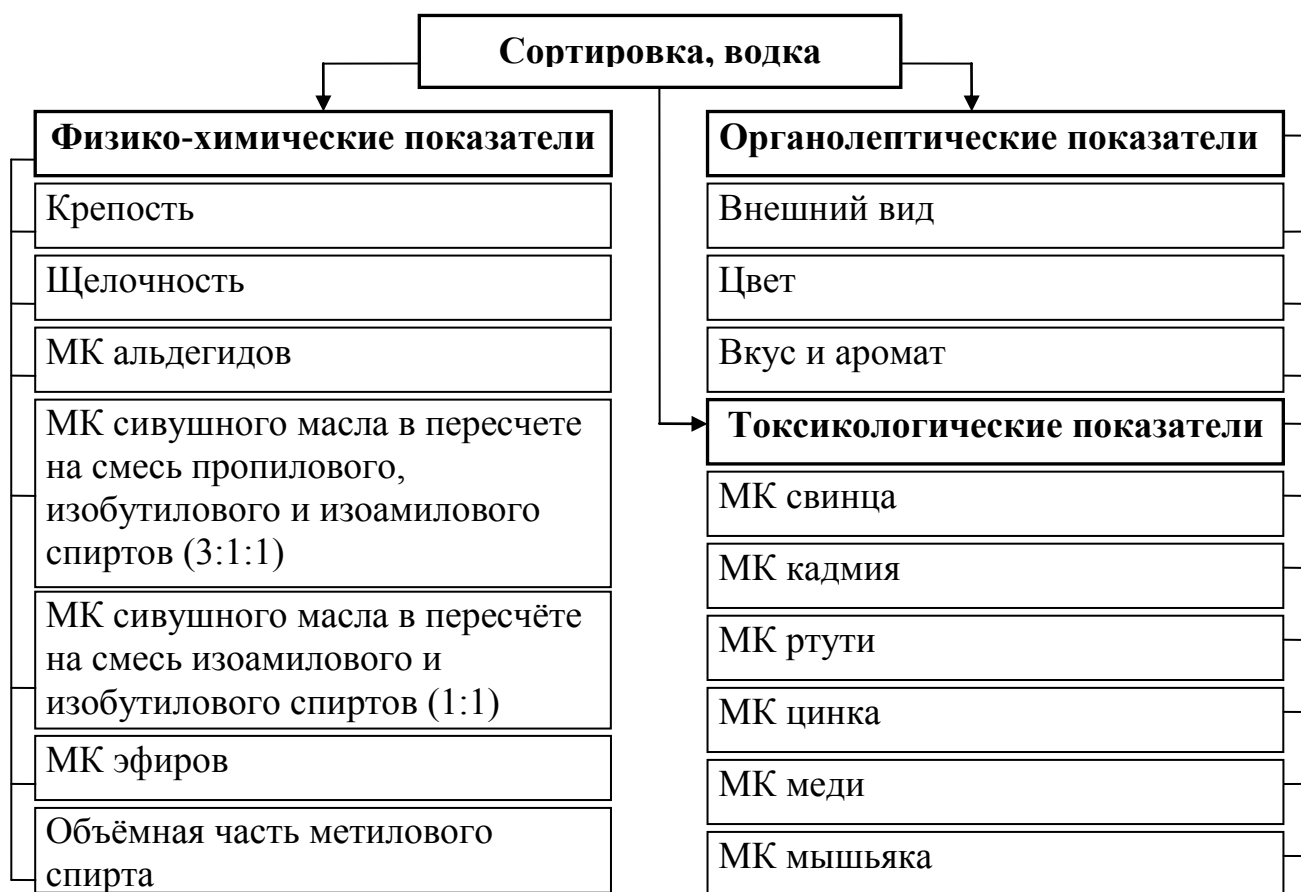


Рисунок 5.6 - Иерархическая структура показателей качества сортировки для производства водки, вырабатываемой в соответствии с НД

Таблица 5.5 – Шкала узловых значений показателей качества ТВ для приготовления водки на спиртах класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза»

Название показателя, единица измерения	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированное значения У					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Цветность, градус	0	0,7	1,4	2	11	20
Мутность, мг/дм ³	0,02	0,08	0,14	0,2	0,8	1,5
Жесткость общая, ммоль/дм ³	0,01	0,04	0,07	0,10	3,60	7,00
Щелочность общая, ммоль/дм ³	0,0	0,6	1,3	2,0	4,3	6,5
Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /дм ³	0,1	0,7	1,3	2,0	4,0	6,0
Водородный показатель, единицы рН	5,5	6,0	6,5	7,0	8,0	9,0
МК натрий + калий, мг/дм ³	0,0	50,0	100,0	150,0	200,0	250,0
Сухой остаток, мг/дм ³	5,0	120,0	235,0	350,0	675,0	1000,0
МК железа (Fe, суммарно), мг/дм ³	0,01	0,024	0,037	0,050	0,175	0,300
МК сульфатов, мг/дм ³	2,0	18,0	34,0	50,0	275,0	500,0
МК хлоридов, мг/дм ³	1,0	20,0	40	60,0	205,0	350,0
МК силикатов, мг/дм ³	0,2	1,8	3,4	5,0	25,0	45,0
МК нитратов (по NO ₃ ⁻), мг/дм ³	0,2	1,8	3,4	5,0	25,0	45,0
МК нитритов (по NO ₂ ⁻), мг/дм ³	0,001	0,034	0,067	0,100	1,550	3,000

Так как информация по эталонному значению $P_{эт.}$ (с оценкой 1,0) для данного показателя отсутствует, принимаем минимальное значение, которое было получено для подготовленной воды – 0 градусов. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,7; 1,4 градусов (с шагом 0,7 в одну сторону); 11 градусов (с шагом 9 градусов – в другую сторону). Шаги движения не совпадают, т.к. при шаге 9 градусов в сторону уменьшения абсолютного значения показатель примет отрицательное значение.

Нулевое кодированное значение для мутности воды технологической, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – 0,2 мг/дм³, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 1,5 мг/дм³, которое нормируется по [73]. Так как нет информации по эталонному значению $P_{эт.}$ (с оценкой 1,0), принимаем минимальное значение, которое было получено для подготовленной воды – 0,02 мг/дм³.

Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,08; 0,14; 0,8 мг/дм³ (с шагом 0,6).

Таблица 5.6 – Шкала узловых значений показателей качества ТВ для приготовления водки на спиртах класса «ВО», «Высококачественного из мелассы»

Название показателя, единица измерения	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированные значения У					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Цветность, градус	0,0	1,6	3,3	5,0	12,5	20
Мутность, мг/дм ³	0,02	0,18	0,34	0,5	1,0	1,5
Жесткость общая, ммоль/дм ³	0,01	0,04	0,07	0,10	3,60	7,00
Щелочность общая, ммоль/дм ³	0,0	1,4	2,7	4,0	5,3	6,5
Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /дм ³	0,1	0,7	1,3	2,0	4,0	6,0
Водородный показатель, единицы рН	5,5	6,0	6,5	7,0	8,0	9,0
МК натрия + калий, мг/дм ³	0,0	83,0	166,0	250,0	300,0	350,0
Сухой остаток, мг/дм ³	5,0	186,0	368,0	550,0	775,0	1000,0
МК железа (Fe, суммарно), мг/дм ³	0,01	0,024	0,037	0,050	0,175	0,300
МК сульфатов, мг/дм ³	2,0	28,0	54,0	80,0	290,0	500,0
МК хлоридов, мг/дм ³	1,0	28,0	54,0	80,0	215,0	350,0
МК силикатов, мг/дм ³	0,2	1,8	3,4	5,0	25,0	45,0
МК нитратов (по NO ₃ ⁻), мг/дм ³	0,2	1,8	3,4	5,0	25,0	45,0
МК нитритов (по NO ₂ ⁻), мг/дм ³	0,001	0,034	0,067	0,100	1,550	3,000

Для общей жесткости ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – 0,10 ммоль/дм³, с относительным показателем 0,37. Для относительного 0,00 – абсолютное значение – 7,00 ммоль/дм³, которое нормируется по [73]. Согласно [41, 496, 497] за эталонное значение $P_{\text{эт}}$ Принимаем значение 0,01 ммоль/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,04; 0,07; 3,6 ммоль/дм³.

Для общей щелочности ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению 2,0 ммоль/дм³, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 6,5 ммоль/дм³, которое нормируется по [73]. Согласно [41, 496, 497] за эталонное значение $P_{\text{эт}}$ Принимаем значение 0,0 ммоль/дм³. Промежуточные относительные

значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,6; 1,3; 4,3 ммоль/дм³.

Для перманганатной окисляемости ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – 2,0 мгО₂/дм³, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 6,0 мгО₂/дм³, которое не нормируется по [73], установлено по фактическим значениям. Согласно [41, 496, 497] за эталонное значение Р_{эт.} Принимают значения от 0,2 до 0,4 мгО₂/дм³, так как фактические значения для 100% деминерализованной воды имеют значения приближенные к 0,1 мгО₂/дм³, примем в качестве эталонного – 0,1. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,7; 1,3; 4,0 мгО₂/дм³.

Для уровня рН ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению в промежутке от 6,0 до 8,0, поэтому принимаем уровень рН – 7,0 с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – в промежутке от 6,0 до 9,0, которое нормируется по [73], поэтому примем максимальное значение промежутка рН – 9,0. Согласно [41, 496, 497] за эталонное значение Р_{эт.} Принимаем значение рН – 5,5. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным рН 6,0; 6,5; 8.

Для МК суммы натрия и калия в ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – 150,0 мг/дм³, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 250,0 мг/дм³, которое не нормируется по [73], установлено по фактическим значениям. Согласно [41, 496, 497] эталонное значение Р_{эт.} Отсутствует, поэтому использование в производстве 100% деминерализованной воды дает возможность получения воды с показателями – 0,0 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 50,0; 100,0; 250 мг/дм³.

Для сухого остатка ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – 350,0 мг/дм³, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 –

абсолютное значение – $1000,0 \text{ мг/дм}^3$, которое нормируется по [73]. Согласно [41, 496, 497] за эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимает значение от 3,37 до 6,05, поэтому принимаем в качестве эталонного – $5,0 \text{ мг/дм}^3$. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным $120,0; 235,0; 675,0 \text{ мг/дм}^3$.

Для МК железа в ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – $0,050 \text{ мг/дм}^3$, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – $0,300 \text{ мг/дм}^3$, которое нормируется по [73]. Согласно [41, 496, 497] за эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем значение – $0,01 \text{ мг/дм}^3$. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным $0,024; 0,037; 0,175 \text{ мг/дм}^3$.

Для МК сульфатов в ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – $50,0 \text{ мг/дм}^3$, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – $500,0 \text{ мг/дм}^3$, которое нормируется требованиями по [73]. Согласно [41, 496, 497] значение $P_{\text{эт}}$. Составляют от $1,5$ до $2,0 \text{ мг/дм}^3$, поэтому принимаем в качестве эталонного – $2,0 \text{ мг/дм}^3$. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным $18,0; 34,0; 275 \text{ мг/дм}^3$.

Для МК хлоридов в ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать по [72] абсолютному значению – $60,0 \text{ мг/дм}^3$, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – $350,0 \text{ мг/дм}^3$, которое нормируется по [73]. Согласно [41, 496, 497] эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Составляют от $1,5$ до $2,0 \text{ мг/дм}^3$, так как фактические значения для 100% деминерализованной воды составляет около $1,0 \text{ мг/дм}^3$, поэтому принимаем в качестве эталонного – $1,0 \text{ мг/дм}^3$. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным $20,0; 40,0; 205 \text{ мг/дм}^3$.

Для МК силикатов в ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – $5,0 \text{ мг/дм}^3$, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – $45,0 \text{ мг/дм}^3$, которое не нормируется по [73], установлено по фактическим значениям. Согласно [41, 496, 497]

эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Составляют от 0,2 до 0,4 мг/дм³, поэтому принимаем в качестве эталонного – 0,2 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 1,8; 3,4; 25 мг/дм³.

Для МК нитратов в ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – 5,0 мг/дм³, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 45,0 мг/дм³, которое нормируется по [73]. Минимально допустимые параметры по данному показателю отсутствуют, поэтому за эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Примем 0,2 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 1,8; 3,4; 25 мг/дм³.

Для МК нитритов в ТВ, используемой для приготовления водки на спирте класса «Люкс», нулевое кодированное значение должно отвечать допустимому по [72] абсолютному значению – 0,100 мг/дм³, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 3,000 мг/дм³, которое не нормируется по [73], установлено по фактическим значениям. Минимально допустимые параметры по данному показателю отсутствуют, поэтому за эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Примем 0,001 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,034; 0,067; 1,550 мг/дм³.

В таблицах 5.7–5.10 приведены узловые значения показателей для СЭР класса «Люкс», «Пшеничная слеза», «Экстра», «ВО» с учетом требований к СЭР, согласно ДСТУ 4221:2003 [423] (таблицы 2.17–2.19).

Нулевое кодированное значение для объёмной части этилового спирта класса «Люкс» должно отвечать допустимому по ДСТУ 4221:2003 [423] абсолютному значению – 96,3%, с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 93,9%, которое не нормируется требованиями НД, а установлено нами по фактическим значениям. Эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Для данного показателя принимает ожидаемое максимальное значение – 100%. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 98,7; 97,5; 95,1% (с шагом 1,2 в обе стороны).

Таблица 5.7 – Шкала узловых значений показателей качества СЭР класса «Люкс»

Наименование показателя	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированные значения Y					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Объёмная доля этилового спирта, при температуре 20°C, %	100,0	98,7	97,5	96,3	95,1	93,9
Проба на окисляемость при 20°C, мин	25	24	23	22	16	10
МК альдегидов в пересчёте на уксусный альдегид, в БС, мг/дм ³	0,8	1,2	1,6	2,0	6,0	10,0
МК сивушного масла: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирт и изоамиловый спирты, в пересчёте на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,4	1,6	2,8	4,0	19,5	35,0
МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов /1:1/, в БС, мг/дм ³	0,2	0,8	1,4	2,0	8,5	15,0
МК сложных эфиров, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,0	0,6	1,3	2,0	16,0	30,0
Объёмная доля метилового спирта, в расчёте на БС, %	0,0001	0,0034	0,0067	0,01	0,03	0,05
МК свободных кислот /без CO ₂ /, в пересчёте на уксусную кислоту, в БС, мг/дм ³	0,2	2,8	5,4	8,0	14,0	20,0
МК сухого остатка, мг/дм ³	0,2	1,8	3,4	5,0	10,0	15,0
МК омыляющихся органических веществ, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,6	6,4	12,2	18,0	30,0	42,0
Дегустационная оценка	10,0	9,3	9,2	9,1	8,8	8,4

Таблица 5.8 – Шкала узловых значений показателей качества СЭР класса «Пшеничная слеза»

Наименование показателя	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированные значения Y					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Объёмная доля этилового спирта, при температуре 20°C, %	100,0	98,7	97,5	96,3	95,1	93,9
Проба на окисляемость при 20°C, мин	25	24,4	23,7	23	16,5	10
МК альдегидов в пересчёте на уксусный альдегид, в БС, мг/дм ³	0,8	1,2	1,6	2,0	6,0	10,0
МК сивушного масла: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирт и изоамиловый спирты, в пересчёте на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,4	1,2	2,1	3,0	19	35,0
МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1), в БС, мг/дм ³	0,2	0,8	1,4	2,0	8,5	15,0
МК сложных эфиров, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,0	0,5	1,0	1,5	15,75	30,0
Объёмная доля метилового спирта, в расчёте на БС, %	0,0001	0,0018	0,0034	0,005	0,0275	0,05
МК свободных кислот (без CO ₂), в пересчёте на уксусную кислоту, в БС, мг/дм ³	0,2	2,8	5,4	8,0	14,0	20,0
МК сухого остатка, мг/дм ³	0,2	1,8	3,4	5,0	10,0	15,0
МК омыляющихся органических веществ, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,6	4,4	8,2	12,0	27,0	42,0
Дегустационная оценка	10,0	9,5	9,4	9,3	8,9	8,4

Таблица 5.9 – Шкала узловых значений показателей качества
СЭР класса «Экстра»

Наименование показателя	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированные значения Y					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Объёмная доля этилового спирта, при температуре 20°C, %	100,0	98,7	97,5	96,3	95,1	93,9
Проба на окисляемость при 20°C, мин	25	23,4	21,7	20	15	10
МК альдегидов в пересчёте на уксусный альдегид, в БС, мг/дм ³	0,8	1,2	1,6	2,0	6,0	10,0
МК сивушного масла: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирт и изоамиловый спирты, в пересчёте на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,4	2,6	4,8	7,0	21	35,0
МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1), в БС, мг/дм ³	0,2	1,2	2,1	3,0	9,0	15,0
МК сложных эфиров, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,0	1,0	2,0	3,0	16,5	30,0
Объёмная доля метилового спирта, в расчёте на БС, %	0,0001	0,007	0,013	0,02	0,035	0,05
МК свободных кислот (без CO ₂), в пересчёте на уксусную кислоту, в БС мг/дм ³	0,2	3,9	8,1	12,0	16,0	20,0
МК сухого остатка, мг/дм ³	0,2	1,8	3,4	5,0	10,0	15,0
МК омыляющихся органических веществ, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,6	8,1	16,9	25,0	33,5	42,0
Дегустационная оценка	10,0	9,0	8,9	8,8	8,6	8,4

Таблица 5.10 – Шкала узловых значений показателей качества СЭР
класса «ВО»

Наименование показателя	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированные значения Y					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Объёмная доля этилового спирта, при температуре 20°C, %	100,0	98,6	97,3	94,0	94,9	93,9
Проба на окисляемость при 20°C, мин	25	21,6	18,3	15	12,5	10
МК альдегидов в пересчёте на уксусный альдегид, в БС, мг/дм ³	0,8	1,8	2,9	4,0	7,0	10,0
МК сивушного масла: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирт и изоамиловый спирты, в пересчёте на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,4	3,6	6,8	10,0	22,5	35,0
МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1), в БС, мг/дм ³	0,2	1,4	2,7	4,0	9,5	15,0
МК сложных эфиров, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,0	1,6	3,3	5,0	12,5	30,0
Объёмная доля метилового спирта, в расчёте на БС, %	0,0001	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
МК свободных кислот (без CO ₂), в пересчёте на уксусную кислоту, в БС мг/дм ³	0,2	5,2	10,1	15,0	17,5	20,0
МК сухого остатка, мг/дм ³	0,2	3,4	6,7	10,0	12,5	15,0
МК омыляющихся органических веществ, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,6	10,4	20,2	30,0	36,0	42,0
Дегустационная оценка	10,0	8,8	8,7	8,6	8,5	8,4

Нулевое кодированное значение для пробы на окисляемость СЭР

класса «Люкс» должно отвечать допустимому по [423] абсолютному значению – 22 мин с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 10 мин, которое нормируется для спирта низшего качества 1 сорта (ГОСТ Р 51652-2000 [422]). За эталонное значение $P_{\text{эт}}$ Принимаем максимальное значение – 25 мин. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 24; 23; 16 мин.

Нулевое кодированное значение для МК альдегидов СЭР класса «Люкс» должно отвечать допустимому по [423] абсолютному значению – 2,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 10 мг/дм³, которое нормируется по [422]. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$ Принимаем максимальное значение – 0,8 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 1,2; 1,6; 6 мг/дм³.

Нулевое кодированное значение для МК сивушного масла: пропилового, изопропилового, бутилового, изобутилового спирта и изоамилового спиртов, в пересчёте на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС для СЭР класса «Люкс» должно отвечать допустимому по [423] абсолютному значению – 4,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 35 мг/дм³, которое нормируется по [422]. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$ Принимаем минимальное значение – 0,4 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 1,6; 2,8; 19,5 мг/дм³.

Нулевое кодированное значение для МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов /1:1/ в БС для спирта класса «Люкс» должно отвечать по [423] абсолютному значению – 2,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 15 мг/дм³, которое нормируется по [422]. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$ Принимаем минимальное значение – 0,2 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,8; 1,4; 8,5 мг/дм³.

Нулевое кодированное значение для МК сложных эфиров для спирта класса «Люкс» должно отвечать допустимому по [423] абсолютному значению – 2,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 30 мг/дм³, которое нормируется по [422]. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$ Для

данного показателя принимаем минимальное значение – 0,0 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,6; 1,3; 16,0 мг/дм³.

Нулевое кодированное значение для объёмной доли метилового спирта, для спирта класса «Люкс» должно отвечать допустимому по [423] абсолютному значению – 0,01% с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 0,05%, которое нормируется по [422]. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем минимальное значение – 0,0001%. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,0034; 0,0067; 0,03 %.

Нулевое кодированное значение для МК свободных кислот, для спирта класса «Люкс» должно отвечать по [423] абсолютному значению – 8,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 20,0 мг/дм³, которое нормируется по [422]. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем минимальное значение – 0,2 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 2,8; 5,4; 14 мг/дм³.

Нулевое кодированное значение для МК сухого остатка, для спирта класса «Люкс» должно отвечать по [423] абсолютному значению – 5,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 15,0 мг/дм³, которое нормируется по [422]. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем минимальное значение – 0,2 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 1,8; 3,4; 10 мг/дм³.

Нулевое кодированное значение для МК омыляющихся органических веществ, для спирта класса «Люкс» должно отвечать по [423] абсолютному значению – 18,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37, для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 42,0 мг/дм³. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем минимальное значение – 0,6 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 6,4; 12,2; 30 мг/дм³.

Для дегустационной оценки нулевое кодированное значение для спирта класса «Люкс» должно отвечать допустимому абсолютному значению – 9,1 баллов по таблице 3.20, с относительным показателем 0,37, для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 8,4

балла. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем максимальное значение – 10,0 балла. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 9,3; 9,2; 8,8 балла.

В таблице 5.11 приведена шкала узловых значений показателей качества сортировки и водки, приготовленных на спирте «Люкс», в таблице 5.12 – класса «Пшеничная слеза», в таблице 5.13 – класса «Экстра», в таблице 5.14 – класса «ВО».

Обоснование узловых значений были произведены с учетом требований к водке, согласно ДСТУ 4256:2003 [113] (таблицы 3.24–3.28).

Таблица 5.11 – Шкала узловых значений показателей качества сортировки и водки, приготовленных на спирте класса «Люкс»

Название показателя, единица измерения	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированные значения Y					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Щелочность – объем соляной кислоты с $(HCl)=0,1$ моль/дм ³ , израсходованной на титрование 100 см ³ водки, см ³	0,5	1,5	2,5	3,5	4,0	4,5
МК альдегидов в пересчете на уксусный альдегид в БС, мг/дм ³	0,1	1,4	2,7	4,0	8,0	12,0
МК сивушного масла в пересчете на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в БС, мг/дм ³	0,1	0,8	1,4	2,0	4,0	6,0
МК сивушного масла в пересчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,1	1,4	2,7	4,0	8,0	12,0
МК сложных эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в БС, мг/дм ³	0	1,6	3,3	5,0	15	25,0
Объемная доля метилового спирта в пересчете на БС, %	0,0001	0,0034	0,0067	0,01	0,035	0,06
Дегустационная оценка, балл	10,0	9,5	9,4	9,2	8,9	8,6

Нулевое кодированное значение щелочности для водок (сортировок) из спирта класса «Люкс» должно отвечать допустимому по [113] абсолютному значению – 3,5 см³ с относительным

показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 4,5 см³, которое не нормируется требованиями НД, а установлено нами по фактическим значениям. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$ Принимает значение 0,5 см³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 1,5; 2,5; 4,0 см³.

Таблица 5.12 – Шкала узловых значений показателей качества сортировки и водки, приготовленных на спирте класса «Пшеничная слеза»

Название показателя, единица измерения	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированное значения У					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Щелочность – объём соляной кислоты с (HCl)=0,1 моль/дм ³ , израсходованной на титрование 100 см ³ водки, см ³	0,5	1,5	2,5	3,5	4,0	4,5
МК альдегидов в пересчете на уксусный альдегид в БС, мг/дм ³	0,1	1,0	2,0	3,0	7,5	12,0
МК сивушного масла в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в БС, мг/дм ³	0,1	0,8	1,4	2,0	4,0	6,0
МК сивушного масла в пересчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,1	1,0	2,0	3,0	7,5	12,0
МК сложных эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в БС, мг/дм ³	0	0,6	1,3	2,0	13,5	25,0
Объёмная доля метилового спирта в пересчёте на БС, %	0,0001	0,0018	0,0034	0,005	0,033	0,06
Дегустационная оценка, балл	10,0	9,7	9,6	9,5	9,0	8,6

Нулевое кодированное значение для МК альдегидов для водок (сортировок) из спирта класса «Люкс» должно отвечать по [113] абсолютному значению – 4,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 12 мг/дм³, которое не нормируется НД, а установлено нами по фактическим значениям. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Для данного показателя принимает минимальное значение – 0,1 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут

соответствовать абсолютным 1,4; 2,7; 8 мг/дм³.

Таблица 5.13 – Шкала узловых значений показателей качества сортировки и водки, приготовленных на спирте класса «Экстра»

Название показателя, единица измерения	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированные значения Y					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Щелочность – объём соляной кислоты с (HCl)=0,1 моль/дм ³ , израсходованной на титрование 100 см ³ водки, см ³	0,5	1,5	2,5	3,5	4,0	4,5
МК альдегидов в пересчете на уксусный альдегид в БС, мг/дм ³	0,1	2,0	4,0	6,0	9,0	12,0
МК сивушного масла в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в БС, мг/дм ³	0,1	1,0	2,0	3,0	4,5	6,0
МК сивушного масла в пересчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,1	2,4	4,7	7,0	9,5	12,0
МК сложных эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в БС, мг/дм ³	0	2,4	4,7	7,0	16	25,0
Объёмная доля метилового спирта в пересчёте на БС, %	0,0001	0,0068	0,0134	0,02	0,04	0,06
Дегустационная оценка, балл	10,0	9,4	9,2	9,0	8,8	8,6

Нулевое кодированное значение для МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в БС для водки (сортировки), приготовленной на спирте класса «Люкс», должно отвечать по [113] абсолютному значению – 2,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 6 мг/дм³, которое не нормируется НД, а установлено нами по фактическим значениям. За эталонное значение $P_{эт}$. Принимаем минимальное значение – 0,1 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,8; 1,4; 4,0 мг/дм³.

Нулевое кодированное значение для МК сивушного масла в пересчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового

спиртов (3:1:1) в БС для водки (сортировки) из спирта класса «Люкс» должно отвечать по [113] абсолютному значению – 4,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 12,0 мг/дм³, которое не нормируется НД, а установлено нами по фактическим значениям. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем минимальное значение – 0,1 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 1,4; 2,7; 8,0 мг/дм³.

Таблица 5.14 – Шкала узловых значений показателей качества
сортировки и водки, приготовленных на спирте
класса «ВО»

Название показателя, единица измерения	Оценка K_i					
	1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
	Кодированные значения У					
	3,0	1,5	0,85	0	-0,5	-3,0
Щелочность – объём соляной кислоты с (HCl)=0,1 моль/дм ³ , израсходованной на титрование 100 см ³ водки, см ³	1,0	1,9	2,7	3,5	4,0	4,5
МК альдегидов в пересчете на уксусный альдегид в БС, мг/дм ³	0,1	2,8	5,4	8,0	10,0	12,0
МК сивушного масла в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в БС, мг/дм ³	0,1	1,4	2,7	4,0	5,0	6,0
МК сивушного масла в пересчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,1	3,4	6,7	10,0	11,0	12,0
МК сложных эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в БС, мг/дм ³	0	3,4	6,7	10,0	17,5	25,0
Объёмная доля метилового спирта в пересчёте на БС, %	0,0001	0,01	0,02	0,03	0,045	0,06
Дегустационная оценка, балл	10,0	9,3	9,1	8,8	8,7	8,6

Нулевое кодированное значение для МК сложных эфиров для водки (сортировки) из спирта класса «Люкс» должно отвечать по [113] абсолютному значению – 5,0 мг/дм³ с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 25 мг/дм³, которое не нормируется НД, а установлено нами по фактическим

значениям. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем минимальное значение – 0,0 мг/дм³. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 1,6; 3,3; 15,0 мг/дм³.

Нулевое кодированное значение для объёмной доли метилового спирта, для водки (сортировки) из спирта класса «Люкс» должно отвечать по [113] абсолютному значению – 0,01% с относительным показателем 0,37. Для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 0,06%, которое не нормируется НД, а установлено нами по фактическим значениям. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем минимальное значение – 0,0001%. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 0,0034; 0,0067; 0,035 %.

Для дегустационной оценки нулевое кодированное значение для водки из спирта класса «Люкс» должно отвечать абсолютному значению – 9,2 баллов по таблице 2.28, с относительным показателем 0,37; для относительного показателя 0,00 – абсолютное значение – 8,6 балла. За эталонное значение $P_{\text{эт}}$. Принимаем максимальное значение – 10,0 балла. Промежуточные относительные значения (0,8; 0,63; 0,2) будут соответствовать абсолютным 9,5; 9,4; 8,9 балла.

Аналогично подходили к назначению узловых значений показателей сортировки и водки на спиртах класса «Пшеничная слеза», «Экстра», «ВО».

Система узловых значений для АУ представлена в таблице 5.15.

Таблица 5.15 – Шкала узловых значений показателей АУ БАУ-А

Наименование показателей	Ед. измерения	Оценка K_i					
		1,0	0,80	0,63	0,37	0,20	0,00
		Кодированное значение Y					
		3,0	1,5	0,85	0	- 0,5	-3,0
Адсорбционная активность по йоду	%	72	65	62	60	58	50
Суммарный объём пор по воде	см ³ /г	2,5	2,1	1,8	1,6	1,3	0,9
Насыпная плотность	г/дм ³	190	200	220	240	250	260
Фракционный состав, МД остатка на сите с полотном: № 36 № 10 на поддоне	%	1,7	2,0	2,3	2,5	2,7	3,2
		98,0	97,0	96,0	95,5	95,0	94,0
		0,3	1,0	1,7	2,0	2,3	2,8
МД золы	%	1	2	4	6	7	8
МД влаги	%	1	4	7	10	12	13

5.3. Результаты комплексной количественной оценки качества исходных, промежуточных и конечных продуктов

Оценку качества ТВ проводили на основании показателей качества продукции (таблица 2.2).

На рисунке 5.7 продемонстрировано преобразование абсолютных значений показателей качества ТВ в оценки с помощью функции Харрингтона для жесткости, общей щелочности и перманганатной окисляемости с использованием данных таблиц 5.5 и 2.2.

Абсолютное значение общей жесткости ТВ с содержанием умягченной воды 0% получает оценку $K_i=0,95$; общей щелочности с содержанием умягченной воды 100% - оценку $K_i=0,11$; перманганатной окисляемости с содержанием умягченной воды 50% - оценку $K_i=0,41$.

Полученные единичные оценки для всех исследуемых объектов процесса производства водки приведены в таблицах 5.16–5.19. Здесь же приведены значения коэффициентов весомости показателей качества.

Таблица 5.16 – Оценки показателей качества ТВ для приготовления водки на СЭР класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза»

Название показателя, единица измерения	Единичные оценки, K_i					Весомость, m_{ij}
	Содержание умягченной воды, %					
	0	10	30	50	100	
Цветность, градус	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,01
Мутность, мг/дм ³	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37	0,01
Жесткость общая, ммоль/дм ³	0,95	0,93	0,92	0,89	0,87	0,05
Щелочность общая, ммоль/дм ³	0,90	0,71	0,37	0,32	0,11	0,20
Окисляемость перманг., мгО ₂ /дм ³	0,99	0,87	0,66	0,41	0,26	0,10
Водородн. показат., единицы pH	0,65	0,58	0,46	0,34	0,23	0,05
МК натрия + калий, мг/дм ³	0,98	0,84	0,65	0,41	0,00	0,09
Сухой остаток, мг/дм ³	0,97	0,81	0,64	0,36	0,22	0,10
МК железа (Fe, суммарно), мг/дм ³	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,02
МК сульфатов, мг/дм ³	0,95	0,8	0,36	0,32	0,27	0,20
МК хлоридов, мг/дм ³	1,00	0,93	0,83	0,77	0,64	0,05
МК силикатов, мг/дм ³	0,91	0,77	0,65	0,38	0,33	0,10
МК нитратов (по NO ₃ ⁻), мг/дм ³	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,01
МК нитритов (по NO ₂ ⁻), мг/дм ³	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,01
Комплексный показатель качества	0,90	0,77	0,52	0,39	0,00	

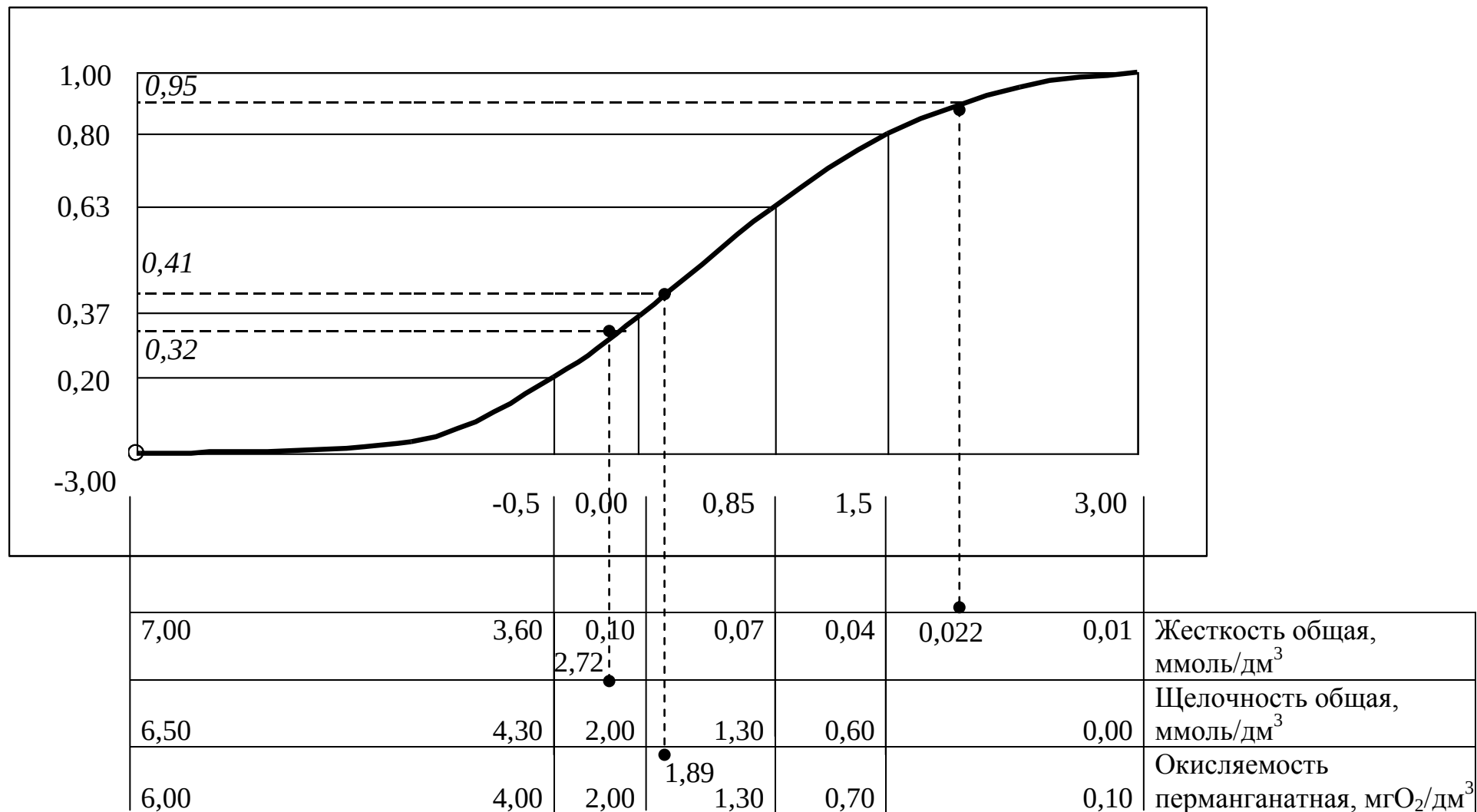


Рисунок 5.7 - График функции желательности Харрингтона для оценки единичных показателей P_i качества ТВ на примере общей жесткости, общей щелочности, окисляемости перманганатной

Таблица 5.17 – Оценка показателей качества СЭР класса «Люкс»

Наименование показателя	Единичные оценки, K_i			Весомость, m_{ij}
	300106	070206	130306	
Объёмная доля этилового спирта, при температуре 20°C, %	0,38	0,37	0,39	0,05
Проба на окисляемость при 20°C, мин	0,63	0,63	0,32	0,05
МК альдегидов в расчёте на уксусный альдегид, в БС, мг/дм ³	0,56	0,41	0,43	0,05
МК сивушного масла: пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирт и изоамиловый спирты, в пересчёте на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,86	0,91	0,83	0,05
МК сивушного масла, в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1), в БС, мг/дм ³	0,86	0,91	0,83	0,05
МК сложных эфиров, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	1,00	1,00	0,74	0,05
Объёмная доля метилового спирта, в расчёте на БС, %	0,98	0,99	0,98	0,05
МК свободных кислот (без CO ₂), в пересчёте на уксусную кислоту, в БС мг/дм ³	0,61	0,61	0,47	0,05
МК сухого остатка мг/дм ³	0,5	0,5	0,37	0,05
МК омыляющихся органических веществ, в пересчёте на уксусно-этиловый эфир, в БС, мг/дм ³	0,42	0,43	0,37	0,05
Дегустационная оценка	0,87	0,86	0,83	0,5
Комплексный показатель качества	0,749	0,737	0,663	

Коэффициент весомости единичных показателей качества ТВ были назначены с учетом практических и логических соображений о важности их влияния на процесс создания сортировки на спиртах класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза» (рисунок 2.5). Минимальные значения коэффициентов весомости $m_{ij} = 0,01$ характерны для цветности, мутности, нитратов и нитритов, максимальные значения $m_{ij} = 0,2$ – для общей щелочности и МК сульфатов. При этом соблюдается условие:

$$\sum m_{ij} = 1. \quad (5.6)$$

Значения комплексного показателя качества ТВ определяли по средневзвешенной геометрической величине.

Таблица 5.18 – Оценка показателей качества водки (сортировки) в зависимости от партии приготовления на спирте класса «Люкс»

Наименование показателя	Партия поставки				Весомость, m_{ij}
	60508	30408	290508	300508	
Щелочность – объём соляной кислоты с (HCl)=0,1 моль/дм ³ , израсход. на титрование 100 см ³ водки, см ³	0,90	0,90	0,90	0,90	0,05
МК альдегидов в пересчете на уксусный альдегид в БС, мг/дм ³	0,88	0,90	0,86	0,86	0,10
МК сивушного масла в пересчёте на смесь изоамилового и изобутилового спиртов (1:1) в БС, мг/дм ³	0,86	0,80	0,74	0,85	0,10
МК сивушного масла в пересчете на смесь пропилового, изобутилового и изоамилового спиртов (3:1:1) в БС, мг/дм ³	0,83	0,77	0,72	0,81	0,10
МК сложных эфиров в пересчете на уксусно-этиловый эфир в БС, мг/дм ³	1,00	0,97	1,00	1,00	0,10
Объёмная доля метилового спирта в пересчёте на БС, %	0,82	0,98	0,83	0,83	0,05
Дегустационная оценка, балл	0,89	0,90	0,89	0,89	0,50
Комплексный показатель качества	0,887	0,886	0,860	0,882	

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что комплексный показатель для различных пропорций подготовленной воды – не одинаков, а меняется, в зависимости от процентного содержания умягченной воды, то есть с увеличением умягченной воды – комплексный показатель уменьшается. Так, наибольшее значение комплексного показателя $K_{\max}=0,90$ характерно для содержания умягченной воды равное 0%, а минимальный показатель $K_{\min}=0,00$ у содержания 100%.

Результаты оценки качества СЭР по органолептическим и физико-химическим показателям для спиртов класса «Люкс» некоторых партий поставки на ЛВП компании «Олимп» (таблица 4.1), представлена в таблице 5.17.

По нашему представлению дегустационная оценка имеет весомость 0,5, а сумма весомостей физико-химических показателей составляет 0,5. Так как отсутствует информация о весомости каждого из показателей и не представляется возможным внутри группы физико-химических показателей получить значения весомости для каждого из элементов,

принимая для каждого значения равнозначные значения – 0,05.

Таблица 5.19 – Оценка показателей качества древесного АУ марки БАУ-А в зависимости от партии поставки

Наименование показателя	K _i					
	220802	030902	050902	031002	041002	Среднее
Адсорбционная активность по йоду, %	0,69	0,83	0,63	0,69	0,5	0,75
Суммарный объём пор по воде, см ³ /г	0,69	0,75	0,63	0,69	0,8	0,75
Насыпная плотность, г/дм ³	0,72	0,77	0,70	0,72	0,70	0,73
Фракционный состав, МД остатка на сите с полотном:						
№ 36, %	0,74	0,93	0,68	0,74	0,68	0,80
№ 10, %	0,92	0,94	0,84	0,92	0,84	0,90
на поддоне, %	1,0	0,94	0,97	1,00	0,97	0,94
МД золы, %	0,59	0,71	0,74	0,59	0,8	0,70
МД влаги, %	0,82	0,99	0,86	0,82	0,95	0,90
Комплексный показатель	0,771	0,858	0,756	0,771	0,780	0,809

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что комплексный показатель для различных партий поступления СЭР – не одинаков, а меняется, в зависимости от качества производства данного спирта. Так, наибольшее значение комплексного показателя $K_{\max}=0,749$ характерно для партий 300106, а минимальный показатель $K_{\min}=0,663$ у партии 130306.

Качество СЭР партий 300106 и 070206 отвечает оценке «хорошо», а партии 130306 - «удовлетворительно», поскольку значение комплексного показателя меньше нижней границы оценки «хорошо». Спирт партии 130306 не удовлетворяет требованиям для СЭР класса «Люкс», в частности из-за низких оценок показателей «пробы на окисляемость», «МК сухого остатка», «МК органических веществ». Можно утверждать, что эта партия СЭР получит более высокую оценку качества, если отнести его к спирту класса «ВО».

Анализируя совокупность оценок единичных показателей СЭР, нужно отметить, что стабильно высокую оценку имеет показатель «МК сложных эфиров» - от 0,74 до 1,00, что отвечает оценкам «хорошо» и «очень хорошо». Значение показателя «Объёмная доля метилового спирта» - от 0,98 до 0,99 отвечает оценке «очень хорошо». Это является отражением того факта, что на нынешнем уровне технологии

ректификации спиртовые заводы практически решили вопрос надёжного удаления данных примесей из СЭР.

Система оценки качества сортировки и водки по органолептическим и физико-химическим показателям (таблица 5.18), показывает, что комплексный показатель для различных партий приготовления сортировки и водки практически одинаков. Так, наибольшее значение комплексного показателя $K_{\max}=0,887$ характерно для партии 60508, а минимальный показатель $K_{\min}=0,860$ у партии 290508. Качество всех партий сортировки, водки отвечает оценке «очень хорошо».

Анализируя совокупность оценок единичных показателей, нужно отметить, что стабильно высокая оценка показателей характерна для всех показателей – от 0,72 до 1,00, что отвечает оценкам «хорошо» и «очень хорошо».

Полученные результаты комплексной оценки сортировки, водки позволяют выбрать направления с целью увеличения качества продукции, путем стабилизации значений показателей.

В таблице 5.19 приведены единичная и комплексная оценка средних показателей качества АУ, различных партий, поступивших на ЛВП.

Так как отсутствуют сведения о важности указанных показателей в данной совокупности, используем нулевую гипотезу, когда коэффициент весомости свойства обратно пропорционален количеству свойств $m_i=1/n$.

Комплексная оценка физико-химических свойств определяется по формуле [463]:

$$K = \frac{\sum k_i}{n} \quad (5.7)$$

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что комплексный показатель для различных партий поступления АУ марки БАУ-А не одинаков, а меняется, в зависимости от качества производства данного угля. Так, наибольшее значение комплексного показателя $K_{\max}=0,858$ характерно для партий 030902, а минимальный показатель $K_{\min}=0,771$ у партии 220802 и 031002.

Используя разработанную шкалу узловых значений для оценки физико-химических и органолептических показателей водки (таблица 5.11), определен комплексный показатель качества сортировки, обработанной АУ, в каждом опыте экстремального эксперимента (таблица 4.20). Значения коэффициентов весомости пересчитаны с учетом изменения количества показателей по формуле:

$$m'_i = \frac{m_i}{1 - \sum_{i=1}^{n'} m_i}, \quad (5.8)$$

где m'_i - значение коэффициента весомости i -го показателя после пересчета;

m_i - значение коэффициента весомости i -го показателя после пересчета;

n' - количество отсутствующих показателей ($n' = 2$);

$\sum_{i=1}^{n'} m_i = 0,15$ – сумма коэффициентов весомости отсутствующих показателей.

Комплексный показатель качества рассчитан по (5.4). Результаты представлены в таблице 5.20.

Как свидетельствуют полученные данные, по комплексу физико-химических и органолептических показателей водки наилучшие условия обработки сортировки АУ соответствуют опыту №6 (фракционный состав – $36 \cdot 10^{-4}$ м; температура сортировки 278 К; время обработки – 6600 с; масса АУ – $10 \cdot 10^{-3}$ кг).

Статистическая обработка результатов экстремального эксперимента для комплексного показателя качества водки по методике, изложенной в приложении Б, приведена в таблицах Е.30–Е.31.

Полученные результаты совпадают с результатами, установленными в п. 4.2. Главное преимущество определения наилучших условий процесса обработки сортировки АУ на основании комплексного показателя качества – это получение функции регрессии (5.9), которая адекватно описывает влияние условий процесса на комплексный показатель качества водки, пригодное для прогнозирования и управления.

$$y = 0,7816 - 0,008x_2 + 0,0113x_3. \quad (5.9)$$

Преобразование кодированных значений уравнения (5.9) в натуральные значения факторов приводит к виду:

$$y = 0,92431 - 0,00053\Gamma_{\text{corp}} + 0,00000376\alpha. \quad (5.10)$$

Полученные результаты позволяют утверждать, что на комплексный показатель качества водки статистически значимо влияют температура сортировки, поступающей на обработку АУ, и продолжительность процесса обработки. Для повышения комплексного показателя качества водки требуется снижать температуру сортировки и увеличивать время её обработки АУ.

Таблица 5.20 – Комплексный показатель качества водки

№ опыта	Последовательность проведения опыта	Щелочность	МК альдегидов	МК сивушных масел	МК сложных эфиров	Органолептические свойства	Комплексная оценка единичного показателя, K_i	Комплексная оценка, K
		$m_i = 0,06$	$m_i = 0,12$	$m_i = 0,12$	$m_i = 0,11$	$m_i = 0,59$		
1	13	0,86	0,94	0,85	0,87	0,72	0,783	0,7803
	7	0,90	0,95	0,79	0,86	0,72	0,778	
2	4	0,91	0,95	0,89	0,77	0,74	0,793	0,7847
	10	0,93	0,94	0,88	0,87	0,70	0,777	
3	3	0,79	0,94	0,85	0,90	0,73	0,772	0,7588
	2	0,81	0,92	0,83	0,89	0,65	0,745	
4	15	0,93	0,97	0,85	0,86	0,67	0,755	0,7576
	1	0,94	0,98	0,88	0,79	0,68	0,760	
5	8	0,90	0,91	0,86	0,87	0,73	0,794	0,7917
	14	0,85	0,92	0,83	0,86	0,74	0,789	
6	16	0,95	0,94	0,85	0,90	0,76	0,816	0,8019
	12	0,94	0,95	0,86	0,86	0,72	0,788	
7	9	0,83	0,91	0,86	0,89	0,72	0,789	0,7999
	6	0,87	0,89	0,85	0,90	0,78	0,811	
8	5	0,84	0,89	0,85	0,79	0,77	0,791	0,7781
	11	0,87	0,88	0,86	0,86	0,69	0,765	

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

С получением обобщенного критерия, определены наилучшие условия процесса, которые соответствуют опыту №5 – температура ТВ и спирта 284 К, пропорция между умягченной водой и деминерализованной 50:50 %, время перемешивания 1500 с; для процесса обработки сортировки АУ – опыту №6 – размер частиц АУ – $36 \cdot 10^{-4}$ м, температура сортировки 278 К, время обработки – 6600 с, масса АУ – $10 \cdot 10^{-3}$ кг. Однако этот метод обобщения параметра оптимизации позволяет только качественно характеризовать наилучшие условия.

Для количественной характеристики обобщенного параметра оптимизации предлагался комплексный показатель качества, базирующийся на принципах квалиметрии, позволяющий оценить качество продукции одним числом с учетом конкретных значений единичных показателей.

Разработаны иерархические структуры комплексного показателя качества исследуемых в работе объектов, участвующих в процессе производства водки.

С учетом требований действующей в Украине НД (ДСТУ, СОУ, ТУУ) разработана непрерывная (0,00...1,00) шкала оценки для каждого показателя качества ТВ (14 показателей), спирта (11 показателей), сортировки (7 показателей), АУ (8 показателей) и водки (7 показателей). Указанные в НД ограничения на значения показателей качества по этой шкале соответствует оценке 0,37. Все значения, которые удовлетворяют требованиям стандартов, будут иметь оценки выше 0,37.

Определены значения коэффициентов весомости единичных показателей качества. Дегустационной оценке качества отдается преимущество. Коэффициент весомости органолептических показателей сортировки и водки имеет значение 0,5. Сумма коэффициентов весомости единичных физико-химических показателей (6 показателей) в комплексном показателе качества сортировки и водки также имеет значение 0,5.

Значение комплексного показателя качества ТВ для приготовления сортировки на спирте класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза» увеличивается пропорционально доли в ней деминерализованной воды. При традиционно используемом в настоящее время соотношении 50:50% комплексный показатель

качества ТВ имеет значение 0,39, при увеличении доли деминерализованной воды до 0,70 (соотношение 30:70%) комплексный показатель качества имеет значение 0,52, а до 0,90 – 0,77, для чисто деминерализованной (100%) воды – 0,90.

Комплексный показатель качества СЭР класса «Люкс», используемого для приготовления сортировки (водки) в зависимости от партий поставок находится в пределах 0,66...0,75, что соответствует оценке «хорошо».

В зависимости от партии поставок на предприятия компании «Олимп» используется АУ марки БАУ-А с комплексным показателем качества 0,76...0,86, что соответствует оценке «хорошо» и «отлично».

Комплексный показатель качества водки, приготовленной на этом спирте и ТВ с соотношением умягченной и деминерализованной 30:70%, имеет значение 0,86...0,89, что соответствует оценке «отлично».

Разработанная методика определения комплексной количественной оценки качества водки позволила установить наилучшие условия обработки сортировки АУ по наиболее высокому её значению в поставленном и реализованном экстремальном эксперименте. Кроме того, получена регрессионная зависимость комплексного показателя качества водки от условий проведения процесса обработки сортировки АУ, пригодная для прогнозирования качества конечного продукта и управления процессом обработки сортировки АУ.

Установлено, что для повышения комплексного показателя качества и его стабилизации необходимо в первую очередь снижать температуру сортировки и увеличивать время её обработки АУ.

РАЗДЕЛ 6

ВЛИЯНИЕ АЛКОГОЛЯ НА ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Алкоголь объединяет в себе свойства пищевого продукта [25, 154] и фармакологического агента [154]. Как пищевой продукт алкоголь является естественным продуктом обмена веществ, содержание которого в крови человека составляет от 30 до 60 мг/л [515]. Это концентрированный, легко всасывающий источник энергии, обеспечивающий 7 кал/г [25, 143, 480, 494], является транквилизатором, стимулирует гладкую эндоплазматическую сеть печеночной клетки, активизирует окислительные ферменты [143, 480, 494], в небольших дозах (20-40 г/день) оказывает лечебно-профилактическое действие [515]. Количество алкоголя опасное для жизни (при приёме внутрь в течение короткого промежутка времени) для взрослого человека составляет от 200 до 400 мл [272, 282, 428].

На сегодняшний день неумеренное употребление алкоголя приводит к хроническому заболеванию – алкоголизму, который остается важнейшей медико-социальной проблемой [139, 154, 501, 515] как во всем мире, так и в Украине.

Алкоголизм в социальном смысле – неумеренное употребление спиртных напитков (пьянство), приводящее к нарушениям норм поведения в быту [139], обществе [139, 394], в сфере трудовой деятельности, а в масштабе страны – к заметному ущербу для здоровья и благосостояния населения, а также к экономическим потерям [139]. Согласно существующим сведениям [515], около 5% населения планеты – полные трезвенники, 40 % - мало пьющие, 30 % - умеренно пьющие, 15 % - много пьющие, а очень много пьющих, включая больных алкоголизмом, - 10 % [515]. Из них, большое количество людей принимают алкоголь в дополнение к нормальному или избыточному приему калорий. У других людей алкоголь частично или полностью заменяет пищевые продукты [25].

Алкоголизм в медицинском смысле – хроническое заболевание, относящееся к группе токсикомании (пристрастие к этиловому спирту) [139], характеризующееся патологической зависимостью от алкоголя [139, 515]. По классификации всемирной организации здравоохранения алкоголь относится к наркотическим веществам (психоактивное вещество), при употреблении которого здоровый человек превращается в алкогольного наркомана [515].

Реакция биологических систем разного уровня организации на действие алкоголя изучалась в работах Нужного В.П. [172, 325, 327, 328, 329, 330, 331, 596] и др. авторов [53, 104, 249, 267, 268, 282, 301, 302, 450, 461, 473]. Среди них выделяются [357]: летальная токсичность, выраженность этанолового наркоза, изменение поведения при опьянении или вкусовая и обонятельная рецепция при дегустации.

Алкоголизм, как причина смертности во всем мире, по частоте следует за сердечно-сосудистыми заболеваниями [273, 501, 515, 591] и злокачественными новообразованиями. Летальность от различных причин у лиц неумеренно употребляющих алкоголь, в 2-3 раза выше, чем у населения в целом [273, 501, 591]. Смертность от злоупотребления алкоголем происходит, по мнению [139] не от острого отравления алкоголем, а от болезней сердечно-сосудистой системы [139, 293, 344], в частности, поражения мышцы сердца [139], после – поражения печеночной системы [293, 344, 515], а чаще всего – полиорганной недостаточности [293, 344].

Чаще всего встречаются отравления метиловым, пропиловым, бутиловым и амиловым спиртом, этиленгликолем, эфирами этиленгликоля и тетра-гидрофурфуриловым спиртом. Жидкости такого рода называют ложными суррогатами алкоголя [39, 249, 268, 325, 327, 328, 329, 330, 428]. По мнению Нужного В.П. и Савчука С.А. [326, 329] ложные суррогаты и примеси сивушных масел и эфиральдегидной фракции в тех концентрациях, в которых они обнаруживаются, не оказывают влияния на токсические свойства и биологическое действие этилового спирта.

Алкоголь быстро проникает в кровь через слизистые оболочки пищеварительного тракта человека (основное количество алкоголя всасывается в тонком кишечнике) и с током крови разносится во все органы и ткани. Предельная его концентрация в крови отмечается спустя 20-30 минут после потребления алкоголя на голодный желудок или спустя 1-2 часа после еды. Наибольшая часть поглощаемого спирта концентрируется в головном мозге и печени, остальная – в легких, селезенке, почках. Примерно 90-95% его подвергаются распаду, и лишь незначительная часть (5-10%) удаляется с мочой и выдыхаемым воздухом [139].

Универсальность влияния алкоголя на метаболизм, систему регуляции и морфологическую структуру позволяет утверждать, что практически нет ни одной системы или органа, которые не вовлекались бы в патологический процесс [499, 561, 581].

Токсические свойства этанола проявляются непосредственным местным влиянием алкоголя на слизистые оболочки пищевода, желудка, кишечника [54, 299, 565], а также активностью его метаболитов, особенно ацетальдегида [39, 139], повышающего токсичность этанола в 100 раз [10]. Наблюдаются сдвиги в ферментном и электролитном балансе организма [70, 143, 214, 225], что приводит к поражению его органов и систем.

В результате потребления алкогольных напитков негативному воздействию этилового спирта подвергаются желудочно-кишечный тракт [219], а также органы-мишени [10, 12, 54, 159, 279, 343]: печень [25, 139, 154, 219, 515], головной мозг, легкие, сердце [25], поджелудочная железа [25, 139], почки, желудок [25], а также кровь [25], повреждается система иммунитета [225, 532].

В связи с одновременным поражением многих органов выделяют несколько клинико-морфологических форм алкогольной болезни в зависимости от преимущественного поражения того или иного органа (печеночная, сердечная, мозговая, желудочная и почечная) [154].

Алкоголь, в зависимости от дозы и длительности употребления, приводит к различным формам поражения печени [123, 569, 578], а также морфофизиологическим нарушениям её клеток [515].

Печень примерно на 80 % состоит из мембран и ее дезинтоксикационный потенциал определяется прежде всего их нормальным функционированием [39]. При этом в печени концентрируется а затем разрушается до 95% веществ, а вместе с желчью из нее выводятся и удаляются из организма более 40 соединений, образующихся в самой печени или поступивших в нее из крови [515]. От 75 до 98 % поступившего в организм алкоголя (этанола) [39, 219] окисляется печенью [39, 154, 219] до ацетальдегида, а затем до ацетата [219], который участвует во многих метаболических процессах [219, 515].

Усилиями печеночных ферментов удастся провести окисление 0,1 г этанола примерно на 1 кг массы тела в час [39]. Это значит, что при массе человека, равной 70 кг, за 60 мин до конечных продуктов распадается 7 г чистого алкоголя [39]. Таким образом, избыточная доза алкоголя вместе с промежуточным продуктом метаболизма алкоголя в организме – ацетальдегидом [39] выбрасывается обратно в кровеносную систему [39].

Отрицательное действие на печень избыточного приема алкоголя

двойко: непосредственное токсическое действие на функцию печени, ухудшение поступления пищи и усвоения питательных веществ [25]. При этом существует вероятность заболевания жировым гепатозом, гепатитом и циррозом [25, 343, 344], при которых печень не справляется со своими функциями, что может привести к летальному исходу [25]. По мнению [343, 344], жировая дистрофия гепатоцитов связана с интенсивной функцией печени по окислению этанола, в процессе которой в клетке создаются гипоксические условия. При жировом гепатозе наблюдается также нарушение обмена аминокислот вследствие токсического воздействия этанола на кишечник [514]. Угнетение синтетических процессов печени приводит к нарушению синтеза антиоксидантов, иммуноглобулинов и факторов свертывания крови [154].

При остром алкогольном эксцессе может возникнуть непосредственное повреждение кишечника алкоголем [154, 586] (повышение кишечной проницаемости [537, 586]) и развитие дисбактериоза [154]. В свою очередь это способствует абсорбции из тонкого кишечника эндотоксина кишечной палочки (ЭТ), который очень токсичен и способен убивать человека или животное при очень низкой концентрации в крови (0,1 нг/л ЭТ может привести к смерти) [396]. Поэтому, ЭТ играет ведущее значение в развитии эндотоксинемии, наблюдаемой при алкогольном поражении печени [154, 515].

Исследования последнего десятилетия показали, что печень и микрофлора кишечника – два основных детоксикационных органа макроорганизма, осуществляющие его защиту от токсических соединений за счет окислительных реакций и гидролитических, восстановительных процессов, протекающих при участии ферментных систем кишечных микроорганизмов [154, 515, 543, 544, 558, 562]. ЭТ сам по себе может играть важную роль в повреждении печени цитокинами и супероксидными анионами (супероксид анион-радикал O_2^- , перекись водорода H_2O_2 , гидроксил радикал OH) [346, 546, 547, 548, 566, 584].

Повреждение органов пищеварения алкоголем занимает одно из ведущих мест [123, 569, 578]. Алкоголь постепенно видоизменяет состав желудочного сока, ухудшает переваривание пищи [139]. К тому же длительное раздражение слизистой оболочки желудка вначале вызывает гастрит, а затем может привести к язве и в ряде случаев к раку желудка [139].

Длительное употребление алкоголя приводит к морфофизиологическим нарушениям нервных клеток и даже их разрушению [139, 515], поэтому алкоголь является ядом для нервной системы [139]. Алкоголь приводит к уменьшению объема мозга и его «сморщиванию» [139] а также губительно воздействует на область головного мозга (систему подкрепления [515]) и приводит к появлению алкогольной зависимости [139, 394].

Мозг человека (кровеносные сосуды) защищен специальным барьером (слоем жировых клеток) от различных вредных веществ [139]. Но молекулы алкоголя и продуктов его распада [139] (ацетальдегид [515]) попадая из тока крови в ткань мозга [515], легко проскальзывают через барьер [139], тем самым вмешиваясь в обменные процессы, протекающие в нервных клетках [139].

Ацетальдегид, попадая в ткани мозга, взаимодействует с функциональными группами липидов и белков мембран нервных клеток – нейронов, являющихся морфологической и физиологической единицей нервной системы. Эта химическая реакция вызывает цепь кооперативных изменений, в результате которых ухудшаются проницаемость мембран, кинетические показатели ферментов, локализованных в них, и т.д. [515].

В итоге эти изменения приводят к снижению физиолого-биохимической активности нейрона, определяющей характеристики цикла его возбуждения и восстановления, а также скорость поступления нервного импульса от тела нервной клетки к иннервируемому органу. Таким образом, мембранотропное действие алкоголя – нарушение функционирования ткани мозга, а следовательно и нервной системы, которая регулирует процессы обмена веществ в организме и осуществляет их координацию [515].

Помимо проявляемой ацетальдегидом мембранотропности, не исключаются его реакции с химическими соединениями, специфичными для различных видов нейронов и отличающихся по своей природе, а также с ферментными системами этих же нейронов, что снижает у них активность функциональных белков [515].

Исходя из изложенного, можно констатировать, что эти реакции способствуют уменьшению содержания в ткани мозга нейромедиаторов [139, 515] – химических веществ, передающих нервные импульсы [139, 515] (серотонин, дофамин, норадреналин, гаммааминомасляная кислота и др.), без которых практически невозможно «общение» между сотнями тысяч нервных клеток

(нейронов) [139]. Вследствие того, что продукты реакции ацетальдегида с нейромедиаторами имеют отличную от них конфигурацию, образующиеся продукты реакции не могут подействовать на существующие рецепторы; взаимодействие ферментных систем с ацетальдегидом приводит к снижению их активности [515].

Кроме влияния алкоголя на внутренние органы, происходят изменения и в обмене веществ, так как злоупотребление алкоголем приводит к дефициту жирорастворимых витаминов (А, D, Е, К), витаминов группы В [515] (В₁, В₆, В₉, РР [25]) и иммунотропных макро- [515] и микроэлементов (Mg, Zn [219, 515], Se [515], Co [219]). Недостаточность иммунотропных макро- и микроэлементов, а также микронутриентов может вызвать сбои в функционировании тех или иных составляющих иммунной системы [515]. Поэтому, для лечения хронического алкоголизма применяют диету с высоким содержанием белка, обогащенную витаминами и микроэлементами, что часто приводит к потере влечения к алкоголю [515].

6.1. Метаболизм алкоголя

Биотрансформация этанола, поступающего в организм, осуществляется посредством нескольких ферментативных систем [154]. Ферментативные системы окисления алкоголя достаточно хорошо изучены и, в целом, их можно свести к схеме представленной на рисунке 6.1 [165].

Биологическое преобразование спирта до конечных продуктов распада – углекислого газа и воды происходит в основном в печени и в меньшей степени в мозге под действием особого фермента [139], расщепляющего алкоголь, - алкогольдегидрогеназы (АДГ) [139, 154], определяющего скорость катаболизма этанола [154, 515].

В настоящий момент выделяют две фракции АДГ [154], конвертирующих этанол в ацетальдегид [39, 154]: желудочная фракция АДГ и печеночная фракция АДГ [154]. Выявление желудочной фракции АДГ дает основание считать желудок первым органом, в котором происходит окисление этанола [154]. В желудке лимитируется количество алкоголя, проникающего в печень с портальным кровотоком [154]. Печеночная фракция АДГ является цитозольным НАД зависимым ферментом и окисляет различные биогенные алкоголи, в т.ч. и этанол, если его тканевая концентрация не превышает 10 ммоль/л [154].

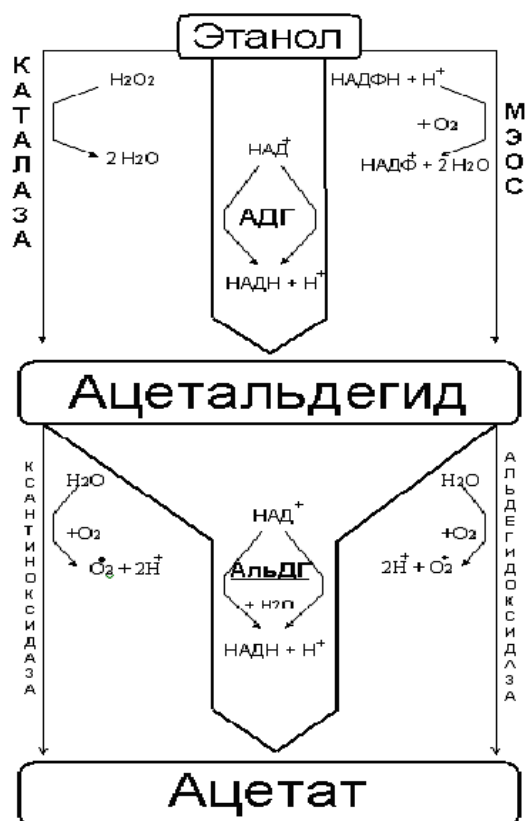


Рисунок 6.1 - Основные и минорные энзимные системы катаболизма алкоголя [165]

При тканевой концентрации этанола выше 10 ммоль/л основную роль в его метаболизме принимает на себя система этанолового микросомального окисления, а также фермент антиоксидантной системы – каталаза. Система этанолового микросомального окисления (МЭОС) является компонентом цитохрома Р-450 [419]. В результате хронической алкоголизации рядом авторов отмечалось повышение активности МЭОС, которое оценивалось как адаптационный процесс, связанный с прямым стимулирующим действием этанола, приводящий к ускорению его окисления. Каталаза, в присутствии пероксида водорода и этанола, катализирует пероксидазную реакцию, приводящую к образованию ацетальдегида [12, 292]. Скорость этой реакции зависит от концентрации этанола, активности фермента и скорости генерации перекиси водорода, поэтому окисление алкоголя при участии каталазы происходит, главным образом, в пероксисомах [11], что позволяет выделить эту систему окисления этанола в, так называемую, пероксисомальную этанол-окисляющую систему (ПЭОС).

Ферменты системы алкогольдегидрогеназ и минорные системы МЭОС и ПЭОС [154] конвертируют алкоголь в ацетальдегид, являющийся промежуточным продуктом метаболизма этанола [154, 515]. Ацетальдегид является высокотоксичным соединением и его

обезвреживание осуществляется в печени ферментом альдегиддегидрогеназой (АлДГ) [154], превращающей ацетальдегид в ацетат [154, 515].

АлДГ имеет два изофермента: АлДГ1 и АлДГ2, причем АлДГ2 регулирует окисление основного количества ацетальдегида в ацетат, используя в качестве кофермента НАД. При снижении активности АлДГ2 он кумулируется в системной циркуляции, с чем связаны такие симптомы, как покраснение лица, тахикардия и сосудистый коллапс.

Другие ацетальдегид-окисляющие ферменты, среди которых наиболее известны ксантиноксидаза и альдегидоксидаза, по-видимому, не определяют скорость окисления ацетальдегида *in vivo* [303], так как характеризуются низким сродством к этому субстрату. Но при алкоголизации они способны участвовать в реализации токсических эффектов, связанных с тем, что при окислении ацетальдегида этими энзимами продуцируются активные формы кислорода, инициирующие реакции свободно-радикального окисления [545]. В то же время, ксантиноксидазная система является одним из путей генерации перекиси водорода, необходимой для окисления этанола каталазой [344].

Образовавшийся в результате деятельности альдегид-окисляющих ферментов ацетат, вступает в цикл трикарбоновых кислот, а также используется в других метаболических процессах. Однако известно, что скорость окисления этанола до ацетальдегида в печени выше способностей альдегидокисляющих ферментных систем. Поэтому, при алкогольной интоксикации формируется избыток промежуточного метаболита – ацетальдегида, оказывающего местное (гепатотоксическое) действие, а в результате его поступления в кровь развиваются функциональные и структурные нарушения в других тканях и органах [269].

Многообразные нарушения, развивающиеся в результате алкогольной интоксикации и затрагивающие практически все виды обмена веществ, во многом определяются метаболическими эффектами, непосредственно обусловленными процессами окисления алкоголя. К наиболее важным повреждающим эффектам, формирующимся на этапах катаболизма этилового спирта, относятся [154]:

- увеличение интрацеллюлярного содержания НАДН;
- образование и воздействие токсичного метаболита ацетальдегида [515]. Токсические вещества, не подвергшиеся

метаболизации и деструкции печеночными клетками, обезвреживаются метаболитами печени, главным образом глюкуроновой и гиппуровой кислотами, которые в результате химической реакции с этанолом образуют нетоксичные вещества, выводимые затем из организма [515];

- интенсификация процессов свободно-радикального окисления липидов биомембран [515]. Острый токсический эффект этанола заключается в мембранотропном действии [219, 515], вследствие которого происходит разжижение биологических мембран клеток [219] и меняется интенсивность метаболизма [515]. В итоге нарушается согласованная работа расположенных на мембранах ферментных комплексов, ионных насосов, рецепторных, иммунной и других систем [219].

Поскольку основные ферменты окисления этанола и ацетальдегида – АДГ и АлДГ являются НАД-зависимыми, то при алкогольной интоксикации накапливаются значительные количества НАДН. Рост соотношения НАДН/НАД влечет за собой обширные нарушения окислительно-восстановительных процессов [553].

Образующийся в процессе катаболизма алкоголя, ацетальдегид обладает высокой химической реактивностью [515] и поэтому токсичнее самого этанола [39, 139, 515]. Через кровеносную систему ацетальдегид попадает во все органы человека – мозг, сердце и другие и тем самым усиливает отравление. К тому же в других органах, по сравнению с печенью, ацетальдегид распадается значительно медленнее, соответственно дольше сохраняется и отравление [39]. Повреждающие эффекты ацетальдегида связаны, прежде всего, с его способностью ковалентно связываться с различными белками. Связывание ацетальдегида с сульфгидрильными группами ферментов может приводить к нарушению их активности [286]. Зависимое от ацетальдегида ингибирование НАДН-дегидрогеназы, находящейся в составе митохондриальной цепи переноса электронов, приводит к угнетению процессов тканевого дыхания и развитию гистотоксической гипоксии при интоксикации алкоголем.

Универсальность влияния алкоголя на метаболизм и функциональные характеристики внутренних органов позволяет сделать вывод о системном влиянии алкогольной интоксикации, выделить самостоятельную нозологическую единицу – алкогольную болезнь [123, 273].

РАЗДЕЛ 7

ПРИМЕНЕНИЕ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДОК

В настоящее время рынок алкогольной продукции достаточно насыщен качественными алкогольными напитками [363], объемы производства и потребления напитков в стране растут устойчивыми темпами [105]. На потребительском рынке появляется большое количество новых разновидностей многокомпонентных алкогольных напитков [348, 365], в состав которых входят соединения, способные изменять биологическую активность этилового спирта [365], в том числе и в сторону изменения его токсичности [27, 219, 348, 365].

Современный потребитель, находясь перед выбором конкретного алкогольного напитка, уделяет внимание не только внешнему виду и вкусовым качествам продукта, но и придает особое значение последствиям, связанным с употреблением алкоголя [363]. Поэтому создание водок, в меньшей степени оказывающих разрушительное воздействие на организм, инициируется маркетинговыми и технологическими службами предприятий-производителей для удовлетворения желаний самого покупателя.

Существуют четыре основные цели добавления питательных веществ в пищевые продукты [25]:

- для коррекции установленной пищевой недостаточности;
- для восстановления содержания питательных веществ до уровня, имевшегося до хранения, обработки и перевозки;
- для сбалансирования содержания витаминов, минеральных веществ и белков согласно калориметрическому расчету;
- для предотвращения питательной неполноценности продукта, замещающего традиционный продукт.

Одним из перспективных путей формирования потребительских свойств и расширения ассортимента водок и водок особых является использование различных композиций ингредиентов [105, 365, 397], новых видов ПД и биологически активных добавок (БАД) [21, 38, 44, 103, 219, 361, 363, 365, 397]. Такие вещества или их сочетания призваны улучшать органолептические свойства напитков [103, 397], придавать им устойчивые лечебно-профилактические свойства [103, 397] – способствовать укреплению здоровья человека (антиоксидантное, мембраностабилизирующее влияние, усиление окислительно-восстановительных реакций [515]) и повышению защитных функций

организма от воздействия неблагоприятных факторов [27, 103, 105, 397] (нормализация иммунного и гормонального статуса организма [515]).

Особенно важным является снижение токсичности этилового спирта и его примесей [27, 103, 219, 363, 364, 365, 397, 515], облегчение или снятие похмельного синдрома [103, 397], путем влияния на метаболизм этанола и его примесей в организме [365].

Создание таких водок со сниженным уровнем токсичности позволяет компании-производителю выводить на рынок новые виды продукции [363, 364]. Именно эта продукция выгодно отличает ассортимент производителя от ассортимента конкурентов, создавая благоприятный имидж предприятию, которое заботится о защите потребителей от негативного воздействия алкоголя на основе использования новейших технологий.

Перечень нетрадиционного для пищевой промышленности растительного сырья, разрешенного для изготовления ЛВИ, включает по одним данным – 93 наименования [365], по другим – свыше 100, из которого готовят полуфабрикаты – спиртованные соки, морсы, настои, ароматные спирты [456].

На сегодняшний день еще не до конца изучены токсические эффекты всех потенциальных рецептурных компонентов [348, 365], ПД и БАД [21], их комбинаций. Отдельных исследований требуют механизмы их взаимодействия с СЭР [29, 348, 365], влияние этих веществ и их комбинаций на уровень токсичности алкогольных напитков [348, 365]. Некоторые компоненты напитков потенциально способны увеличивать хроническую токсичность этанола [21, 103].

Эти обстоятельства обуславливают необходимость более тщательного и специального исследования каждого рецептурного компонента [348].

Присутствующие в некоторых растениях вещества содержат химические соединения, которые при реакции с этиловым спиртом образуют новые компоненты, обладающие токсичным действием [21, 103, 365]. Возможно повышение или снижение активности алкогольдегидрогеназы, изменение скорости элиминации этанола [365]. Некоторые вещества способны в живом организме трансформироваться в токсичные метаболиты, обладающие психоактивным действием [365]. В экстрактах кипрея узколистного, мать-и-мачехи содержатся пирролизидиновые алкалоиды, обладающие гепатотоксичностью, терато- и канцерогенностью [365]. В аире болотном, бузине черной, доннике, зверобое, кипрее, мяте, полыни, шалфее, косточках миндаля,

вишни, абрикоса, персика обнаружены сильнодействующие и токсичные вещества [365].

Интересной иллюстрацией взаимодействия ингредиента со спиртовой основой напитка и растворенным кислородом могут служить проявления прооксидантных свойства аскорбиновой кислоты [255, 256]. Аскорбиновая кислота включается в рецептуры водок, водок особых, ЛВИ и слабоалкогольных напитков. В существующих рецептурах предусмотрено внесение от 0,05 до 0,30 кг аскорбиновой кислоты на 1000 дал водки.

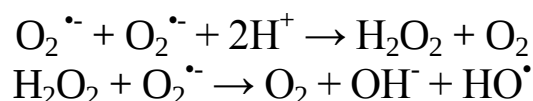
Аскорбиновая кислота является сильным восстановителем и непосредственно не может окислять этанол. Однако именно вследствие высокой восстановительной активности, т.е. способности отдавать электрон, она может выступать в роли прооксиданта – генерировать в растворе сильные окислители и их предшественники, такие как активные формы кислорода: пероксид водорода, супероксид-радикалы, гидроксил-радикалы. Водки содержат растворенный кислород на уровне 9-10 мг/дм³, поэтому кислород или его формы могут принимать участие в окислительно-восстановительных процессах в данной системе. Методами спектрофотометрического анализа и газовой хроматографии установлено, что в 40% ВСС происходит быстрое разложение аскорбиновой кислоты. При 20°C аскорбиновая кислота полностью разлагается за 5 суток, а при 40°C за 3 суток.

Процесс разложения аскорбиновой кислоты сопровождается нарастанием концентрации альдегидов. В ВСС с исходным содержанием альдегидов 0,82 мг/дм³ альдегиды нарастают до 7-40 мг/дм³ в зависимости от содержания аскорбиновой кислоты. При повышении температуры до 40°C наблюдается нарастание альдегидов до 219 мг/дм³ (0,30 кг аскорбиновой кислоты на 1000 дал).

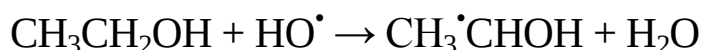
Начальный этап разложения аскорбиновой кислоты (H₂Asc) представляет собой окисление её до дегидроаскорбиновой кислоты. В интервале pH 3 – 7 в растворе аскорбиновой кислоты доминирует однозарядная анионная форма Hasc⁻. При взаимодействии аскорбиновой кислоты с растворенным кислородом образуются аскорбат-радикалы Asc^{•-} и супероксид-радикалы O₂^{•-} при каталитическом действии микроколичеств Cu²⁺ или Fe³⁺:



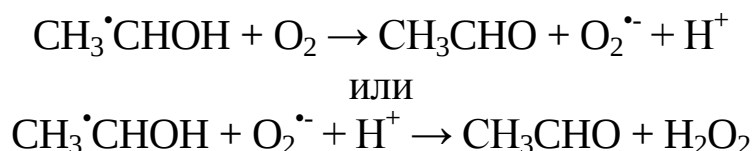
Дисмутация супероксид-радикалов приводит к образованию перекиси водорода и гидроксил-радикала HO[•]:



Процесс разложения аскорбиновой кислоты в ВСС сопровождается нестехиометрическим нарастанием ацетальдегида: 1 ммоль H_2Asc приводит к образованию приблизительно 3 ммоль CH_3CHO . Это позволяет предположить радикальный механизм окисления этилового спирта активными формами кислорода. Основным окислителем в данной системе является гидроксил-радикал, который окисляет этанол в 1-гидроксиэтил-радикал $\text{CH}_3^{\cdot}\text{CHONH}$:



Дальнейшее образование ацетальдегида возможно различными путями с воспроизведением активных форм кислорода или их предшественника – пероксида водорода:



Проведенные исследования позволили сделать вывод: аскорбиновая кислота в водках и водках особых быстро разлагается и не может считаться устойчивым ингредиентом. Применение аскорбиновой кислоты в качестве ингредиента водок даже в минимальных количествах (0,05 кг на 1000 дал) ухудшает стойкость продукции по показателю «МК альдегидов» [255]. Образующийся ацетальдегид, в свою очередь, является одним из самых токсичных компонентов спиртных напитков.

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости более тщательного отбора ингредиентов в целях создания таких рецептов водок, в которых бы не использовались сомнительные в смысле токсичности ингредиенты [365]. Таким образом, появится возможность разрабатывать и выпускать водку, в которой будет гарантировано отсутствие вредных или потенциально опасных компонентов [365]. Подобные рецепты можно назвать рецептурами водок с пониженным уровнем токсичности [365].

Действующие в настоящее время НД регламентируют присутствие в алкогольных напитках довольно ограниченного числа примесей и веществ, оказывающих токсическое воздействие на организм [365]. К сожалению, на сегодняшний день существующая система контроля не

гарантирует полностью безопасности употребления этих алкогольных напитков, так как регламентируются только примесные показатели, а не качество и количество рецептурных компонентов [348, 365].

Таким образом, можно смело утверждать, что разработка новых стандартов и их применение на ЛВП является своевременной и необходимой мерой [348, 365], которая поможет покупателю получить информацию о спиртном напитке, его качественном и количественном составе, и сделать выбор в пользу товара, наиболее безопасного для организма [348].

7.1. Пищевые добавки

Основные цели использования ПД:

- совершенствование технологии подготовки, переработки пищевого сырья, изготовления, фасования, транспортирования и хранения продуктов питания [315, 400] или ускорения сроков изготовления пищевых продуктов [35];
- сохранение природных качеств пищевого продукта [315, 400];
- улучшение органолептических свойств пищевых продуктов и увеличение их стабильности при хранении [35, 315, 400];
- увеличение стойкости продуктов к различным видам порчи [400].

Количество добавляемого питательного вещества зависит от предполагаемого использования продукта, содержания питательных веществ в исходном продукте, содержания питательных веществ в необработанном продукте или его ингредиентах, особых потребностей населения, использующего данный продукт в питании [25].

Принципы обогащения продуктов примерно одинаковы для любого продукта, но трудно соблюдать их практически на международном уровне из-за разнообразия продуктов и традиций в вопросах питания [25].

ПД – это природные, идентичные природным или искусственные (синтетические) вещества и их соединения [25, 35, 38, 103, 315, 400], не являющиеся основным пищевым продуктом [25, 315] или обычным компонентом пищи [315]. Эти вещества специально вводят в пищевые продукты в результате любого аспекта производства, обработки, хранения или упаковки [25, 35, 38, 103, 315, 400] в целях придания им определенных свойств и (или) сохранения качества пищевых продуктов [35, 38, 103, 315].

Соединения, повышающие пищевую ценность продуктов, например, витамины, микроэлементы, аминокислоты, не относятся к ПД

[35, 315].

ПД выполняют технологические функции [25, 35, 38, 103, 315, 400] и их по этим функциям разделяют на несколько групп (рисунок 7.1):

- вещества, регулирующие аромат и вкус [25, 35, 38, 103, 315, 400] и улучшающие внешний вид продукта [35, 103, 315, 400];

- вещества, регулирующие консистенцию и формирующие текстуру [315, 400];

- вещества, повышающие сохранность продуктов и увеличивающие сроки их хранения [315, 400], предотвращающие микробную или окислительную порчу продуктов [35];

- вещества, ускоряющие и облегчающие ведение технологических процессов [35, 400];

- вспомогательные материалы [400].

ПД могут быть веществами, которые преднамеренно вносятся в продукт (прямые добавки) [25, 315, 400] и выполняют определенную функциональную роль в продукте [25, 315], или веществами, которые становятся компонентами продукта вследствие их путешествия от поля до стола (косвенные добавки) [25].

Прямые добавки не являются посторонними, как, например, различные контаминанты, «случайно» попавшие в пищу на различных этапах ее производства [35, 315].

Косвенные ПД [25] (вспомогательные) [315] – любые вещества или материалы, которые, не являясь пищевыми ингредиентами, преднамеренно используются при переработке сырья и получении пищевой продукции с целью усовершенствования технологических процессов [315]. В готовых пищевых продуктах вспомогательные материалы либо отсутствуют, либо могут сохраняться в незначительных количествах [25, 315], в виде неудаляемых остатков [315].

Каждой ПД присвоен цифровой трех- или четырехзначный номер (в Европейском Союзе с предшествующей ему буквой E). Эти номера (коды) используются в сочетании с названиями функциональных классов, отражающих группу ПД по технологическим функциям (подклассам) [35, 315, 400]. Присвоение конкретному веществу статуса ПД и трехзначного идентификационного номера E имеет четкое толкование, подразумевающее, что [315, 400]:

- данное конкретное вещество проверено на безопасность;



Рисунок 7.1 - Технологические функции ПД

- вещество может быть применено (рекомендовано) в рамках его установленной безопасности и технологической необходимости при условии, что применение этого вещества не введет потребителя в заблуждение относительно типа и состава пищевого продукта, в который оно внесено;

- для данного вещества установлены критерии чистоты, необходимые для достижения определенного уровня качества продуктов питания.

При производстве крепких алкогольных напитков разрешено использование новых видов ПД, которые могут оказывать направленное и специфическое действие [103].

Большинство ПД не имеет, как правило, пищевого значения, т.е. не является питательным материалом для организма человека, некоторые ПД являются БАВ [35, 315]. Однако, как любое химическое соединение, введенное в продукты питания, они могут быть токсичными, поэтому проблеме безопасности ПД всегда уделяется особое внимание [35, 315]. Применение ПД, как всяких чужеродных, большей частью несъедобных в чистом виде, ингредиентов пищевых продуктов, требует строгой регламентации и специального контроля [315]. Любая потенциальная опасность, создаваемая для человека ПД, зависит не только от присущей ей токсичности, но и от количества потребляемой добавки [25].

Необходимо также учитывать комбинированное действие нескольких вводимых веществ, при их одновременном и последовательном поступлении в организм, а также их взаимодействие с макро-и микронутриентами пищевых продуктов. Это важно, поскольку человек в течение всей жизни может получать вместе с пищей целый комплекс чужеродных веществ либо в виде контаминантов – загрязнителей, либо в виде добавок к пищевым продуктам [315].

Комбинированный эффект совместного действия поступающих с пищей веществ является результатом физических или химических взаимодействий, индукции или ингибирования ферментных систем, протекания других биологических процессов. Действие одного вещества может быть усилено или ослаблено влиянием других веществ [315].

В связи с этим различают два основных эффекта [315]:

- антагонизм – эффект воздействия двух или нескольких веществ, при котором одно вещество ослабляет действие другого;

- синергизм – эффект воздействия, превышающий сумму эффектов воздействия каждого фактора в отдельности.

7.1.1. Пищевые добавки, используемые в производстве водок

В соответствии с основными функциональными классами (рисунок 7.1) для производства водок и водок особых к ПД по строгому определению относятся только некоторые из перечисленных групп вносимых веществ (рисунок 7.2).

Однако на практике все из перечисленных специально вносимых веществ, кроме загустителей, антиокислителей, регуляторов кислотности, относят к группе добавок, улучшающих цвет, аромат и вкус пищевых продуктов.

При оценке пищевых продуктов потребитель особое внимание уделяет их вкусу и аромату. Большую роль тут играют традиции, привычки, ощущение гармонии, которое возникает в организме человека при употреблении пищевых продуктов с определенным приятным вкусом и ароматом. Неприятный, нетипичный вкус часто и справедливо связывают с низким качеством продукта [315].

Для производства водок и водок особых используются ПД, улучшающие цвет, аромат и вкус продукта, которые можно разделить на следующие группы:

- ароматизаторы – ароматизаторы натуральные и идентичные натуральным, ароматные спирты, эфирные масла, [361]; экстракты, настои ароматических и лекарственных растений [38, 361]; экстракты, настои злаков, солодов [361];
- усилители вкуса и аромата, бонификаторы (улучшители вкуса) [361];
- интенсивные подсластители [38, 103, 246, 391];
- сахарозаменители (сахарозаменители, моно- и дисахариды, многоатомные спирты и др.) [361];
- подкислители, органические кислоты [38, 44, 361];
- соленые вещества.

Пищевые ароматизаторы – смесь вкусоароматических веществ или индивидуальное вкусоароматическое вещество, вводимые в пищевые продукты как ПД, с целью улучшения их органолептических свойств [315]. В сочетании с другими веществами, входящими в состав пищевых систем, они придают готовому продукту специфический, характерный (привычный или приятный) аромат [315], а также могут оказывать стимулирующее,

успокаивающее действие и другие эффекты, придавая новый аспект качества пищевым продуктам [145].

Для придания водкам особым характерного вкуса и аромата используют эфирные масла, ароматные спирты, приготовленные из эфирных масел, настоев или натурального растительного сырья, ароматизаторы натуральные или идентичные натуральным [103, 361].

Ароматизаторы разделяют на три основных вида [145, 315]:

- натуральные ароматизаторы, включающие только натуральные компоненты, т.е. химические соединения или их смеси, выделенные из натурального сырья с применением физических или биотехнологических методов [315]. Их основными недостатками являются [145]: слабый аромат; высокая себестоимость; нежелательный привкус; большое количество отходов при выделении; затрудненное получение однородных продуктов; очень ограниченное количество продукта [29];

- натуральные идентифицированные (идентичные натуральным), получаемые синтезом или выделением из натурального ароматического сырья в процессе химических реакций [145]. Содержат в своем составе минимум один компонент, идентичный натуральному, но полученный искусственным (синтетическим) путем, и могут содержать также натуральные компоненты [315]. Основные характеристики [145]: стойкие ароматические характеристики; меньшая стоимость; возможно использование в сухом виде; высокая теплостойкость; отсутствие отходов;

- искусственные (синтетические) ароматизаторы содержат как минимум один искусственный компонент, т.е. соединение, не идентифицированное до настоящего времени в сырье растительного или животного происхождения, полученное синтетическим путем [315]. Основные характеристики [145]: сильно выраженный вкус и аромат; стабильность при хранении; меньшая стоимость; применение маленьких доз; более рентабельное производство. С другой стороны, использование химического синтеза является дорогим производством, которое требует высоких температур и давления, обладает экологической агрессивностью. Использование синтетических ароматизаторов в последнее время подвергается общественной критике[29].

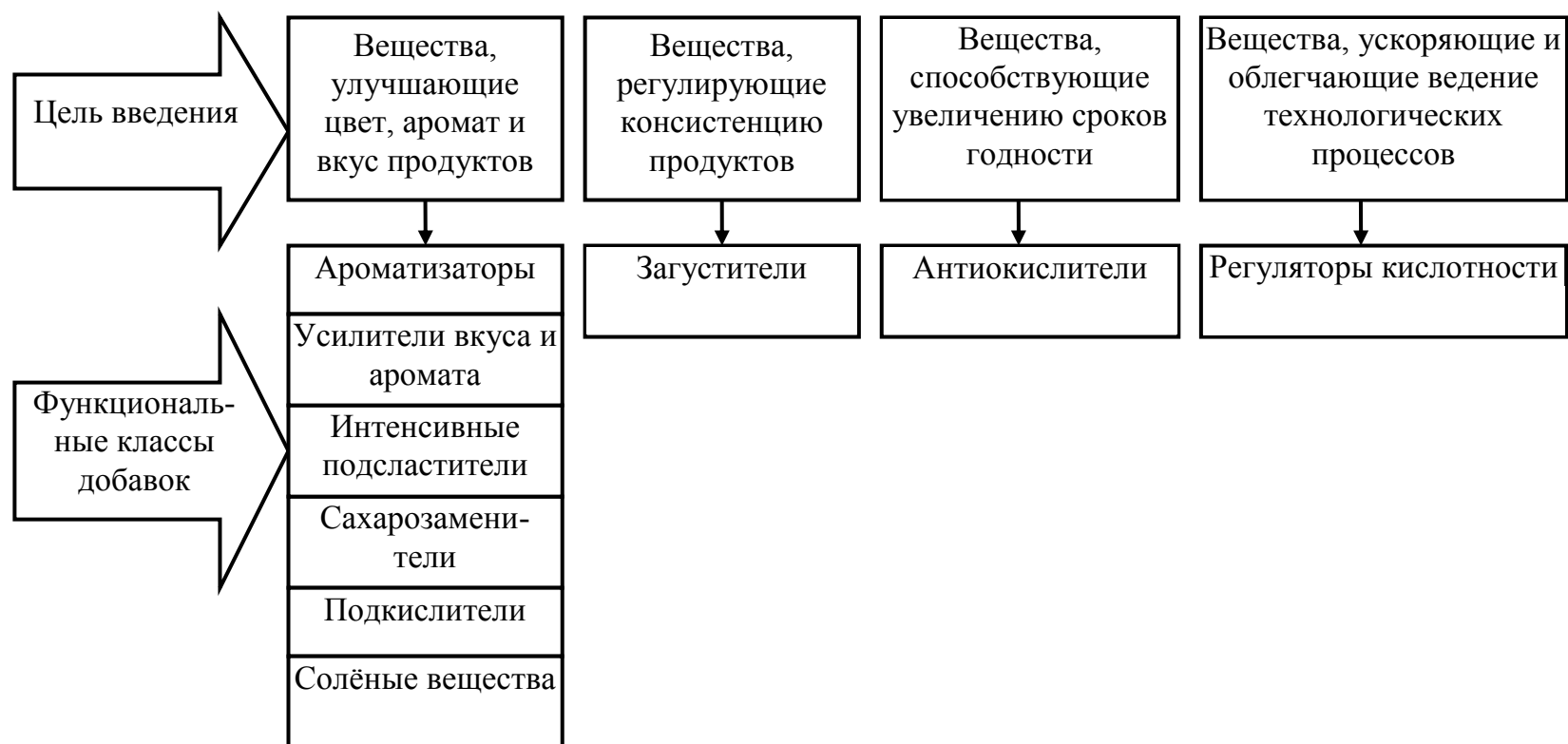


Рисунок 7.2 - Технологические функции ПД, применяемых для производства водок и водок особых

Качество ароматизаторов не всегда отвечает необходимым требованиям по органолептическим и физико-химическим показателям [103, 361], так как они могут искажать результаты хроматографических анализов в сторону завышения концентрации примесей [361] и требуют применения более сложной и дорогостоящей аналитической техники и методов анализа.

Эфирные масла – пахучие, жидкие, многокомпонентные смеси с преобладанием часто одного или нескольких компонентов летучих органических веществ, вырабатываемые растениями и обуславливающие их запах [315]. В состав эфирных масел входят [35, 315]: терпеновые и другие углеводороды, спирты, фенолы, альдегиды, сложные эфиры, кетоны, органические кислоты, лактоны, эфиры, окиси и перекиси. Содержание отдельных компонентов меняется в широких пределах и зависит от места произрастания растительного сырья, климатических особенностей года, стадии вегетации и сроков уборки, особенностей послеуборочной обработки, длительности и условий хранения, технологии выделения и переработки [315].

Эфирные масла извлекаются на 70-75 % от его содержания в сырье. Еще 5-10 % эфирного масла от содержания его в сырье переходит в головной и хвостовой погоны дистилляции [14].

Водки особые ароматизируют эфирными маслами цитрусовых, имбиря, гвоздики, перца, черной смородины [401], а также, согласно нашим исследованиям, рецептур, - розы и мяты в количестве от 0,1 до 0,4 дм³ на купаж 1000 дал готового продукта. Эфирные масла вносят в ВСС в форме раствора/дисперсии в спирте или ВСС [401].

В эфирных маслах (мятном, гераниевом) [400] находится ментол, который в чистом виде представляет собой бесцветные кристаллы с характерным мятным запахом, охлаждающим вкусом и охлаждающим действием при нанесении на кожу [400]. Наши исследования действующих рецептур водок и водок особых показывают [238], что ментол добавляют в купаж до 10 мг/дм³.

Некоторые эфирные масла могут являться опасными ядами, например эфирное масло полыни [35].

Ароматный спирт – водно-спиртовый отгон крепостью 75-80 % об., с примесью ароматических веществ, получаемый перегонкой водно-спиртовой жидкости с эфиромасличным или плодово-ягодным сырьем. Ароматные спирты обладают тонким ароматом натурального происхождения, что значительно повышает дегустационные оценки

напитков, куда они входят, по сравнению с напитками на основе спиртованных соков, морсов, настоев [107].

В последние годы потребность в ароматных спиртах возрастает в связи с увеличением ассортимента особых водок, в купажи которых вносят этот полуфабрикат [14, 15, 107]. Отечественные производители ликеро-водочной продукции отдают предпочтение ароматным спиртам, а не ароматизаторам, идентичным натуральным или синтетическим, импортируемым в значительном количестве для использования в пищевой промышленности [14, 107].

Выход ароматного спирта в среднем составляет 50-70 % от загруженной ВСС [14].

Согласно нашим исследованиям [238], для производства водок особых используют следующие ароматные спирты: тмина, кориандра, лавра, липы, мака, перечной мяты, шиповника, можжевельника, березовых почек; веток вишни, яблони, черной смородины; солода ячменного, ржанных сухарей; эфирного масла лимона, мандарина, можжевельника – от 0,3 до 20 мг/дм³.

В настоящее время при выработке ЛВП широко используют натуральные растительные экстракты [59] из травянистых растений, дикорастущих плодов и ягод, которые обладают не только приятным вкусом и ароматом [59, 361], но и являются богатым источником витаминов, минеральных веществ, каротиноидов, фенольных соединений, ферментов, многие из которых являются БАВ и антиоксидантами [59]. Благодаря наличию перечисленных групп соединений происходит предохранение организма от негативных воздействий алкоголя [150, 397], улучшается пищеварение, сердечно-сосудистая деятельность, нервно-эмоциональное состояние человека [59].

В большинстве своем, используются экстракты и настои растительного происхождения [361]: расторопши [103, 361]; створок фасоли; свежих яблок; листьев брусники; корней женьшеня [103, 361]; корней солодки; корней аралии; корней элеутерококка; травы мать-и-мачехи, «золотого корня» [103] и др.

Экстракт расторопши обладает противовоспалительным, иммуностимулирующим действием, противорадиационным, защитными и гепатопротекторными свойствами. Кроме того, он восстанавливает работоспособность организма, снимает усталость, мобилизует резервные возможности организма, защищает его от токсического действия химических веществ [21], снижает

отрицательное воздействие СЭР и его примесей при поражении печени алкоголем и другими токсическими веществами, то есть предотвращает алкогольную интоксикацию [21, 38, 44, 103, 361, 397]. Действующим началом экстракта расторопши является смесь флаволигганов [21].

Экстракты женьшеня и левзеи, повышающие выносливость, сопротивляемость и работоспособность, ослабляют негативное воздействие алкоголя на мужскую потенцию [361].

Экстракт морской водоросли – ламинарии, главным компонентом которого является альгиновая кислота, оказывает отчетливое антитоксическое действие при полном отсутствии вредного или нежелательного действия, способствует улучшению вкуса и аромата водки [361].

Экстракт люцерны посевной характеризуется высоким антитоксическим и гепатопротекторным действием. Отмечено также снижение вероятности алкогольной зависимости при употреблении напитков [103, 397].

На основании наших исследований [238], для производства водок и водок особых используются экстракты женьшеня, корня имбиря – от 0,1 до 20 мг/дм³, а также настои акации, липы, хмеля, женьшеня, кедровых орехов – от 2 до 14 мг/дм³.

Применение настоев и экстрактов злаковых культур и продуктов их переработки придают отличные органолептические характеристики продуктам, в которые вносятся данные экстракты [361]. В литературе описаны следующие виды сырья для приготовления экстрактов и настоев [361]: овёс (хлопья, крупа); пшеница (бездрожжевые хлебцы, отруби, проросшие зерна); ячменный солод; бездрожжевые гречневые хлебцы; кукуруза; рожь.

Согласно нашим исследованиям [238], в производстве водок и водок особых используются настои ржи, пшеницы, ячменного солода, пшеничных хлебцов – от 2 до 14 мг/дм³.

Бонификаторы [361], усилители, усилители (модификаторы) вкуса и аромата усиливают (модифицируют) восприятие вкуса и аромата путём стимулирования окончаний вкусовых нервов, хотя сами усилители могут не иметь ни собственного запаха, ни вкуса [400]. Они позволяют усилить, восстановить и стабилизировать вкус и аромат или его отдельные составляющие, утрачиваемые при переработке и хранении пищевого продукта [400], а также смягчить отдельные нежелательные составляющие вкуса и аромата [400]. В

производстве водок применяются для округления вкуса, а также смягчения и нейтрализации «жгучести» спирта [361].

Для смягчения вкуса и аромата водок и водок особых используют аминокислоты глицина (E640) и лизина (E642) [401], а также пропиленгликоль (E1520), фруктозу, глюкозу, карбонат натрия (E500), ацетат натрия (E262) и другие добавки от 3 до 2200 мг/дм³ [144, 248, 401]. Заметно смягчают вкус водки (особенно низкого качества) глутамат натрия (E621) индивидуально или в смеси с инозинатом натрия (E631) и гуанилатом натрия (E627) в дозировке 200-500 г на 1000 дал [401].

Хорошо зарекомендовал себя специальный натуральный комплексный модификатор вкуса «лепестки роз». В дозировке всего 2-12 г на 1000 дал водки он существенно смягчает и гармонизирует вкус и аромат напитка, позволяя повышать класс водки [401].

Уже несколько десятилетий назад вместо свекловичного и тростникового сахаров в напитках и пищевых продуктах производители стали широко использовать другие подсластители. Прежде всего это связано с увеличением спроса на низкокалорийные продукты питания и с их более низкой стоимостью [146].

К подслащивающим веществам, заменяющим сахар, предъявляются следующие требования: они должны обладать высокой степенью сладости, иметь приятный чисто сладкий вкус без привкусов, быть по возможности низкокалорийными и недорогими в производстве и переработке, обладать термостабильностью, быть водорастворимыми и не проявлять токсического действия [146].

Существуют различные классификации подслащивающих веществ (подсластителей): по происхождению (натуральные и искусственные), калорийности (высококалорийные, низкокалорийные, практически некалорийные), степени сладости (подсластители с высоким и низким сахарным эквивалентом), химическому составу и т.д. Одна из возможных классификаций приведена на рисунке 7.3 [315].

Моно- и дисахариды – сахара, хорошо растворимые в воде, быстро усваиваемые организмом, имеющие сладкий вкус и разную степень сладости. Для оценки этого свойства сахаров (таблица 7.1) их сопоставляют с сахарозой, сладость которой принята за 100 % [27].

Сахарозаменители – синтетические и природные вещества, которые с химической точки зрения они не являются сахарами, и сахарами [361].

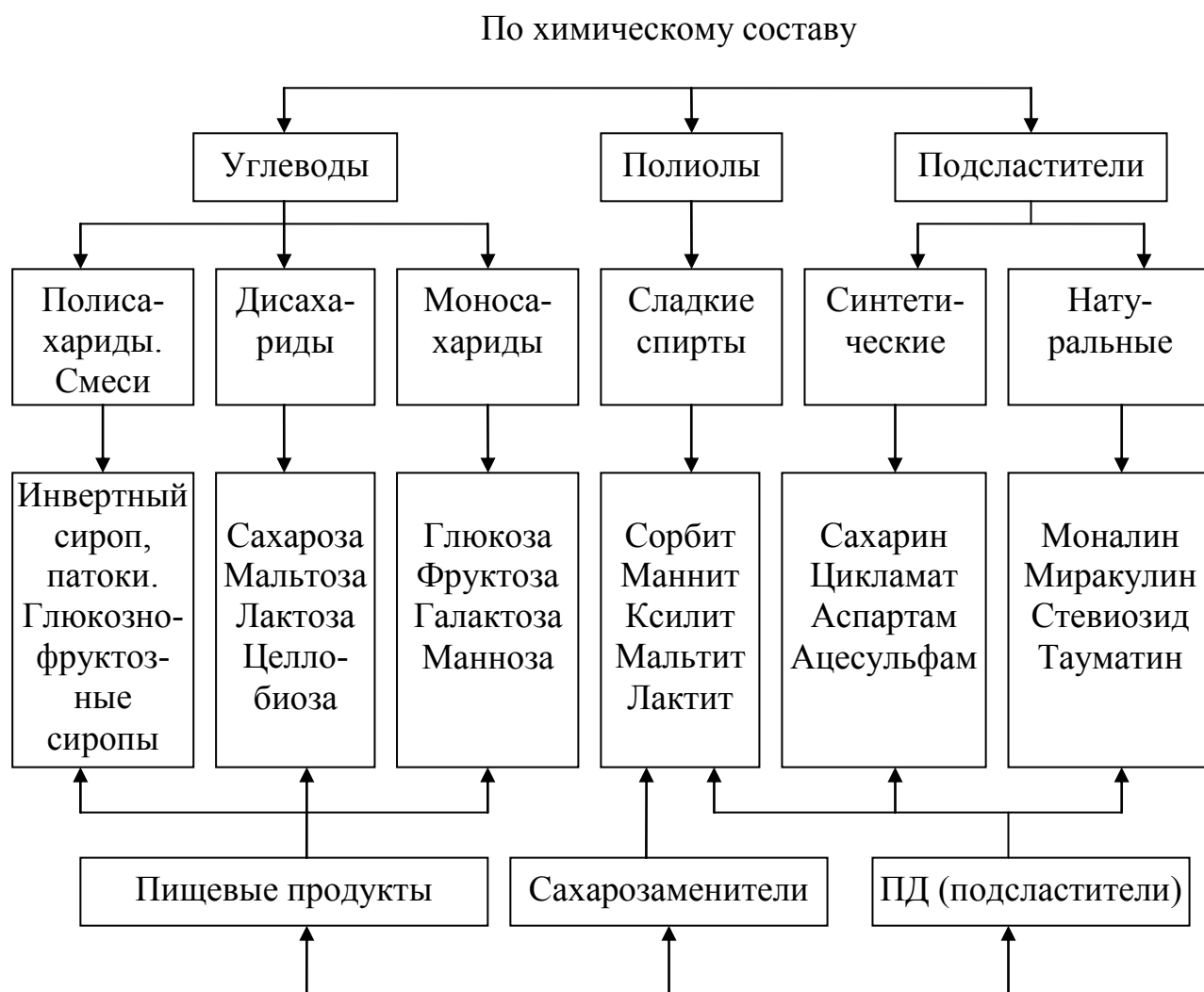


Рисунок 7.3 - Классификация сладких веществ [174, 315]

Таблица 7.1 – Сладость сахарозаменителей [27]

Наименование	%	Наименование	%
Сахароза	100	Сорбит	48
Фруктоза	170	Ксилит	98
Глюкоза	68	Сахарин	50 000
Галактоза	35-70	Цикламат	50 000
Мальтоза	32,5	Аспартам	18 000
Лактоза	15-30		

Подсластители углеводной природы [27, 38, 174, 361]:

- моносахариды (глюкоза, фруктоза, галактоза, манноза [174];
- дисахариды (сахароза, мальтоза, лактоза, целлобиоза [174];
- полисахариды.

Подсластители углеводной природы улучшают

органолептические свойства продукта и обладают выраженными смягчающими свойствами [38].

Глюкоза (виноградный сахар, декстроза) в свободном виде содержится в ягодах и фруктах (особенно богат ею виноград – до 8 %), в пчелином меде – до 36 %. Из молекул глюкозы построены крахмал, гликоген, мальтоза. Глюкоза является составной частью сахарозы, лактозы. В процессе метаболизма роль глюкозы определяется тем, что она является единственной формой, в которой углеводы циркулируют в крови и используется в качестве энергетического материала [27, 174]. При производстве водок и водок особых глюкозу добавляют в купаж от 70 до 200 мг/дм³.

Фруктоза (плодовый сахар, левулёза) в свободном состоянии содержится в меде (до 37 %), плодах (особенно богат ею виноград – 7,7 %). Фруктоза в 1,7 раза слаще сахарозы, что позволяет уменьшить ее количество при замене сахара в среднем на 35 % [27]. Усвоение фруктозы организмом не требует участия инсулина [27, 174]. Указанные свойства позволяют использовать фруктозу в качестве заменителя сахара в питании больных ожирением и сахарным диабетом [27, 174] и в организме превращается в триглицериды [174]. Оказывает более благоприятное действие на обмен веществ при использовании в водочном производстве [361]. При производстве водок и водок особых, согласно нашим исследованиям рецептур, фруктозу добавляют в купаж от 30 до 200 мг/дм³.

Галактоза содержится в молочном сахаре. Часть галактозы в печени превращается в глюкозу [174].

Манноза в свободном виде входит в состав цитрусовых растений [174].

Сахароза (свекловичный, тростниковый сахар) содержится в значительных количествах в сахарной свекле. В ягодах, винограде, пчелином меде сахароза практически отсутствует [27]. Сахароза в кишечнике расщепляется на глюкозу и фруктозу [174]. Основным источником сахарозы в питании является сахар [27]. Его применяют в виде сахара-песка, сахара-рафинада, жидкого сахара, инвертного жидкого сахара, белого инвертного сиропа, глюкозо-фруктозного сиропа [393, 460, 516]. Роль сахара в питании человека служит предметом дискуссий. Некоторые авторы считают, что сахар не обладает биологической ценностью и имеет лишь энергетическое значение («источник пустых калорий»), отдельные авторы, подчеркивая огромную опасность сахара, рекомендуют максимально

ограничить его в питании либо вообще заменить его подслащающими средствами [27].

Для производства водки с целью смягчения вкуса и аромата традиционно используют сахар – от 3 до 2200 мг/дм³ [401]. Наши исследования действующих рецептур водок и водок особых показывают, что сахар добавляют в купажи в виде сиропа от 300 до 2000 мг/дм³. Изготовленные с сахаром напитки обладают большей полнотой вкуса («телом») [401]. В то же время излишние количества сахара могут придавать чистой водке «тяжелый» вкус.

Мальтоза (солодовый сахар) накапливается в зернах ячменя, овса, кукурузы при их прорастании [27]. Мальтоза образуется в желудочно-кишечном тракте в результате расщепления крахмала и гликогена под влиянием фермента амилазы, выделяемого поджелудочной железой [174]. В отличие от других сахаров мальтоза почти не подвергается брожению в кишечнике, а потому не вызывает метеоризма (вздутия). Мальтоза оказывает благоприятное действие при питании больных с заболеваниями органов пищеварения и печени [27].

Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке [27, 219] и продуктах переработки молочной отрасли (молочная сыворотка, фильтраты, молочный сахар и др.) [219], из всех сахаров она наименее сладкая. Лактоза под влиянием фермента лактазы расщепляется на глюкозу и галактозу [174].

Специально для ЛВП разработаны ПД из лактозы, которые не только смягчают вкус водок [103, 219, 246, 391, 397], придавая им сладость [103, 219, 397], но и обладают полезными физиологическими [361], лечебно-профилактическими свойствами [105], способствуя улучшению работы желудочно-кишечного тракта (нормализация микрофлоры желудка и снижение образования токсичных соединений в кишечнике) [105], гепатопротекторными свойствами [103, 219, 397] (оказывают защитное действие на печень [103, 105, 246, 391]), так как минимизируют содержание ацетальдегида, действующего на организм как токсин [21] и снижают остроту похмельного синдрома [103, 219, 397].

Лактулоза относится к дисахаридам, молекула которой состоит из остатков молекулы галактозы и фруктозы [44, 219, 361], соединенных глюкозидной связью [44]. Представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, не имеющее запаха [219], обладающее сладким вкусом [219] – в 1,5 раза слаще

лактозы [361]. Выпускается в виде сиропов, порошков и в кристаллической форме [219].

Потребительские свойства определяются способностью лактулозы не расщепляться в верхних отделах желудочно-кишечного тракта из-за отсутствия в нем специфических ферментов [44]. При исследовании физиологического действия лактулозы было выявлено ее влияние на нормализацию функций желудочно-кишечного тракта и печени [44, 219], активизацию иммунной системы [219]. Поступая в толстый кишечник, активизирует рост бифидо- [44] и лактобактерий [44, 219], которые подавляют развитие гнилостных и патогенных бактерий, сокращая проникновение в кровь продуктов их жизнедеятельности – токсинов [27, 44, 219]. Абсорбируя на себе вредные легколетучие фракции, содержащиеся в этиловом спирте, лактулоза транзитом выводит их из организма [44].

Внесение ПД на основе лактулозы в алкогольные напитки способствует поддержанию в организме концентрации полезных микроэлементов на нормальном уровне, снижению содержания молибдена, алюминия, свинца и кадмия [219]. Молибден входит в состав ксантиоксидазы – фермента, участвующего в активации перекисного окисления липидов. Следовательно, снижение содержания молибдена можно оценивать как проявление антиоксидантного эффекта лактулозы [219]. Токсические микроэлементы – алюминий, свинец и кадмий адсорбируются углеводными компонентами ПД на основе лактулозы и выводятся вместе с ними из организма [219].

Полисахариды включают гликоген, крахмал, инсулин, клетчатку, гемицеллюлозу, пектиновые вещества и другие [174].

Гликоген образует в тканях и клетках организма депо углеводов, которые находятся там до востребования. Больше всего гликогена в печени и скелетных мышцах. При дефиците углеводов в пище эти углеводы расходуются. При постоянном поступлении углеводов в организм в увеличенных количествах наступает ожирение [174].

Подсластители неуглеводной природы: глицерин, утин, ксилит, сорбит [38, 361], улучшают органолептику продукта, обладая выраженными смягчающими свойствами [38]. К ним можно отнести и синтетический подсластитель – сунет (ацесульфам калия, Е 950), который слаще сахарозы в 200 раз [361].

Некоторые из интенсивных подсластителей используются с целью придания продукту диабетических свойств, однако

целесообразность их применения в производстве водок неоднозначна, так как водка продукт изначально не диабетический [38]. Кроме того, некоторые из них с ВСС являются нестабильными и могут применяться только в сочетании друг с другом, проявляя эффект синергизма [38]. Напитки с подсластителями чаще всего имеют водянистый вкус [401]. В водочном производстве эти подсластители широкого распространения не получили [38].

По данным [29], разработаны новые сахарозаменители и подсластители:

- сукралоза – высококачественный термостабильный подсластитель, который по сравнению с аспартамом имеет меньше побочных эффектов;

- ангидрофруктоза – сахар без калорий, который встречается в съедобных грибах и морских водорослях, имеет антибактериальный эффект по влиянию на грамположительные бактерии, антиокислитель, может увеличивать срок годности продуктам;

- эритритол – низкокалорийный полиольный подсластитель, получаемый путем ферментации углеводородных источников. В числе главных достоинств эритритола – низкий гликемический индекс, высокое содержание натуральных полиспиртов, идеальная сочетаемость с другими подсластителями и др.;

- S6973 – низкокалорийный подсластитель, является подлинным усилителем вкуса, который может привести к снижению необходимости в сахаре для производства напитков более чем вдвое.

Органические кислоты (в свободном виде или в виде солей) содержатся почти во всех продуктах. В продуктах растительного происхождения чаще всего встречаются яблочная, лимонная, винная, молочная и щавелевая кислоты, в продуктах животного происхождения – молочная и фосфорная. Кислоты придают продуктам специфический вкус и тем самым способствуют их лучшему усвоению, играют определенную роль в сохранении кислотно-основного равновесия организма [27].

Кислоты, разрешенные для использования в пищевой промышленности, как правило, безвредны для организма, в связи с чем их применение не лимитируется в гигиеническом отношении, а регламентируется технологическими инструкциями на конкретные пищевые продукты. Исключение составляет фумаровая кислота, обладающая токсичностью [315].

Применяются в качестве подкислителей [355, 401], регуляторов

кислотности, а так же для корректировки щелочности водки [38, 315]. В производстве водок и ЛВИ применяют лимонную, уксусную, яблочную, винную [38, 361], молочную [38], фумаровую и янтарную кислоты [361].

Кроме кислого вкуса, кислоты могут иметь собственный вкус (например, лимонная), а могут обладать чистым кислым вкусом (например, фосфорная), и поэтому вкус растворов разных кислот с одинаковым рН воспринимается по-разному [401]. Интенсивность и продолжительность ощущения кислого вкуса существенно меняется от кислоты к кислоте [500].

Воздействие кислот на вкус напитков можно регулировать с помощью буферных солей (цитратов, лактатов, тартратов), которые при добавлении в напиток в определенном количестве смягчают резкость кислого вкуса, не давая проявиться ей в полную силу [355].

Уксусная кислота (E260) – наиболее популярный подкислитель напитков благодаря своей дешевизне, доступности и интенсивному кислому вкусу [401], выпускается в виде эссенции, содержащей 70-80 % собственно кислоты. В производстве водок и водок особых используют кислоту уксусную лесохимическую по ГОСТ 6968, получаемую из продуктов пиролиза древесины путем уксуснокислого брожения [315]. Соли этой кислоты называются ацетатами. Интерес представляют новые на рынке виды уксуса – яблочный, виноградный – получаемые непосредственным сбраживанием углеводсодержащего растительного сырья. Такой уксус ассоциируется у потребителей с использованием более натуральных и безопасных ингредиентов, и имеет более высокую себестоимость. Для пищевых целей разрешены ацетаты калия (E261), натрия (E262), кальция (E263) и аммония (E264) [315].

Молочная кислота (E270) – выпускается в двух формах, отличающихся концентрацией: 40%-ного раствора и концентрата, содержащего не менее 70 % кислоты. Получают молочнокислым брожением сахаров. Ее соли называются лактатами. Для использования в пищевых продуктах разрешены лактаты натрия (E325), калия (E326), кальция (E327), аммония (E328) и магния (E329) [315].

Лимонная кислота (E330) – продукт лимоннокислого брожения сахаров [315]. Обладает наиболее мягким вкусом по сравнению с другими пищевыми кислотами и не оказывает раздражающего действия на слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта [315].

Может использоваться в качестве регулятора кислотности, подкислителя, стабилизатора окраски, синергиста антиоксидантов, катализатором гидролиза и инверсии [400]. Соли лимонной кислоты – цитраты. Регуляторами pH пищевых систем являются цитраты натрия (E331), калия (E332), кальция (E333), магния (E345) и аммония (E380) [315, 401]. Наши исследования действующих рецептур водок и водок особых показывают, что цитрат натрия добавляют в купаж до 10 мг/дм³.

Яблочная кислота (E296) характеризуется сильным кислым вкусом с легким оттенком вкуса незрелых плодов, который хорошо гармонирует с растительными ароматами [401], обладает менее кислым вкусом, чем лимонная и винная [315]. Соли яблочной кислоты называются малатами. ПД являются малаты аммония (E349), натрия (E350), калия (E351) и кальция (E352) [315, 401]. Яблочная кислота обладает химическими свойствами оксикислот [315].

Винная кислота (E334) является продуктом переработки отходов виноделия (винных дрожжей и винного камня). Не оказывает какого-либо существенного раздражающего действия на слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта и не подвергается обменным превращениям в организме человека. Основная часть (около 80 %) разрушается в кишечнике под действием бактерий. Соли винной кислоты называются тартратами [315].

Янтарная кислота (E363) представляет собой побочный продукт производства адипиновой кислоты, также может быть получена из отходов янтаря [315]. Обладает химическими свойствами, характерными для дикарбоновых кислот, и образует соли, которые получили название «сукцинаты» [219, 315, 401]. Янтарная кислота, а также ее соли (натрия, калия и кальция) могут использоваться для регулирования pH пищевых систем [315, 401]. Является важным биологически активным компонентом [103, 397, 401], который обладает алкопротекторным действием [67, 103, 211, 219, 361] (содержание ацетальдегида в крови уменьшается в 1,5 – 3 раза [219]), адсорбирует на себе вредные легколетучие фракции, содержащиеся в СЭР, транзитом выводя их из организма [38, 44]. Считается, что янтарная кислота способствует снижению токсического действия этанола [67, 126, 219, 515] и облегчает похмельное состояние человека [103, 361, 401]. Обладает антистрессовым действием [401], актопротекторными, антигипоксичными, антиоксидантными [126, 211] и нейротропными свойствами [211]. Янтарная кислота и ее соли

не ухудшают органолептических показателей алкогольных напитков [219].

Янтарная кислота и ее соли проявляют выраженную мембраностабилизирующую активность [126], улучшают процессы энергетического обмена в клетках головного мозга, миокарде, печени и почках. Ускоряют процессы восстановления после изнурительных физических и эмоциональных нагрузок, травм, интоксикаций, нарушений мозгового и периферического кровообращения [67]. Снимают усталость, корректирует проявления атеросклероза, снижает риск возникновения сердечно-сосудистых и онкологических заболеваний.

Кислота винная, лимонная, янтарная вносятся в купажи для приготовления водок и водок особых в количествах – от 10 до 33 мг/дм³.

Адипиновая кислота (E355) производится в промышленности главным образом двухстадийным окислением циклогексана. Обладает всеми химическими свойствами, характерными для карбоновых кислот, в частности образует соли, большинство из которых растворимо в воде. Соли адипиновой кислоты получили название «адипаты». В качестве регуляторов кислотности используются адипаты натрия (E356), калия (E357) и аммония (E359) [315].

Фумаровая кислота (E297) содержится во многих растениях и грибах, образуется при брожении углеводов. Соли называются фумаратами. В пищевой промышленности фумаровую кислоту используют в качестве заменителя лимонной и винной кислот. Обладает токсичностью, в связи с чем суточное потребление с продуктами питания лимитировано уровнем 6 мг/кг массы тела человека [315].

Фосфорная кислота (E338) содержится в пищевом сырье и продуктах в свободном виде и в виде натриевых, калиевых и кальциевых солей (фосфатов). Высокими концентрациями фосфатов отличаются молоко и некоторые молочные продукты (сыры), мясные и рыбные продукты, некоторые злаки и орехи [315].

Глюконо-δ-лактон (E575) представляет собой продукт ферментативного окисления β, D-глюкозы, катализируемого в аэробных условиях ферментом глюкозооксидазой. В водных растворах гидролизует с образованием глюконовой кислоты, содержание которой зависит от температуры, концентрации и pH раствора, что

создает возможность регулирования pH системы [315].

Помимо перечисленных добавок для регулирования pH пищевых систем могут использоваться соляная кислота (E507), серная кислота (E513) и ее соли – сульфаты натрия (E514) и калия (E515), а также муравьиная кислота (E236), применяемая обычно в качестве консерванта. Применение этих добавок регламентируется в рамках технологических инструкций на конкретные пищевые продукты [315].

Для производства ЛВП органические кислоты могут применяться совместно с двууглекислым натрием для образования смягчающего вкуса [38].

Натрий двууглекислый (гидрокарбонат натрия, бикарбонат натрия, сода питьевая (пищевая), натрий кислый углекислый) может использоваться в качестве регулятора кислотности, разрыхлителя, добавки, препятствующей слёживанию и комкованию, стабилизатора, средства для снятия кожицы (с плодов) [400]. В виде 10%-го раствора применяется для нейтрализации кислоты (катализатора инверсии сахарозы) после завершения процесса получения инвертного сиропа [400]. Наши исследования действующих рецептур водок и водок особых показывают, что натрий двууглекислый добавляют в купаж от 5 до 50 мг/дм³.

Хлорид натрия (поваренная соль). ПД, улучшающая вкусовые свойства пищевых продуктов. Консервант. Находит широкое применение во многих отраслях пищевой промышленности. Играет важную роль в поддержании водно-солевого обмена в организме. Потребность организма человека в хлориде натрия составляет 10-15 г в сутки, из них до 5 г организм человека получает с пищевыми продуктами, 5-10 г добавляет в пищу [315]. Наши исследования действующих рецептур водок и водок особых показывают, что поваренную соль добавляют в купаж до 15 мг/дм³.

Глицерин (E422) [35, 400, 401] – относится к группе многоатомных спиртов [35], представляет собой прозрачную бесцветную гигроскопичную сиропоподобную жидкость со сладким вкусом и слабым характерным запахом [400]. Выполняет следующие технологические функции: влагоудерживающий агент, загуститель [35, 315, 400], растворитель, плёнокообразователь, разделитель, средство для капсулирования [400].

В производстве ликёров и водок, по одним данным [400] глицерин применяют для загущения продукта, увеличивая его

вязкость, «тело», которое положительно влияет на вкусовое восприятие (так называемый эффект «mouth feel») [400]. По другим источникам [401], следовые количества глицерина (3-2200 мг/дм³) добавляют в некоторые водки для «умягчения» [401]. Наши исследования действующих рецептур водок и водок особых показывают, что глицерин добавляют в купажи от 5 до 50 мг/дм³.

К пищевым антиокислителям (антиоксидантам) относятся вещества – замедляющие окисление в первую очередь ненасыщенных жирных кислот входящих в состав липидов [315].

Этот класс ПД включает три подкласса с учетом их функций: антиокислители; синергисты антиокислителей; комплексообразователи [315].

Антиоксидантная активность проявляется в способности соединений нейтрализовать активность свободных радикалов [21]. Свободные радикалы – продукты окислительных процессов в организме, происходящих под воздействием окружающей среды (ионизация, дым, загрязнение окружающей среды, наличие токсинов в пищевых продуктах) [21].

Количество химически активных радикалов в организме контролируется ключевыми ферментами антиоксидантного ряда: супероксидредуктазой, супероксиддисмутазой, пероксидазой, каталазой и глутатионпероксидазой. Этот ряд ферментов формирует достаточный уровень антиоксидантной защиты организма от свободных радикалов [515].

К основным внутриклеточным химическим повреждающим агентам следует в первую очередь отнести свободные радикалы, например, кислорода, образование которых приводит к нарушению функционирования клеточных структур, включая биологические мембраны. Реагируя с ненасыщенными жирными кислотами клеточных мембран, радикалы инициируют цепную реакцию их перекисного окисления. Реакции перекисного окисления липидов (ПОЛ) служат показателями устойчивости стационарного обмена веществ в организме. Они обычно протекают на низком стационарном уровне и интенсивность реакций ПОЛ значительно возрастает при воздействии на организм неблагоприятных факторов любой природы, тем самым влияя на его адаптивные резервы и на возможность развития патологии [515].

Антиоксиданты – природные или идентичные природным соединения, препятствующих окислению активных химических

соединений в клетках организма человека, что снижает риск развития различных заболеваний, в том числе связанных с действием химических, физических, радиационных, бактериологических и других факторов окружающей среды [21].

Использование антиокислителей дает возможность продлить срок хранения пищевого сырья, полупродуктов и готовых продуктов, защищая их от порчи, вызванной окислением кислородом воздуха, например прогоркание масел и жиров или жировых компонентов пищевых продуктов, биологически ценных веществ, некоторых природных красителей [315].

Окисление масел и жиров – сложный процесс, протекающий по радикально-цепному механизму. Начальными продуктами окисления являются разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды. Они получили название первичных продуктов окисления [315].

Аскорбиновая кислота (E300) и ее натриевая, кальциевая и калиевая соли (E301, E302, E303) применяются в качестве антиокислителей и синергистов при производстве различных пищевых продуктов [315]. В ВСС в присутствии растворенного кислорода обладают также прооксидантным действием.

Кверцетин, дигидрокверцетин (производное флавонов) получают из коры дуба и из некоторых растений. Обладают сильными антиокислительными свойствами, которые усиливаются в присутствии лимонной и аскорбиновой кислот [315].

Лимонная кислота (E330) и ее соли – цитраты натрия (E331) (одно-, дву- и трехзамещенные), калия (E332) (дву- и трехзамещенные), кальция (E333) – регуляторы кислотности, стабилизаторы и комплексообразователи [315]. Действие лимонной кислоты и ее солей основано на способности связывать металлы с образованием хелатных соединений [315].

Винная кислота (E334) и ее соли – тартраты (E335, E336, E337). Винная кислота – синергист антиокислителей, комплексообразователь. Тартраты – комплексообразователи [315].

7.2. Биологически активные добавки

БАВ – это природные компоненты пищевых продуктов (отдельные аминокислоты, витамины, фитонциды, флавоноиды, минеральные вещества, органические кислоты, эфирные масла, кофеин, теобромин и др.). БАВ специально вносят в пищевые продукты для улучшения их вкуса, товарного вида, удлинения сроков хранения или

интенсификации производственных процессов (консерванты, красители, антиокислители, сгустители, наполнители и др.) [27].

БАД – это концентраты натуральных или идентичных натуральным БАВ для непосредственного приема и введения в состав пищевых продуктов [103]. БАДы обладают лечебными [103] и профилактическими свойствами [103, 515] (защита организма от интоксикации продуктами метаболизма этилового спирта, минимизация содержания ацетальдегида, действующего на организм как токсин), повышают сопротивляемость организма к болезням, выводят радионуклиды из организма [103], а также осуществляют коррекцию функций систем организма до нормального состояния [515].

Использование этих добавок позволяет расширить ассортимент водок, повысить их качество, а также снизить отрицательное воздействие алкогольных напитков на организм человека [103].

7.2.1. Биологически активные добавки, используемые в производстве водок

Концентрация каждой добавки в водке определяется индивидуально путем приготовления опытных образцов изделия с различной концентрацией добавки, учитывая рекомендованную производителем. Рекомендованная норма может не совпадать с нормой, определенной при дегустации образца изделия, так как для водочного и ЛВИ определяющим является мягкий, сглаженный вкус и аромат. Кроме того, ПД не должна вносить в изделие посторонних примесей [38].

Для производства водок и водок особых применяются следующие БАД:

- минеральные вещества [44, 361];
- витамины [38, 361] и витаминные премиксы [38];
- аминокислоты [515];
- продукты биотехнологии [361];
- комбинированные препараты [361];
- продукты животного происхождения [361];
- ионы серебра [361].

Минеральные вещества играют исключительно важную роль в обменных процессах [27, 515]. Они входят в качестве пластического материала в опорные ткани – кости, хрящи, зубы (кальций, фосфор, магний, фтор), принимают участие в кроветворении (железо, кобальт,

медь, марганец, никель), влияют на водный обмен, определяют осмотическое давление плазмы крови, являются составными частями ряда гормонов, витаминов, ферментов [27]. При изучении микроэлементов человека была высказана концепция, связавшая влияние микроэлементов в организме и эндокринную систему как взаимодействующие и отчасти дублирующие друг друга системы ауторегулирования [515].

В связи с тем, что СЭР нарушает усвоение минеральных веществ и способствует ускоренному выведению их из организма, все более широкое применение получают минеральные комплексы [361, 515]. В первую очередь это относится к микроэлементам [361]. Алкогольная интоксикация приводит к дисбалансу жизненно важных микроэлементов: в организме снижается содержание кобальта [219], магния, цинка [219, 515] и селена [515].

Цинк в оптимальном количестве оказывает положительное влияние на зрение. Кобальт входит в состав инсулина и витамина В₁₂. Магний играет важную роль в углеводном обмене, синтезе белков, большинстве энергетических процессов [219].

Селен, совместно с различными композициями биоконплексов, является одним из мощных эндогенных молекулярных систем, способных эффективно оказывать общеазащитные и цитопротективное действие, при одновременном увеличении антиоксидантной активности [515].

Добавление в алкоголь в качестве алкопротектора в биотических дозах смеси биоконплексов в сочетании с биотрансформируемым селеном не изменяет органолептических свойств слабо и сильно алкогольных напитков, но при этом активируются механизмы адаптационно-присобительных реакций и в организме повышается интенсивность биотрансформации этанола зкзо- и эндогенного происхождения в ацетат [515].

Таким образом, ПД способствуют коррекции уровня основных жизненно важных микроэлементов и снижению содержания токсических веществ в сыворотке крови [219].

Обогащенная добавка «БАД GS», содержащая соли лития, магния, железа, цинка, меди, марганца, никеля, кобальта, фтора, бора, ванадия, молибдена вносятся в виде солей органических кислот – оксимасляной, глюконовой, лимонной, уксусной и других, благотворно влияющих на процессы обмена, оказывают общеукрепляющее действие, оптимизируют метаболизм этилового

спирта и продукта его распада – ацетальдегида, компенсируют возникающий при употреблении алкоголя недостаток микроэлементов, ослабляют синдром «похмелья» [361].

Йодированная соль входит в состав некоторых водок, однако целесообразность её ввода не доказана [361].

Под термином «витамины» понимают группу незаменимых пищевых веществ, отличающихся высокой биологической активностью, имеющих сравнительно простую органическую структуру. Они обычно содержатся в пищевых продуктах в небольших количествах [27].

Витамины и витаминные премиксы способствуют нормализации физиологической активности организма и обладают выраженными индивидуальными свойствами за счет различия входящих в состав витаминов и кислот [38]. Недостаточное поступление витаминов в организм человека является причиной классических авитаминозов, продолжительная недостаточность может привести к летальному исходу, а при избыточном приеме витаминов могут наблюдаться токсические эффекты [25, 174].

Во многих продуктах содержатся антиалиментарные соединения, в частности, антивитамины. К ним относится, например, фермент аскорбатоксидаза, которая часто встречается в тех же продуктах, что и аскорбиновая кислота. При контакте витамина с антивитаминном витамин разрушается. Поэтому полезно знать не только о количестве витамина в том или ином продукте, но и о присутствии в нем антивитамина [174].

Витамины подразделяются на три группы: водорастворимые, жирорастворимые и витаминоподобные вещества [174].

Тиамин (витамин B₁) влияет на обмен веществ. Тяжелыми заболеваниями сопровождается и недостаток этого витамина, и его избыток. Если тиамин в организме не хватает, то ослабевают процессы возбуждения, преобладают процессы торможения, нарушается питательная функция нервной системы [174]. Обладает сосудорасширяющим действием [174]. Содержится тиамин в пивных дрожжах, пшеничных зародышах и отрубях, бобовых, в помидорах, моркови, фасоли, кукурузе, капусте, а также в печени, рыбе, крабах, свинине, телятине [174].

Рибофлавин (витамин B₂) участвует в окислительно-восстановительных процессах, клеточном дыхании, обмене белков, жиров, углеводов, регулирует функцию центральной нервной

системы, печени, стимулирует кроветворение [174]. Витамин В₂ есть в яйцах, молоке и молочных продуктах, в мясе, баранине, свинине, телятине, печени, почках, рыбе, дрожжах, гречневой крупе, грибах. Этим витамином богаты некоторые растительные продукты – бобовые, мука грубого помола, шпинат, зелень репы [174].

Пиридоксин (В₆) участвует в белковом и жировом обмене, стимулирует кислотообразование железами слизистой желудка, антитоксическую функцию печени [174]. Витамин В₆ имеется в пивных и пекарских дрожжах, яичном желтке, рыбе, говядине, курином мясе. В большинстве овощей и фруктов пиридоксина мало, содержится он в бобовых, зародышах злаков, кукурузе, семечках подсолнуха, помидорах, горохе [174].

Цианкобаламин (витамин В₁₂) – участник углеводного и белкового обмена, процессов кроветворения, активизирует нервные клетки. Витамин В₁₂ активно действует в сообществе с витамином В₉ (фолиевая кислота) [174]. Витамином В₁₂ богаты продукты животного происхождения: печень, почки, мясо, молоко, рыба, птица и яйца. Он в значительном количестве синтезируется флорой кишечника [174].

Фолиевая кислота, или фолацин (витамин В₉), играет особую роль в образовании кровяных элементов – эритроцитов, влияет на функциональное состояние печени, стимулирует синтез пуринов и пиримидинов, а также желчеотделение; препятствует атеросклерозу и ожирению печени [174]. Дозы фолацина редко вызывает отрицательные последствия [25]. Фолиевая кислота содержится в моркови, шпинате, белокочанной, цветной и брюссельской капусте, щавеле, салате, петрушке, шпинате, зеленом горошке, бобах, свежих грибах, грейпфрутах, листьях растений, спарже, перловой крупе, сое, апельсиновом соке, а также в дрожжах, печени, почках [174].

При злоупотреблении алкоголем обнаруживается недостаточность фолиевой кислоты и (или) нарушением обмена фолиевой кислоты на уровне образования красных клеток крови [25]. Это связано с уменьшением под действием алкоголя абсорбции в кишечнике данного витамина. Кроме того, печень, разрушенная алкоголем, не может использовать фолиевую кислоту в ходе метаболизма [515].

Пантотеновая кислота (В₃) участвует в белковом, жировом, углеводном и минеральном обмене; нормализует функцию коры надпочечников [174]. Витамин содержится во многих пищевых продуктах и к тому же синтезируется микрофлорой кишечника. Витамином В₃ богаты пшеничные отруби, бобовые, морковь, капуста

цветная, помидоры, а также печень, мясо, почки, дрожжи [174].

Никотиновая кислота, или ниацин (витамин РР) входит в группу витаминов В. Она участвует в окислительно-восстановительных процессах, обмене белков, углеводов, холестерина, железа [174]. Этот витамин расширяет артериолы и капилляры [25, 174], повышает венозное и снижает артериальное давление, усиливает секреторную функцию желудка, нормализует антитоксическую функцию печени, усиливает действие инсулина, внешнесекретную функцию поджелудочной железы [174]. Витамин РР – природный антидепрессант, также необходим для синтеза различных гормонов (кортизона, тироксина, инсулина), включая половые гормоны [515]. Никотиновой кислотой богаты дрожжи, мясо, птица, морская рыба, яичный желток. Ниацин входит в состав многих растений: пшеницы, гречихи, грибов, свеклы, капусты, картофеля, кукурузы, лука, моркови, яблок, помидоров [174]. Активность ниацина особенно проявляется вместе с тиаминем и рибофлавином (витамины В₁ и В₂) [174].

Биотин (витамин Н) входит в состав ферментов, регулирующих обмен аминокислот, жирных кислот, способствует распаду промежуточных продуктов [174]. Витамин синтезируется микрофлорой кишечника и поступает с пищей (пивные дрожжи, яичный желток, печень, свежие овощи) [174].

Алкоголь снижает способность усваивать биотин и поэтому хроническое злоупотребление спиртным может привести к возникновению дефицита данного витамина. Несмотря на то, что потребность организма в биотине небольшая, он признан одним из самых активных витаминов-катализаторов. Биотин требуется организму для обеспечения нормальной работы желудка и кишечника, а также липотропного действия при ожирении печени, которое часто встречается у алкоголиков [515].

Липоевая кислота (витамин N) участвует в регулировании обмена жиров, белков и углеводов, снижает содержание холестерина в крови, улучшает работу печени [174], а также способствует дезинтоксикации печени при токсическом поражении и жировой дистрофии [515]. Липоевая кислота выделена из пищевых и пекарских дрожжей, содержится в тканях печени. Способствует обезвреживанию в организме солей тяжелых металлов и других ядов [174].

Аскорбиновая кислота (витамин С) нормализует обмен белков,

жиров, углеводов, стимулирует образование антител, повышает иммунитет, способствует снижению количества сахара в крови и увеличению запасов гликогенов в печени [174]. Витамин С нормализует содержание холестерина в крови, стимулирует образование красных кровяных телец и в меньшей степени – белых. Служит профилактике рака [174]. Также, витамин С способствует усилению поглощения железа и подавлению поглощения меди [25]. Витамин С богаты многие овощи и фрукты: шиповник, черная смородина, перец сладкий, петрушка, укроп, капуста, щавель, помидоры, лук, шпинат, апельсины, лимоны, клубника и др. [174].

Полифенолы (витамин Р, рутин) действуют только в присутствии витамина С. Рутин нормализует проницаемость капилляров, регенерацию аморфного склеивающего вещества, окислительные процессы в тканях печени и мышц, тканевое дыхание, тормозит развитие алиментарной гиперхолестеринемии, снижает окисление витамина С. Витамин Р способствует переносимости стрессовых ситуаций, повышает функцию щитовидной железы, улучшает заживление тканей при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки [174]. Полифенолы нормализуют химический состав желчи. Рутин богат плоды шиповника, черной смородины, цитрусовые, сладкий перец и другие овощи, фрукты, ягоды [174].

Ретинол (витамин А) обеспечивает нормальную жизнедеятельность клеток кожных покровов, пищеварительного тракта, мочевыводящих путей, эпителия верхних дыхательных путей, конъюнктивы, роговицы и пигментов сетчатки глаза. Способствует росту, влияет на некоторые стороны иммунных реакций организма, предупреждает опухолевые заболевания [174]. Витамин А включает несколько БАВ, существующих в виде различных изомеров (ретинол, ретиналь и ретиноевая кислота). Кроме того, существуют каротиноиды, которые являются провитаминами А, или предшественниками витамина А, так как они легко преобразуются в организме в витамин А (β -каротин) [25]. Каротин много в плодах и овощах желтого цвета: моркови, помидорах, тыкве, абрикосах, цитрусовых [174]. В готовом виде он попадает в организм с продуктами животного происхождения (жирная рыба, желтки яиц, молоко, сливки, сметана, печень рыб). Витамин А и каротин лучше усваиваются в присутствии жиров и белков [174].

Кальциферол (витамин D) в некоторых отношениях уникален в

ряду других витаминов, широко известен как «витамин солнечного света» [25]. Кальциферол нормализует уровень кальция и фосфора в крови, улучшают всасывание в кишечнике и реабсорбцию фосфора в канальцах почек, участвуют в регуляции функций гипофиза, надпочечников, щитовидной и паращитовидной желез. Витамин D увеличивает уровень холестерина в крови и отложение атероматозных масс во внутренней оболочке сосудов. Основным источником витамина D – рыбий жир, молочный жир, яичные желтки [174].

Токоферолы (витамин E) относятся к внутриклеточным антиоксидантам. Витамин обеспечивает созревание половых клеток, активизирует сперматогенез, способствует сохранению беременности, повышает функцию молочных желез. Токоферолы действуют как сосудорасширяющие вещества. Поэтому их используют при гипертонической болезни, склерозе коронарных сосудов, особенно с приступами стенокардии, заболеваниях кожи, печени, воспалительных заболеваниях сетчатки глаз, а также при нервно-мышечной дистрофии [174]. В природе токоферолы находятся в липидной фракции растений, поэтому наиболее важными источниками являются различные растительные масла [25] (нерафинированные растительные жиры), яйца, овощи [174].

Филлохиноны (витамин K) стимулируют образование протромбина в печени, повышают свертываемость крови, уменьшают проницаемость капилляров и улучшают регенерацию тканей [174]. Филлохинон синтезируется большим количеством растений, в частности листовыми овощами [25], такими как капуста всех видов, крапива, шпинат, а также помидоры, в меньшем количестве он содержится в печени, мясе, яйцах, рыбе [174].

В водочном производстве применяют: аскорбиновую кислоту (витамин C); витамины группы B – никотиновую кислоту, витамин B₆ – пиридоксин [361] и другие витамины, а также витаминные премиксы [38].

Оротовая кислота (витамин B₁₃) – активный участник обменных процессов, происходящих в белках, фосфолипидах. Витамин B₁₃ снижает уровень холестерина в крови, улучшает сокращение миокарда, процессы роста, функции печени. Оротовой кислотой богаты пивные и пекарские дрожжи, меньше ее содержится в молоке различных животных [174].

Пангамовая кислота (витамин B₁₅) обладает липотропным

действием и является донатором подвижных металлических групп. Пангамовой кислотой богаты косточки абрикосов и дрожжи [174].

Витамин U (метилметионинсульфония хлорид) – донатор металлических групп, улучшает обменные процессы в слизистой оболочке желудка и двенадцатиперстной кишки, кишечника, обладает липотропным противовоспалительным эффектом. Он содержится во многих овощах, им богаты капуста, репа, сладкий перец, морковь, лук, салат, спаржа, томаты [174].

Инозит оказывает липотропное действие, входит в состав некоторых ферментов, участвует в обмене белков и углеводов, в регулировании моторной функции кишечника. Инозитом богаты дрожжи, пшеничные отруби, апельсины, бобовые, дыни, персики, зеленый лук, земляника, помидоры, морковь; сердце, печень, мозги, мясо, яйца, сыр [174].

Холин участвует в синтезе метионина, лецитина, стимулирует синтез фосфолипидов. Этим веществом богаты дрожжи, яичный желток, печень и почки животных, мясо, рыба, капуста, бобовые, отруби, помидоры, морковь, шпинат [174].

Парааминобензойная кислота участвует в синтезе фолиевой кислоты. Потребность в этой кислоте не установлена, удовлетворяется эндогенным синтезом кишечной микрофлоры. Поступает эта кислота в организм и из продуктов (пивные дрожжи, мясо, яйца, молоко, овощи) [174].

Аминокислота триптофан уменьшает некоторые симптомы биохимических нарушений в организме, связанные с приемом алкоголя, препятствует развитию алкоголизма [515].

Аминокислота аргинин требуется для нормального функционирования гипофиза и образования у мужчин семенной жидкости, содержащей белки, которые на 80 % состоят из этого белкового строительного материала. Дефицит аргинина может привести к бесплодию, что часто встречается у сильно пьющих людей [515].

Аминокислота фенилаланин облегчает депрессию, возникающую у алкоголиков [515].

Глютаминовая кислота преобразуется в организме в гамма-оксимасляную кислоту, которая нейтрализует процесс перекисного окисления липидов. Содержится глютаминовая кислота – в хлебе [174].

Разнообразные ПД, полученные на предприятиях

биотехнологического профиля, могут значительно улучшить и разнообразить органолептические свойства водок и снизить их токсическое действие. Например, применение натуральной вкусоароматической добавки протамина (дрожжевого гидролизата), приводит к повышению органолептических достоинств напитков. Протамин содержит растворимые углеводы, пептиды, аминокислоты, микро- и макроэлементы, позволяет смягчить вкус водок, бальзамов, придавая им большую насыщенность [361].

Для улучшения органолептических и физиологических свойств используют комплексы, содержащие несколько полезных компонентов [361]:

- «Янталак ГФ» (янтарная кислота + лактулоза) [103, 219, 361, 397] снижает токсические свойства алкоголя, не ухудшая при этом органолептических характеристик алкогольных напитков [103, 397]. Присутствие янтарной кислоты усиливает эффективность действия лактулозы на организм за счет активации энергетического обмена [219];

- «Янтавит» (янтарная кислота + витамины) [38, 44, 361] снижает отрицательное воздействия этилового спирта и его примесей на организм [38, 44];

- Янтарная кислота + глюкоза – легко усваивается организмом, снижая синдром похмелья, так как нейтрализует ацетальдегид, который образуется при окислении спирта [21];

- «GS – Vit» (минералы + витамины) [38, 361];

- «Флукол»-А – комплексная ПД, основу которой составляет такой биофлавоноид как дигидрокверцетин (ДГК) [38, 39], который является важнейшим соединением из группы витаминов Р [39], получаемый из древесины лиственницы. По мнению [39], ДГК является самым мощным антиоксидантом из известных к настоящему времени. «Флукол»-А обладает ярко выраженными противотоксичными свойствами [39]: связывает и выводит из организма соединения белков крови с ацетальдегидом, вызывающим алкогольное отравление организма; препятствует возникновению похмельного синдрома; предохраняет печень от разрушения токсическими веществами, выводит их из организма естественным путем и тем самым препятствует возникновению цирроза печени. Терапевтическое действие ДГК проявляется в [39]: связывании свободных радикалов и предохранении сердечно-сосудистой системы; связывании токсинов и выводе их из организма

естественным путем; уменьшении перекисного окисления липидов, что приводит к нормализации структуры и функции клеточных мембран. «Флукол»-А оказывает ряд положительных оздоровительных воздействий на организм, способствует профилактике сердечно-сосудистых заболеваний, активизации иммунной системы, выводу токсичных веществ и продуктов метаболизма из организма [39], придает водкам мягкость и изысканный, приятный вкус [39].

- «Фрулакт» (фруктоза + лактоза) [38, 44, 103, 219, 361, 397] – обладает высокими антитоксическими свойствами, отличается дешевизной, применяется в соотношении (фруктоза + лактоза) от 1:9 до 9:1 [103, 397];

- «Альфалюкс» (лактоза + макроэлементы) – снижает токсическое действие этанола на центральную и вегетативную нервную системы, оказывает кардиопротективное и гепатопротекторное действие, тем самым позволяет получить водку, обладающую более низким уровнем токсичности по сравнению с традиционными рецептурами водок [363]. Добавка «альфалюкс» предназначена для улучшения вкусовых качеств ЛВИ за счет нейтрализации части высших спиртов, которые негативно влияют на органолептические и физико-химические показатели водок [363].

- «Алкософт» («Лактусан») – широко применяют в производстве алкогольных напитков [219, 397], представляет собой сироп светло-янтарного цвета, в составе которого более 40% занимает лактулоза. Алкософт и янтарная кислота уменьшают вредное воздействие алкоголя и смягчают похмелье [397].

Биокомплекс магния с фолиевой кислотой в отличие от его применения в чистом виде имеет ряд преимуществ, проявившихся в повышенном трансмембранном переносе и, самое главное, в усилении синтеза ферментов с коферментными формами этой кислоты с увеличенным уровнем активности в клетках, включая клетки печени и костного мозга. Ферменты с фолатными коферментами необходимы для нормального синтеза белка и кроветворения. Они участвуют в биосинтезе новых клеток, в удалении жира, накопленного в печени, а также требуются для нормального белкового обмена [515]. Для перехода биотина в активную форму необходим магний. Использование биокомплекса магния с биотином не только способствует более высокому усвоению витамина по сравнению с витамином в чистом виде, но и

обеспечивает его повышенный транспорт в клетку уже в активной форме [515].

Продукты животного происхождения применяются значительно реже, чем продукты растительного происхождения [361].

Сухое молоко (обработка водки сухим молоком) позволяет достичь более мягкого опьяняющего действия и менее выраженного отравления. Токсикологические исследования водки показали, что она обладает более слабым токсическим действием на печень и слизистую желудка. Эффект от обработки достигается не столько за счет сорбционных свойств молочного белка казеина, сколько за счет перехода в напиток соединений, обладающих алкопротекторным действием [361]. Наши исследования действующих рецептур водок и водок особых показывают, что молоко сухое обезжиренное добавляют в купаж от 50 до 300 мг/дм³.

Яичный белок. Сведений об изменении (улучшении) токсикологических характеристик напитка в результате обработки яичным белком пока не имеется [361].

Прополис – мощный антиоксидант, благодаря наличию в нём витаминов А, С, Е и биофлавоноидов [21]. Спиртовые и водные растворы прополиса [103, 361] обладают антитоксичными, бактерицидными и бактериостатическими свойствами [21].

Популярностью пользуются добавки в водки меда [361]. Наши исследования действующих рецептур водок и водок особых показывают, что натуральный мед добавляют в купаж от 350 до 1500 мг/дм³.

Но более значительный интерес производители водки в последнее время уделяют препаратам из оленьих рогов – пантов. Для производства водок применяется пантокрин. Пантокрин является средством стимуляции мужской потенции. Разработана водка на препарате из оленьей крови – пантогематогене [361].

Использование свежее испеченного ржаного хлеба и сухого молока в комплексе обладают сильными адсорбционными свойствами [361]. Считается, что адсорбционные свойства свежее испеченного ржаного хлеба сравнимы или даже превышают свойства АУ [361].

Использование серебра в виде серебряных фильтров для воды или сортировки. Ионы серебра можно вносить в водку искусственно путем «серебрения» или же применяя уникальную природную воду, содержащую ионы серебра [361]. Поскольку серебро является

тяжелым металлом, концентрация его в таких водках должна тщательно контролироваться.

Представляется перспективным подбор новых БАД, не используемых ранее, и изучение вопроса их комплексного использования для производства особых водок, позволяющих оказывать направленное действие на организм человека и тем самым улучшить потребительские свойства и расширить ассортимент выпускаемой продукции [103]. Необходимо также исследовать стабильность внесенных компонентов при хранении изделия, так как при ненадлежащем или длительном хранении они могут окисляться, либо терять свои ароматические свойства [38].

7.3. Антиоксидантные характеристики растительного сырья в процессе создания алкогольной продукции

Широкий ассортимент алкогольной продукции базируется на использовании разнообразного растительного сырья при производстве полуфабрикатов – ароматные спирты, настои, спиртованные соки, морс и т.д. С одной стороны, это открывает практически неограниченные возможности для формирования вкуса, аромата, цвета алкогольной продукции, с другой – возникают трудности с определением и нормированием ее химического состава, обеспечением постоянных потребительских характеристик.

На сегодня недостаточно изучены антиоксидантные характеристики всех рецептурных компонентов, ПД, БАД и их комбинаций. Специальных исследований требуют механизмы их взаимодействия с этиловым спиртом, влияние этих веществ и их комбинаций на уровень токсичности алкогольных напитков. Некоторые компоненты напитков потенциально способны увеличивать хроническую токсичность этанола.

Решением этих вопросов занимались такие ученые: Попов Е.Ю. [363], Полякова И.В. [361], Бурачевская В.Ю. [38], Домарецкий В.А. [136], Сарафанова Л.А. [401]. Результатами их исследований установлена перспективность использования различных композиционных ингредиентов, новых видов ПД и БАВ, которые должны улучшать органолептические свойства напитков, и благодаря антиоксидантным свойствам предоставлять им стойкие лечебно-профилактические свойства – способствовать укреплению здоровья человека и повышению защитных функций организма от действия неблагоприятных факторов.

Это свидетельствует о необходимости продолжения исследований образцов растительного сырья и его использования в производстве алкогольной продукции.

Целью нашей работы является изучение антиокислительной активности водно-спиртовых настоев из растительного сырья и определения наиболее перспективных растений как источника естественных антиоксидантов для использования в производстве алкогольной продукции.

В качестве объектов наших исследований было использовано 50 растительных образцов: травы (16 образцов); корни и корневища (4 образца); цветы (4 образца); древесная кора (1 образец); сухие плоды (10 образцов); сочные плоды (15 образцов). В качестве контрольного образца использовали ВСС без настоя.

Для приготовления спиртовых настоев использовали:

- СЭР – согласно ДСТУ 4221 [423];
- воду подготовленную – согласно СОУ 15.9-37-237:2005 [72];
- растительное сырье – согласно действующим нормативным документам, которое разрешено к использованию в ЛВП центральным органом исполнительной власти в сфере здравоохранения Украины;
- картон фильтровальный.

Настой – полуфабрикат, который готовят настаиванием растительного сырья (как ароматического, так и неароматического) в ВСС крепостью от 40 до 90 % об. [250, 313]. Настои должны отвечать требованиям ДСТУ 4705:2006 [313], которые изготавливают согласно технологической инструкции и регламенту [456] с соблюдением государственных санитарных норм и правил.

Методика проведения исследования: растительное сырье измельчали ножницами до размера 3х3 мм, образцы массой 10 г помещали во флаконы из темного стекла, заливали 100 мл ВСС с крепостью – 40 % об. Флаконы закрывали крышками и помещали в суховоздушный термостат «Durocell» на 48 часов при температуре 40 °С. Полученные настои охлаждали до комнатной температуры.

Показатель активной кислотности измеряли на рН-метре марки «рН-150МА» с комбинированным стеклянным электродом «ЭСК 10601/4» (рисунок 7.4 а). ОВП измеряли на рН-метре марки «рН-150М», в режиме измерения потенциала, с комбинированным редоксметрическим платиновым электродом «ЭРП- 105» (рисунок 7.4 б).



a)



6)

Рисунок 7.4 - Экспериментальное оборудование для исследования растительных экстрактов

Для неактивированных неорганических растворов в равновесном состоянии справедлива формула, которая связывает показатель активной кислотности рН и ОВП [370]:

$$\text{ОВП}_{\text{мин}} = 660 - 60 \cdot \text{pH}, \text{ мВ} \quad (7.1)$$

раствора, а «негативный» - на восстановительную. При этом величина ОВП позволяет оценить энергетику процессов, то есть характеризует активность ионов в окислительно-восстановительных реакциях [521].

Контрольный образец (ВСС с объемной долей СЭР 40%) имеет уровень рН – 5,63, ОВП_{мин} = 322,2 мВ, ОВП_{факт} = 181,0 мВ, ЕВ = 141,2 мВ. Органолептические свойства контрольного образца следующие: цвет – бесцветный; аромат – спиртовый; вкус – умеренно жгучий, пустой.

Перечень нетрадиционного для пищевой промышленности растительного сырья, разрешенного для изготовления ЛВП, включает свыше 100 наименований. По морфологическим признакам растительное сырье разделяется на шесть групп [405]: травы, корни и корневища, цветы, древесная кора, сухие плоды (рисунк 7.5).

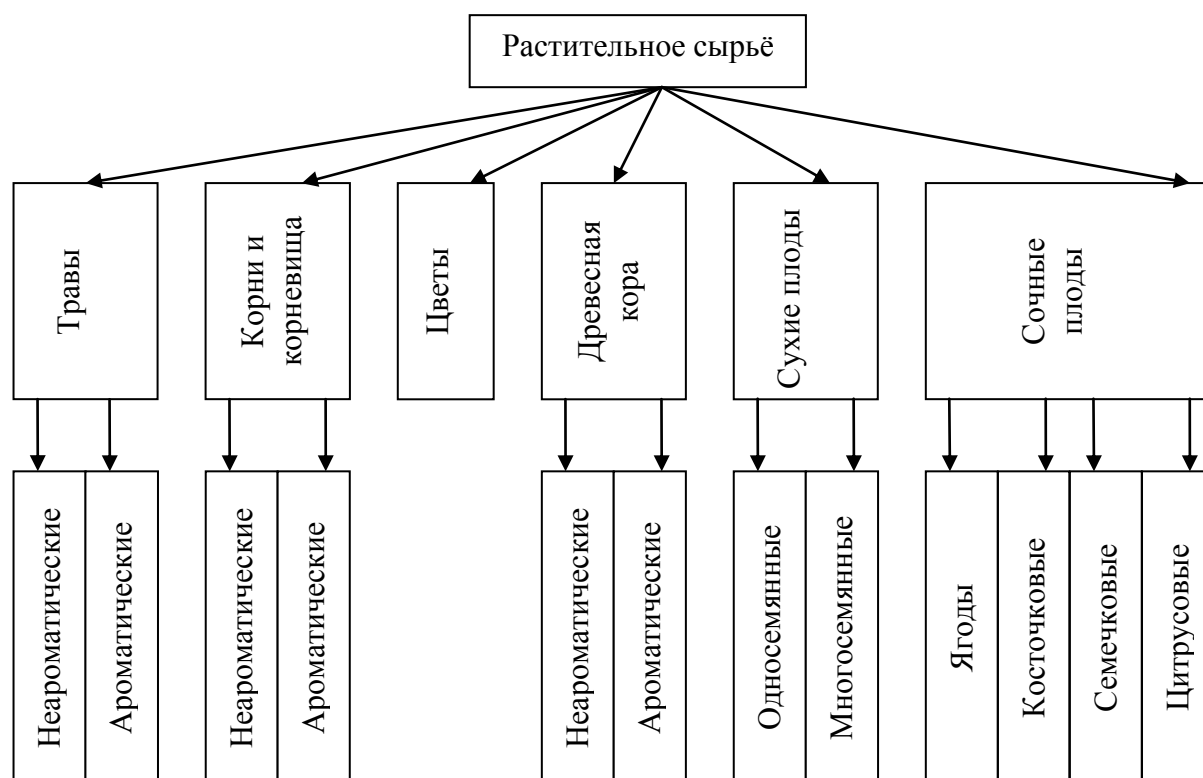


Рисунок 7.5 - Классификация растительного сырья [405]

Как показали экспериментальные данные, величина восстановительной способности растительных экстрактов находится в пределах от 74,4 до 285,5 мВ. Потому для более объективного анализа экспериментальных данных все растительные водно-спиртовые экстракты в зависимости от антиокислительной активности были разделены на следующие группы:

- экстракты с низкой активностью (от 0 до 100 мВ);
- экстракты со средней активностью (от 100 до 200 мВ);
- экстракты с высокой активностью (от 200 мВ и выше).

В ЛВП используются в сушеном или свежем виде травы – надземная часть растений, соцветий, листьев [405]. Травы подразделяются на два вида: ароматические и неароматические.

К ароматическим травам относятся: базилик, донник лекарственный, зверобой, зубровка, майоран садовый, мелисса лекарственная, мята кудрявая, мята перечная, полынь горькая, полынь лимонная, полынь эстрагон, розмарин, тысячелистник, иссоп, чай черный байховый, шалфей лекарственный, лавр благородный, володушка золотистая, зизифора, иван-чай, эвкалипт.

Ароматические травы, которые содержат эфирное масло и душистые вещества, используют для получения спиртовых настоев и ароматических спиртов.

Неароматические травы содержат лишь вкусовые, преимущественно горькие вещества. К ним относят трифоль, женьшень обычный, омела белая, подорожник обычный, пустырник обычный, толокнянка, полевой хвощ и другие.

Нами были исследованы 16 образцов травяной основы (соцветия, листья): айва продолговатая; береза повислая; вишня обычная; укроп пахучий; крапива двудомная; малина обычная; мате; мята перечная; полынь эстрагон; смородина черная; земляника лесная; хмель обычный; чай зеленый; чай черный листовой; чебрец; шалфей лекарственный (рисунок 7.6).

Уровень pH для водно-спиртовых экстрактов из трав имеет значение от 4,53 (земляника лесная) до 8,17 (крапива двудомная), то есть экстракты имеют реакцию среды – от кислой до щелочной.

Минимальное теоретически ожидаемое значение ОВП_{мин} для экстрактов из трав имеет значение от 170,1 мВ (крапива двудомная), до 388,5 мВ (земляника лесная), а фактический измеренный ОВП_{факт} – от 8,0 мВ (крапива двудомная) до 201,5 мВ (вишня обычная). При этом минимальная величина восстановительной способности (ЭВ) – 74,4 мВ установлена для укропа пахучего, а наибольшая – 285,5 мВ – для водно-спиртового экстракта из земляники лесной.

16 образцов трав, в зависимости от антиокислительной активности, было разделено на такие группы:

- экстракты с низкой активностью – 2 образца (12,50%): укроп пахучий, вишня обычная;

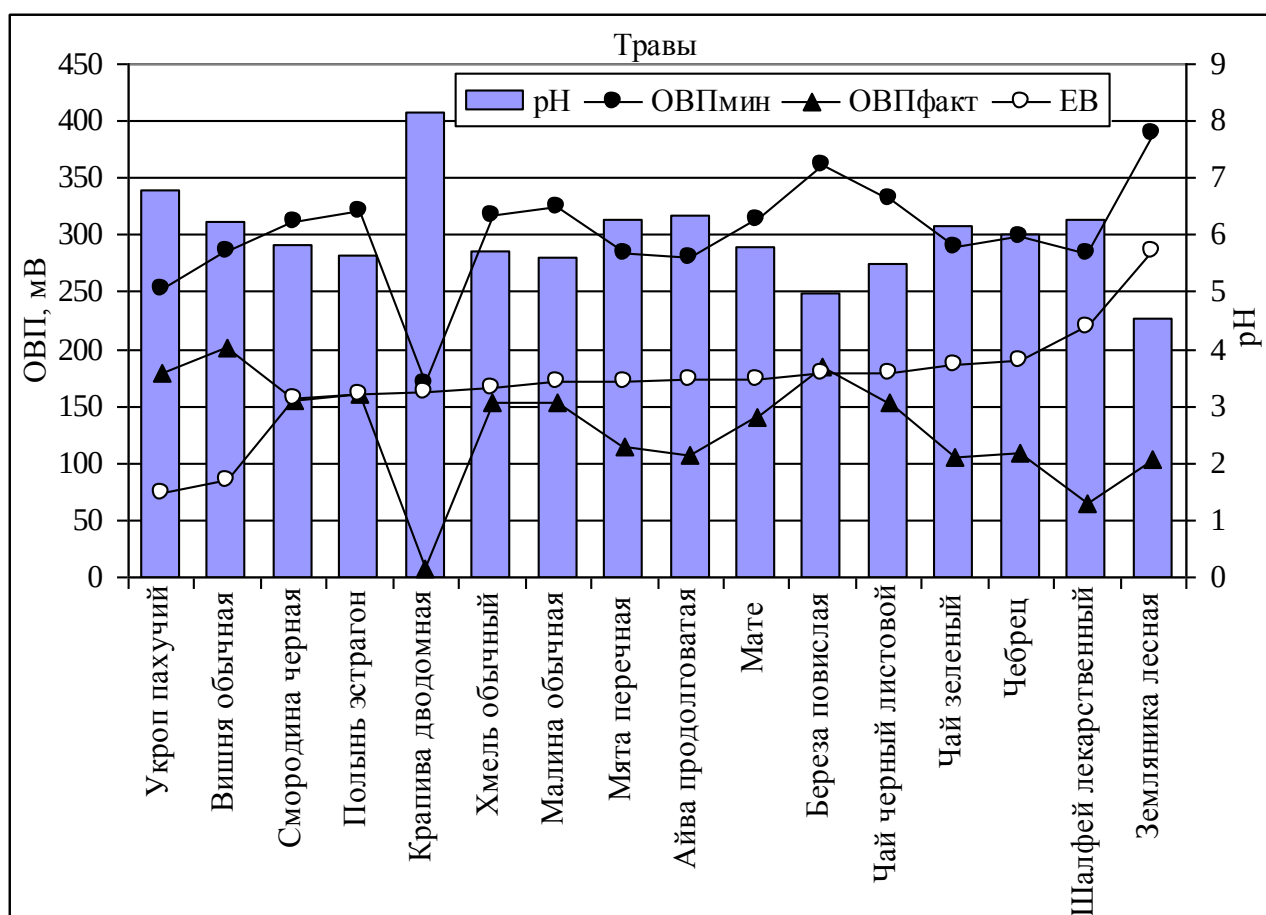


Рисунок 7.6 - Характеристики водно-спиртовых экстрактов из трав

- экстракты со средней активностью – 12 образцов (75,00%), среди которых наименьшее значение 156,3 мВ имеет смородина чёрная, а больше всего, - 189,7 мВ имеет чебрец;

- экстракты с высокой активностью – 2 образца (12,50%): шалфей лекарственный, - 219,2 мВ, земляника лесная – 285,5 мВ.

По органолептическим показателям экстракты из трав рекомендуется использовать при производстве настоек, ароматных спиртов, бальзамов и ликеров.

Экстракт из земляники лесной получил наибольшее значение антиокислительной активности; органолептические характеристики продукта: цвет – насыщенный коричневый; аромат – травянистый; вкус – мягкий, терпкий, кисловатый, рекомендуется применять в ЛВП для настоек и бальзамов.

В группу «корни и корневища» входят подземные части многолетних трав. Корни также могут быть ароматическими (имбирь, калган, фиалковый корень и др.) и неароматическими (корень генианы).

Нами исследованы 4 образца корней и корневищ: валериана

лекарственная; морковь; сельдерей душистый; лук огородный. Уровень pH для экстрактов из корней и корневищ имеет значения от 3,87 (лук огородный) до 6,86 (морковь), то есть водно-спиртовые экстракты имеют кислую реакцию, которая приближается к нейтральной среде (рисунок 7.7).

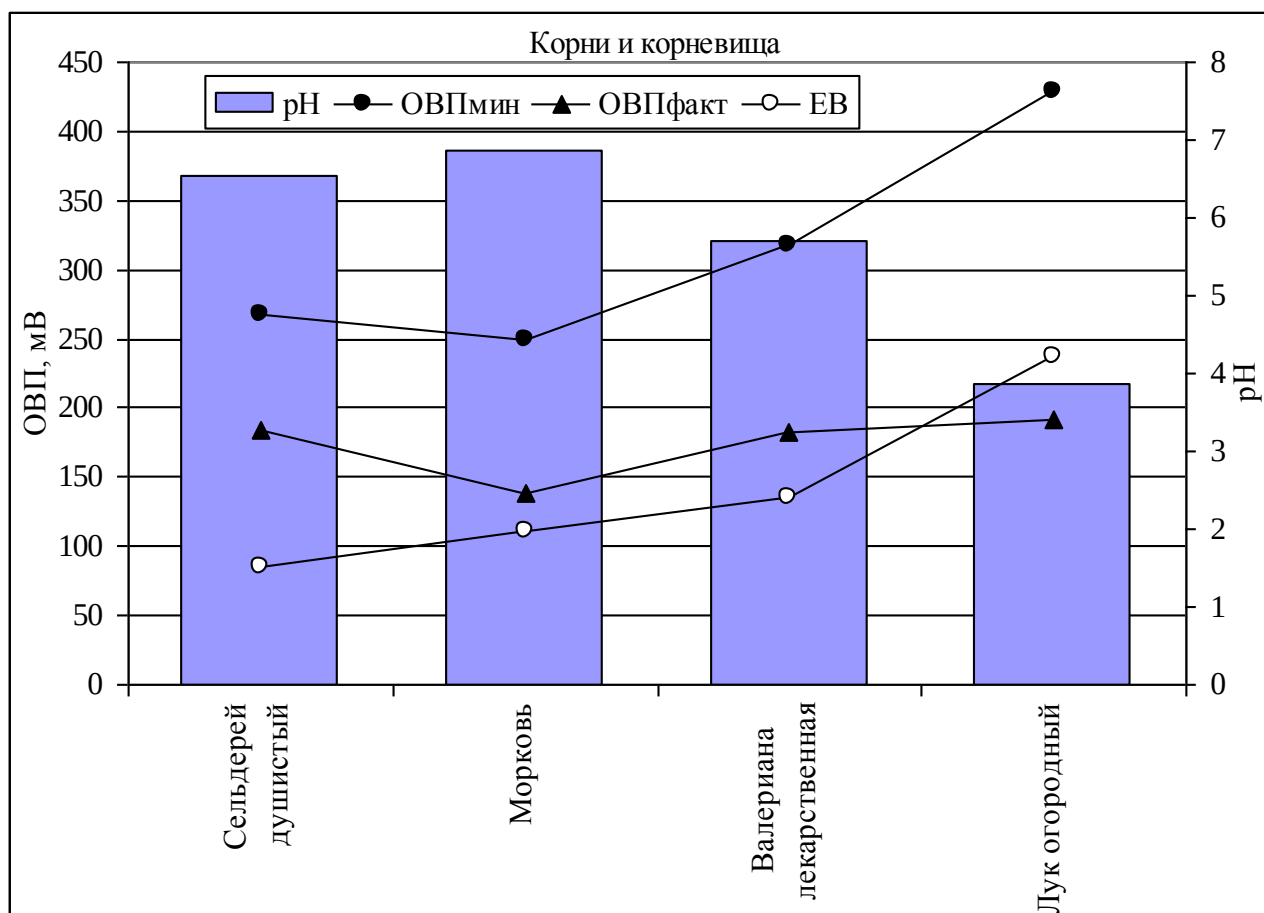


Рисунок 7.7 - Характеристики водно-спиртовых экстрактов из корней и корневищ

Минимальное теоретически ожидаемое значение ОВП_{мин} для экстрактов из корней и корневищ имеет значение от 248,7 мВ (морковь) до 428,1 мВ (лук огородный), а фактический измеренный ОВП_{факт} – от 138,0 мВ (морковь) до 191,5 мВ (лук огородный). При этом минимальная величина восстановительной способности (ЭВ) характерна для сельдерея душистого, и равняется 84,4 мВ, а наибольшее значение – 236,6 мВ имеет экстракт из лука огородного.

В группе растительного сырья «корни и корневища» нами выделено:

- экстракты с низкой активностью – 1 образец (25,00%): сельдерей душистый;
- экстракты со средней активностью – 2 образца (50,00%):

морковь, валериана лекарственная;

- экстракты с высокой активностью – 1 образец (25,00%): экстракт лука огородного.

При оценке органолептических свойств экстрактов из корней и корневищ из 4 образцов 2 (валериана лекарственная, лук огородный) – не рекомендовано использовать при производстве алкогольной продукции, что обусловлено ароматом и вкусом модельных экстрактов. При этом экстракт из валерианы лекарственной имеет неприятный (валериановый, лекарственный) аромат и на вкус жгучий, кисловатый, с неприятным послевкусием; экстракт из лука огородного имеет неприятный луковый (азотсодержащих соединений) аромат и терпкий вкус.

Органолептическая характеристика предполагаемых вариантов использования экстрактов из корней и корневищ не дает нам основание использовать в ЛВП образцы даже с максимальными антиоксидантными характеристиками (например, экстракт из лука огородного – экстракт с высокой активностью ЭВ=236,6 мВ).

Группа цветов объединяет в себе как целые соцветия, так и отдельные цветы, или их части, которые богаты эфирными маслами и душистыми веществами (цветы гвоздики, акации, черемухи, липы, розы и др.).

Из группы «цветы» нами исследованы 4 образца: гвоздика; мать-и-мачеха; ромашка лекарственная; суданская роза. Уровень рН для экстрактов из цветов имеет реакцию среды от 3,13 (суданская роза) до 5,98 (ромашка лекарственная), то есть водно-спиртовые экстракты из цветов имеют кислую реакцию (рисунок 7.8).

Минимальное теоретически ожидаемое значение ОВП_{мин} для экстрактов из цветов имеет значения от 301,5 мВ (ромашка лекарственная) до 472,5 мВ (суданская роза), а фактический ОВП_{факт} от 93,5 мВ (ромашка лекарственная) до 239,0 мВ (суданская роза). При этом минимальная величина восстановительной способности (ЭВ) характерна для мать-и-мачехи, и равняется 143,1 мВ, а наибольшее значение – 233,5 мВ имеет экстракт из суданской розы.

К группе растительного сырья «цветы», в зависимости от антиокислительной активности входят:

- экстракты со средней активностью – 1 образец (25,00%) мать-и-мачеха;

- экстракты с высокой активностью – 3 образца (75,00%): ромашка лекарственная, гвоздика, суданская роза.

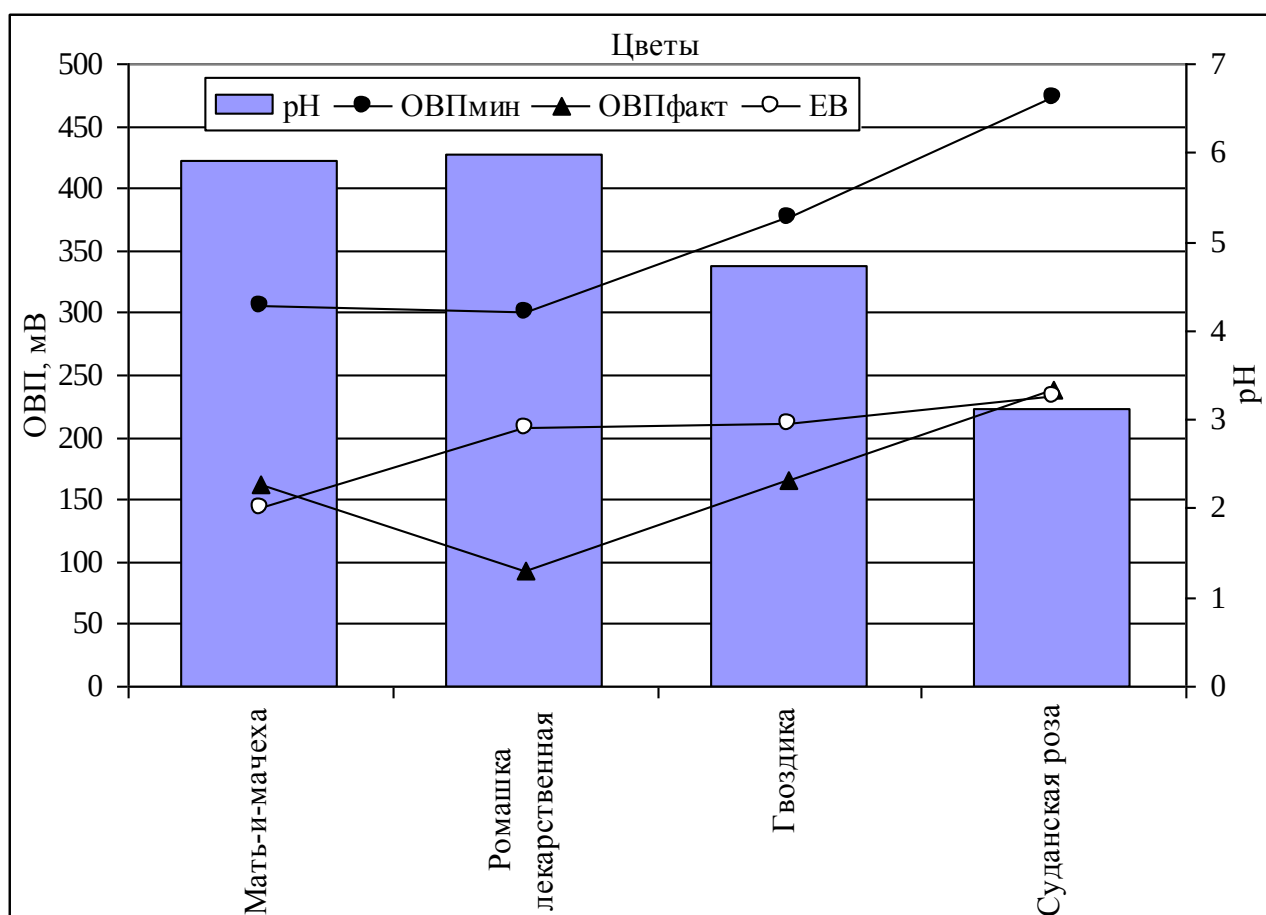


Рисунок 7.8 - Характеристики водно-спиртовых экстрактов из цветов

По органолептическим показателям экстракты из цветов рекомендовано использовать при производстве настоек, ароматных спиртов, бальзамов, ликеров.

Экстракт из цветов суданской розы получил наибольшую оценку антиокислительной активности; органолептические характеристики продукта: цвет – темно-гранатовый; аромат – винный (каберне), пасленовый; вкус – кислый. Рекомендации по применению в ликеро-водочном производстве: настойки; ароматные спирты; бальзамы; ликеры.

Из группы «древесная кора» в ликеро-водочном производстве используют лишь кору коричневого дерева, хинную и дубовую, которые содержат ароматические, летучие и вяжущие вкусовые вещества.

Уровень pH для экстракта из корицы (кора коричневого дерева) равняется 5,34. Минимальное теоретически ожидаемое значение $ОВП_{мин}$ имеет значение 339,9 мВ, а фактический измеренный $ОВП_{факт}=208,5$ мВ. При этом, минимальная величина восстановительной способности (ЕВ) равняется 131,4 мВ.

В зависимости от антиокислительной активности экстракт из

корицы относится к экстрактам со средней активностью.

По органолептическим показателям экстракт из корицы рекомендовано использовать при производстве настоек, ароматных спиртов, бальзамов. Полученный в ходе исследования модельный экстракт имеет следующие характеристики: цвет – красновато-коричневый; аромат – характерный для корицы, пряный; вкус – жгучий, мылкий, терпкий, горьковатый.

К пятой и шестой группам относят сухие плоды и сочные плоды, которые разделяют в зависимости от структуры околоплодника, - на сухих и сочных.

Были исследованы сухие плоды (10 образцов): бадьян настоящий; ваниль душистая; базилик обыкновенный; орех грецкий; дуб обыкновенный; кофейное дерево; какао; тмин обыкновенный; кориандр посевной; лен обыкновенный.

Уровень pH для водно-спиртовых экстрактов из сухих плодов (рисунок 7.9) имеет значение от 4,48 (бадьян настоящий) до 6,76 (лен обыкновенный), то есть экстракты имеют кислую реакцию, которая приближается к нейтральной.

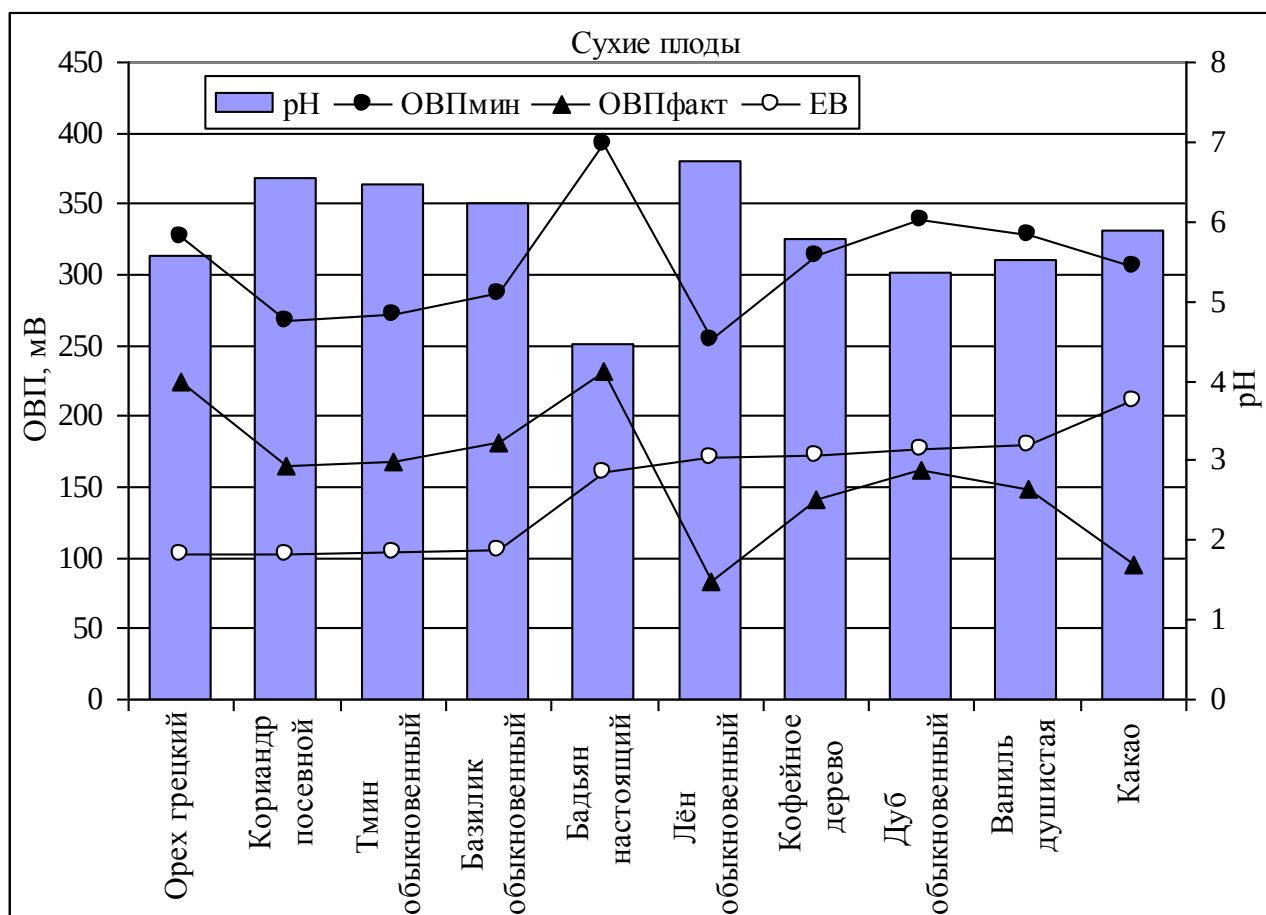


Рисунок 7.9 - Характеристики водно-спиртовых экстрактов из сухих плодов

Минимальное теоретически ожидаемое значение $ОВП_{мин}$ для экстрактов из сухих плодов имеет значение от 254,7 мВ (лен обыкновенный) до 391,5 мВ (бадьян настоящий), а фактический измеренный $ОВП_{факт}$ от 83,5 мВ (лен обыкновенный) до 231,5 мВ (бадьян настоящий). При этом минимальная величина восстановительной способности (ЭВ) равняется 102,4 мВ и характерна для ореха грецкого, а наибольшее значение – 210,8 мВ имеет водно-спиртовой экстракт из плодов какао.

Из группы «сухие плоды» исследовано 10 образцов. В зависимости от антиокислительной активности они разделяются на:

- экстракты со средней активностью – 9 образцов (90,00%), среди которых наименьшее значение 102,4 мВ имеет орех грецкий, а больше всего – 179,7 мВ имеет ваниль душистая;
- экстракты с высокой активностью – 1 образец (10,00%) – какао.

По органолептическим свойствам из 10 исследуемых образцов экстрактов из сухих плодов один (лен обыкновенный) – не рекомендовано использовать при производстве ЛВП из-за аромата и вкуса (аромат растительного масла с горьким привкусом).

Сочные плоды (15 образцов): айва продолговатая; бузина черная; виноград культурный; виноград культурный бескосточковый (изюм); боярышник колючий; рябина обыкновенная; грейпфрут; инжир; кизил настоящий; облепиха крушиновидная; огурец посевной; перец стручковый (горький); смородина черная; шиповник коричный; яблоня (рисунок 7.10).

Уровень pH для водно-спиртовых экстрактов из сочных плодов имеет кислую реакцию, которая приближается к нейтральной и варьирует от 3,60 (смородина чёрная) до 6,77 (огурец посевной).

$ОВП_{мин}$ для экстрактов из сочных плодов имеет значение от 254,1 мВ (огурец посевной), до 444,3 мВ (смородина чёрная), а фактический измеренный $ОВП_{факт}$ от 138,5 мВ (рябина обыкновенная) до 308,5 мВ (айва продолговатая). При этом минимальная величина восстановительной способности (ЭВ) равняется 74,6 мВ и характерна для огурца посевного, а наибольшее значение – 261,8 мВ имеет водно-спиртовый экстракт из мякоти грейпфрута.

В группу растительного сырья «сочные плоды» 15 образцов, в зависимости от антиокислительной активности входят:

- 1 образец (6,67%) – огурец посевной – экстракты с низкой

активностью;

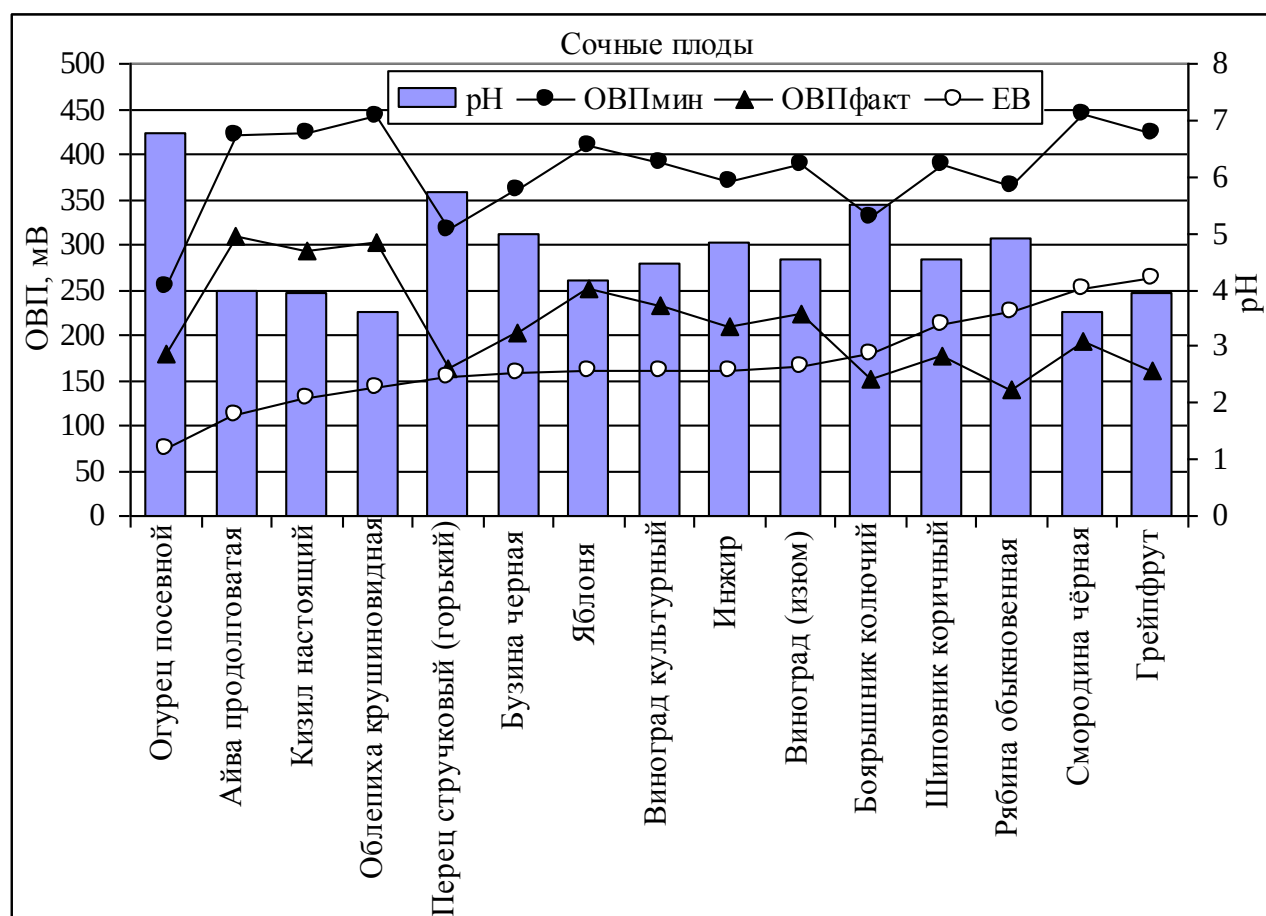


Рисунок 7.10 - Характеристики водно-спиртовых экстрактов из сочных плодов

- 10 образцов (66,67%) – экстракты со средней активностью, среди которых наименьшее значение 111,5 мВ имеет айва продолговатая, а больше всего – 178,2 мВ имеет боярышник колючий;

- 4 образца (26,66%) – экстракты с высокой активностью, среди которых шиповник коричный, - 211,5 мВ, рябина обыкновенная – 226,6 мВ, смородина чёрная – 251,8 мВ, грейпфрут – 261,8 мВ.

По органолептическим показателям все экстракты из сочных плодов кроме экстрактов из инжира и винограда культурного (изюм) рекомендовано использовать при производстве настоек, ароматных спиртов, бальзамов, ликеров. При оценке органолептических свойств водно-спиртовых экстрактов из плодов инжира и винограда (изюм), которые были приобретены в торговой сети, выявлен негативный аромат сернистого ангидрида, который используется для обработки, с целью увеличения срока их реализации. При решении указанной проблемы возможно использование и этих продуктов в ликеро-

водочном производстве, потому что они благотворно влияют на их дегустационные характеристики.

Создание алкогольной продукции со сниженным уровнем токсичности за счет внесения растительных экстрактов с антиоксидантными свойствами позволяет производителям выводить на рынок новые виды продукции, которые выгодно отличают производителя от конкурентов, создавая благоприятный имидж предприятию, которое заботится о защите потребителей от негативного действия алкоголя.

Проведенные нами экспериментальные исследования свидетельствуют, что все водно-спиртовые экстракты растительного происхождения содержат антиоксидантные системы. Установлено, что величина восстановительной способности всех исследуемых экстрактов является позитивной и находится в пределах от 74,4 до 285,5 мВ.

Установлено, что водно-спиртовые экстракты имеют реакцию от кислой к щелочной. Уровень pH имеет значение от 3,13 (суданская роза) до 8,17 (крапива двудомная).

Минимальное теоретически ожидаемое значение $ОВП_{мин}$ для экстрактов из растительного сырья имеет диапазон значений от 170,1 мВ (крапива двудомная), до 472,5 мВ (суданская роза), а фактический измеренный $ОВП_{факт}$ – от 8,0 мВ (крапива двудомная) до 308,5 мВ (айва продолговатая).

В зависимости от антиокислительной активности выделены три группы растений. Из 50 образцов группа экстрактов с низкой активностью представляет 8%, экстрактов со средней активностью – 70%, и с высокой активностью – 22%. То есть большинство образцов принадлежат к группе экстрактов со средней антиокислительной активностью от 100 до 200 мВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На сегодняшний день внутренний рынок алкогольной продукции в Украине функционирует под действием механизмов государственного регулирования и рыночных элементов. Высокая рентабельность производства алкогольной продукции обеспечивает наполнение доходной части бюджета, что обязывает государство регулировать и контролировать деятельность субъектов на рынке.

На основании статистических данных нами охарактеризовано производство алкогольной продукции с 2003 по 2013 гг., а также производство за январь 2014 г.:

- среднее значение доли выпуска пива за данный период составило 77,8 %, при этом было зарегистрировано минимальное значение – 73,7 % в 2004 г., а также максимальное значение – 82,0 % в 2012 г.;

- среднее значение доли выпуска водки, других крепких спиртных напитков за данный период составило 10,7 %, при минимальном значении – 8,4 % в 2013 г., а также максимальном значении 15,3 % в 2004 г.;

- среднее значение доли выпуска ликеров, сладких наливок, спиртных настоек и других спиртных напитков составило 4,2 %, при этом было зарегистрировано минимальное значение – 2,6 % в 2003 г., а также максимальное значение – 7,2 % в 2005 г.;

- в среднем доля коньяка, бренди от общего объема выпуска алкогольной продукции составила 1,0 %, при этом минимальные значения (0,7 %) были зарегистрированы в 2003 г., а также максимальные значения – 1,3 % в 2012-2013 г.;

- в среднем доля вина виноградного составила 5,1 %, при этом минимальное значение (3,3 %) было зарегистрировано в 2014 г. (январь 2014), что можно объяснить отсутствием спроса на виноградное вино в холодный период года, а также максимальное значение – 7,4 % в 2010 г.;

- в среднем доля вина игристого «Шампанское» составила 1,2 %, при минимальном значении – 0,9% в 2012 г., а также максимальном значении – 1,6 % в 2013 г.

Установлены основные проблемы, которые могут существенно повлиять на дестабилизацию рынка алкогольной продукции: нелегальное производство алкогольной продукции; степень государственного контроля; увеличение ставок акцизного сбора;

увеличение стоимости лицензий на оптовую торговлю алкогольной продукцией; повышение цен на спирт; повышение цен на комплектующие изделия; повышение цен на ГСМ. Так, с 01.04.2014 г. за 1 литр 100% СЭР ставка акцизного сбора в Украине составила 56,42 грн., при этом с 01.09.2014 г. данная ставка будет увеличена на 25% и составит 70,53 грн.

Исходя из того, что качество готового продукта (водки) зависит от качества используемых ингредиентов, были изучены и определены оптимальные качественные характеристики ТВ, спирта, их смеси и АУ, применяемого для очистки от нежелательных примесей.

Установлено, что по сравнению с умягчением воды На-катионным методом при деминерализации методом обратного осмоса снижается МК натрия+калия – в 50 раз, МК хлоридов – в 39 раз, МК сульфатов – в 31 раз, содержание сухого остатка в 30,6 раза, кремниевой кислоты – в 9,5 раза; изменяются и физико-химические свойства воды: окисляемость (перманганатная) уменьшается в 27,5 раза, общая щелочность – в 18,3 раза, общая жесткость – в 1,7 раз, реакция среды становится слабоокислая (6,44) вместо слабощелочной (7,85) для умягченной воды. Общая жесткость, МК хлоридов, рН воды, обработанной указанными способами, находятся в пределах, установленных для производства водки норм. Для воды, обработанной На-катионным способом, сухой остаток, МК сульфатов, окисляемость (перманганатная) и общая щелочность превышают допустимые в водочном производстве нормы.

Для спирта класса «Люкс», по отдельным показателям были переведены в нижний сегмент (СЭР класса «ВО»): три партии – по пробе на окисляемость; одна партия – по МК альдегидов; две партии – по МК органических веществ. В комплексе 4 образца из 10 (40% исследуемых образцов) – не отвечали требованиям НД по физико-химическим показателям для спиртов класса «Люкс», хотя по органолептическим показателям только один показатель из четырех получил оценку «хорошо», а три последние - «удовлетворительно».

Установлено, что березовый АУ марки БАУ-А, поступающий на ЛВП компании «Олимп», характеризуется большим коэффициентом вариации (от 27,5 до 47,5%) таких показателей, как влажность, зольность, доля мелкой фракции. Показатели адсорбционной активности по йоду, суммарного объема пор и насыпной плотности достаточно стабильны, средние значения которых соответственно: 63,5%; 1,95 дм³/кг и 0,208 кг/дм³.

Установлены рациональные соотношения между умягченной и деминерализованной водой. Для приготовления ВСС при производстве водки с использованием спирта класса «ВО» доля умягченной воды не должна превышать 39%, а при производстве водки с использованием спиртов «Экстра», «Люкс», «Пшеничная слеза» - 23%. При такой пропорции в ТВ выполняются требования НД по всем физико-химическим показателям. Критическим показателем, ограничивающим соотношение умягченной и деминерализованной воды в подготовленной для производства водки на предприятиях компании «Олимп» воды, является показатель МК сульфатов.

Экспериментально установлено принципиальное различие поведения ВСС, полученных из спирта и воды, прошедшей различную обработку. Система с неустановившимся равновесием для ВСС из СЭР класса «Люкс» и питьевой воды имеет отличительные органолептические свойства – дегустационную оценку – 9,43 балла; для ВСС из СЭР класса «Люкс» и деминерализованной воды посредством обратного осмоса с дегустационной оценкой – 9,30 балла. Система с установившимся равновесием характерна для ВСС из СЭР класса «Люкс» и ТВ – умягченной за счет Na-катионитного обмена, которая отличается наилучшими органолептическими свойствами и наибольшей дегустационной оценкой – 9,49 балла.

На основании экспериментальных исследований рекомендовано для улучшения органолептических показателей сортировки понижать температуру воды, повышать температуру спирта и увеличивать долю умягченной воды; при этом более весомое влияние оказывает пропорция воды, обработанной разными способами.

Установлено, что на органолептическую оценку водки, полученной после обработки сортировки АУ, влияет температура, при которой происходит процесс обработки, и его продолжительность. Рекомендовано для улучшения качества водки на этапе обработки сортировки АУ температуру сортировки стабилизировать в летний и зимний периоды на уровне 278 К, что потребует введения в технологическую схему производства охладительных устройств; фракционный состав АУ увеличить до величины $36 \text{ м} \cdot 10^{-4}$, что требует дополнительного согласования с поставщиками АУ; массу АУ уменьшить, что сократит общее количество угольных колонок; время контакта сортировки с АУ в угольной колонке поддерживать в зависимости от скорости фильтрации при динамическом методе обработки.

Установлены результаты кратковременного воздействия низкой и высокой температур на стойкость алкогольной продукции, которые проявляются в нарушении физико-химических показателей и ухудшении органолептических свойств алкогольной продукции. Это дает нам право на подготовку рекомендаций по отгрузке и транспортировке различных видов алкогольной продукции, которые заключаются в соблюдении температурных режимов, указанных в НД на соответствующую продукцию. Транспортировка САН требует повышенного внимания в зимний период, а водки, водки особые необходимо с особой осторожностью транспортировать в летнее время.

Впервые использован для обобщения конкретных значений единичных параметров оптимизации процессов производства водки комплексный показатель качества, что потребовало развития научно-методической базы перспективного направления – количественной оценки качества ликеро-водочной продукции.

Установлено, что значение комплексного показателя качества ТВ для приготовления сортировки на спирте класса «Люкс», «Экстра», «Пшеничная слеза» увеличивается пропорционально доли в ней деминерализованной воды. При используемом в настоящее время соотношении 50:50% комплексный показатель качества ТВ имеет значение 0,39; при увеличении доли деминерализованной воды до 0,7 комплексный показатель качества имеет значение 0,52; до 0,9 – 0,77; для чисто (100%) деминерализованной воды – 0,90. Комплексный показатель качества СЭР класса «Люкс» разных партий поставок находится в пределах 0,66...0,75. Комплексный показатель качества АУ марки БАУ-А, в зависимости от партий поставок, на предприятиях компании «Олимп» имеет значения 0,76...0,86. Комплексный показатель качества водки, приготовленной на этом спирте и ТВ с соотношением умягченной и деминерализованной 30:70%, имеет значение 0,86...0,89, что соответствует оценке «отлично».

Результаты проведенных исследований внедрены на предприятиях компании «Олимп» с суммарным экономическим эффектом 330 тыс. грн. От создания низких температур сортировки и увеличения размера частиц АУ марки БАУ-А, заполняемого в колонки.

Внедрение результатов в практику работы ЛВП имеет социальный эффект, заключающийся в повышении качества продукции на 5,8% и способствующий сохранению здоровья граждан Украины.

Проведенные нами экспериментальные исследования

свидетельствуют, что все водно-спиртовые экстракты растительного происхождения содержат антиоксидантные системы. Установлено, что величина восстановительной способности всех исследуемых экстрактов является позитивной и находится в пределах от 74,4 до 285,5 мВ. Установлено, что водно-спиртовые экстракты имеют реакцию от кислой к щелочной. Уровень рН имеет значение от 3,13 (суданская роза) до 8,17 (крапива двудомная). Минимальное теоретически ожидаемое значение $ОВП_{мин}$ для экстрактов из растительного сырья имеет диапазон значений от 170,1 мВ (крапива двудомная), до 472,5 мВ (суданская роза), а фактический измеренный $ОВП_{факт}$ – от 8,0 мВ (крапива двудомная) до 308,5 мВ (айва продолговатая). В зависимости от антиокислительной активности выделены три группы растений. Из 50 образцов группа экстрактов с низкой активностью представляет 8%, экстрактов со средней активностью – 70%, и с высокой активностью – 22%. То есть большинство образцов принадлежат к группе экстрактов со средней антиокислительной активностью от 100 до 200 мВ.

Поэтому, сделан вывод о перспективности путей формирования потребительских свойств и расширения ассортимента водок и водок особых за счет использования различных композиций ингредиентов, новых видов ПД и БАВ.

В заключение, авторы будут благодарны за отзывы, критические замечания, пожелания, которые можно направлять на адрес E-mail: kuzmin_ovl@mail.ru

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Результаты исследования воды и сортировки

**Донецкая областная
государственная администрация
ГПП «Укрпромводчермет»
ЦКИПВЛ**

ДОНЕЦКИЙ РЕГИОНАЛЬНЫЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР ВОДЫ

Аттестат аккредитации №06544-2-4-76-ВЛ от 04.07.2007 г.
ДГЦСМС №95 от 23.07.2007 г.

**Протокол № _____
результатов исследования воды**

г. Донецк
пр. Титова, 8,
тел.311-46-81

Организация, доставившая пробу воды ООО «ХЛВЗ»

Наименование источника и место отбора проба №1 - умягченная вода, проба №2 - смешанная вода: вода после осмотической установки и умягченная (90:10%), проба №3 - вода после осмотической установки и умягченная (70:30%), проба №4 - вода после осмотической установки и умягченная (50:50%), проба №5 - вода после осмотической установки

Дата отбора пробы 22.05.2007г.

Дата производства анализа 22.05.-25.05.2007г.

№ п/п	Показатели	Ед. измерени я	Вода питьевая Норматив не более	Точки отбора				
				№1	№2	№3	№4	№5
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.	Вкус	балл	2	0	0	0	0	0
3.	Запах 20, 60°C	балл	2	0	0	0	0	0
5.	Мутность	мг/дм³	0,5(1,5)	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23	<0,23
6.	Цветность	град.	20(35)	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5	<1,5
7.	pH		6,0-9,0 (6,5-8,5)	6,44	6,59	6,84	7,22	7,85
8.	Окисляемость перманг.	мгО/дм³	4,0	0,12	0,49	1,18	1,89	3,30
10.	Хлор остат. своб.	мг/дм³	0,3-0,5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
12.	Ион аммиачный	мг/дм³	2,0	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
13.	Ион нитритный	мг/дм³		<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
14.	Ион нитратный	мг/дм³	45,0	<0,44	<0,44	<0,44	<0,44	<0,44
15.	Железо общее	мг/дм³	0,3	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
16.	Хлориды	мг/дм³	350(250)	1,00	8,00	17,00	23,00	39,00
17.	Жесткость общая	моль/м³	7(10)	0,018	0,020	0,022	0,026	0,030
18.	Щелочность	моль/м³	6,5	0,29	0,98	2,03	2,72	5,30
21.	Сульфаты	мг/дм³	500(250)	6,00	18,00	69,00	109,00	186,00

**Рисунок А.1 - Результаты исследования воды подготовленной на
ООО «ХЛВЗ»**

22.	Натрий + калий	мг/дм ³		5,00	40,40	95,30	141,00	250,00
23.	Сухой остаток	мг/дм ³	1000(1500)	21,00	112,00	231,00	375,00	643,00
28.	Кремнекислота	мг/дм ³	21,4	0,98	2,12	3,25	4,97	9,30
29.	Полифосфаты	мг/дм ³	3,5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
31.	Молибден	мг/дм ³	0,25	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
32.	Мышьяк	мг/дм ³	0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
33.	Цинк	мг/дм ³	5,0	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
34.	Свинец	мг/дм ³	0,03 (0,01)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
35.	Медь	мг/дм ³	1,0	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
36.	Марганец	мг/дм ³	0,1	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
37.	Алюминий	мг/дм ³	0,2(0,5)	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
41.	Кадмий	мг/дм ³	0,001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
42.	Бериллий	мг/дм ³	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Директор ЦКИПИВЛ _____

Начальник ДРИЦВ _____

Исполнитель  _____

Рисунок А.2 - Результаты исследования воды подготовленной на
ООО «ХЛВЗ»

Дегустационная карточка

Фамилия дегустатора Кацунский Н. П.
Занимаемая должность сн. мастер
«26» 06 2007 г.

[illegible]

Замечания _____

Подпись *Жекоз*

Рисунок А.3 - Дегустационные оценки сортировки

Дегустационная карточка

Фамилия дегустатора Николова Т. А.
 занимаемая должность мастер спиртохранилища
«26» ав 2004г.

Наименование или номер образца	Оценка по десятибалльной системе				Тотальный рейтинг
	цвет и прозрачность	запах	вкус	общая оценка в баллах	
№1	2,0	3,75	3,75	2,5	13
№2	2,0	3,75	3,75	2,5	4
№3	2,0	3,8	3,8	2,6	3
№4	2,0	3,8	3,8	2,6	15
№5	2,0	3,8	3,85	2,65	8
№6	2,0	3,8	3,85	2,65	16
№7	2,0	3,8	3,8	2,6	9
№8	2,0	3,8	3,8	2,6	5
№1 (9)	2,0	3,75	3,75	2,5	7
№2 (10)	2,0	3,75	3,75	2,5	10
№3 (11)	2,0	3,8	3,8	2,6	2
№4 (12)	2,0	3,8	3,8	2,6	1
№5 (13)	2,0	3,8	3,85	2,65	14
№6 (14)	2,0	3,8	3,85	2,65	12
№7 (15)	2,0	3,8	3,8	2,6	6
№8 (16)	2,0	3,8	3,8	2,6	11

Замечания _____

Подпись Т. Николова

Рисунок А.4 - Дегустационные оценки сортировки

Wm. L. L.

Фамилия дегустатора

Занимаемая должность

«26» июне 2007г.

[illegible]

Замечания _____

R.

Рисунок А.5 - Дегустационные оценки сортировки

Дегустационная карточка

Фамилия дегустатора Росенко Н. П.
Занимаемая должность мастер ликёрного ц-ка
"26" июня 2007г.

[illegible]

Замечания _____

Подпись

John

Рисунок А.6 - Дегустационные оценки сортировки

Дегустационная карточка

Фамилия дегустатора Хвезенко Ю.В.
Занимаемая должность нач. лаборатории
«26» июня 2007г.

[illegible]

Замечания _____

Подпись

Рисунок А.7 - Дегустационные оценки сортировки

Дегустационная карточка

Фамилия дегустатора Черверев Е. А.
Занимаемая должность м. Технол.
«26» июня 2007 г.

[illegible]

Замечания _____

ЛИСЬ



Рисунок А.8 - Дегустационные оценки сортировки

Дегустационная карточка

Подпись дегустатора Мурко А.И.
 занимаемая должность ст. химик
 «26» 06 2007 г.

Наименование или номер образца	Оценка по десятибалльной системе				Легкость растворения
	цвет и прозрач- ность	запах	вкус	общая оценка в баллах	
образец №1	2	3,7	3,7	9,4	13
№2	2	3,63	3,64	9,3	4
№3	2	3,64	3,71	9,5	3
№4	2	3,64	3,71	9,5	15
№5	2	3,71	3,74	9,5	8
№6	2	3,7	3,7	9,4	16
№7	2	3,7	3,7	9,4	9
№8	2	3,7	3,7	9,4	5
№9	2	3,7	3,7	9,4	7
№10	2	3,64	3,68	9,32	10
№11	2	3,65	3,7	9,35	2
№12	2	3,71	3,71	9,42	1
№13	2	3,65	3,7	9,35	14
№14	2	3,7	3,7	9,4	12
№15	2	3,71	3,71	9,42	6
№16	2	3,62	3,78	9,4	11

сказания

ДЛЯ СЯ

My -

Рисунок А.9 - Дегустационные оценки сортировки

**Результаты анализа физико-химических показателей
спирта и образцов водно-спиртовых смесей**

Порядок реализа- ции	Крепость, %	Щелоч- ность	Альдегиды, мг/дм ³	Сивушн. масло, мг/дм ³	Эфиры мг/дм ³	Метилов ый спирт, %	pH
	96,57		3,84	1,6	1,1	<0,01	
13	39,95	0,4	3,20	2,6	1,95	<0,01	8,20
4	40,06	0,4	2,98	2,7	2,0	<0,01	8,48
3	40,04	0,4	3,20	2,6	1,98	<0,01	8,24
15	40,02	0,4	3,30	2,4	1,99	<0,01	8,24
8	40,05	1,4	2,90	2,7	1,96	<0,01	8,62
16	40,04	1,4	2,85	2,8	1,98	<0,01	8,85
9	40,05	1,4	3,13	2,8	1,98	<0,01	8,95
5	40,04	1,4	3,20	2,5	2,0	<0,01	8,80
7	39,97	0,4	3,18	2,6	1,99	<0,01	8,21
10	39,99	0,4	2,99	2,7	1,98	<0,01	8,47
2	40,01	0,4	3,19	2,6	1,98	<0,01	8,25
1	40,0	0,4	3,27	2,4	2,0	<0,01	8,25
14	40,02	1,4	2,9	2,7	1,97	<0,01	8,60
12	40,0	1,4	3,1	2,8	2,0	<0,01	8,83
6	39,98	1,4	3,1	2,8	1,99	<0,01	8,90
11	39,99	1,4	3,15	2,5	1,97	<0,01	8,82

Нач. произв. лаборатории

Дьяченко Ю.В.

Ст. химик

Ищенко А.И.

**Рисунок А.10 - Результаты исследования физико-химических
показателей сортировки**

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Методика статистической обработки данных

Математическая модель функции отклика имеет вид (формула Б.1), линейное уравнение регрессии принимает вид (формула Б.2) [18, 307, 345, 410, 420, 528].

Математическая модель функции отклика имеет вид:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{l=j+1}^k b_{jl} x_j x_l + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \dots, \quad (\text{Б.1})$$

где y – выходная переменная (параметр оптимизации);

x_j – входные переменные, или факторы ($j = 1, k$);

k – число факторов;

b_0, b_j, b_{jl}, b_{jj} – коэффициенты регрессии.

Линейное уравнение регрессии по результатам эксперимента принимает вид:

$$y = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 \quad (\text{Б.2})$$

Статистическую обработку результатов эксперимента в соответствии с [3, 18, 22, 31, 55, 58, 110, 122, 131, 132, 157, 160, 202, 298, 306, 307, 308, 345, 394, 395, 410, 420, 424, 431, 436, 440, 528] проводили в такой последовательности.

1) По результатам n параллельных опытов находили среднее значение параметра оптимизации:

$$\bar{y}_j = \frac{1}{n} \sum_{u=1}^n y_{ju}, \quad (\text{Б.3})$$

где u – номер параллельного опыта;

y_{ju} – значение параметра оптимизации в u -ом параллельном опыте j -ой строки матрицы;

n – число параллельных опытов.

2) Для оценки отклонений параметра оптимизации от его среднего значения для каждого опыта вычисляли дисперсию S_j^2 :

$$S_j^2 = \frac{1}{f} \sum_{u=1}^n (y_{ju} - \bar{y}_j)^2, \quad (\text{Б.4})$$

где $f=n-1$ – число степеней свободы.

3) Ошибку S_j опыта определяли как положительный квадратный корень из дисперсии опыта:

$$S_j = +\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{u=1}^n (y_{ju} - \bar{y}_j)^2}. \quad (\text{Б.5})$$

4) Для проверки сомнительных, то есть резковыделяющихся результатов использовали специальный критерий. Чтобы оценить принадлежность резковыделяющихся результатов $y_{j\max}$ или $y_{j\min}$ к данной нормальной совокупности и принять решение об их исключении или оставлении их в составе выборки, находим отношение:

$$r_{\max} = \frac{y_{j\max} - \bar{y}_j}{S_j \sqrt{\frac{n-1}{n}}}, \quad (\text{Б.6})$$

или

$$r_{\min} = \frac{\bar{y}_j - y_{j\min}}{S_j \sqrt{\frac{n-1}{n}}}, \quad (\text{Б.7})$$

где $y_{j\max}$ – наибольшее значение параметра оптимизации среди его значений, полученных в n параллельных опытах j -й строки матрицы;

$y_{j\min}$ – наименьшее значение параметра оптимизации среди его значений, полученных в n параллельных опыта j -й строки матрицы.

Если найденное значение r для любого i -го измерения не превосходит по абсолютной величине табличного значения r для выбранного уровня значимости и числа степеней свободы $f=n-2$, то гипотеза об однородности результатов наблюдений принимается. Если рассчитанное значения $r_{\max}$ ($r_{\min}$) превышает табличное, то оцениваемый результат может быть отнесен к грубым и не включаться в расчет.

5) Проверяли гипотезу об однородности экстремальных дисперсий с помощью F -критерия Фишера:

$$F = \frac{S_{\max}^2}{S_{\min}^2}, \quad (\text{Б.8})$$

где $S_{\max}^2$ и $S_{\min}^2$ - наибольшая и наименьшая дисперсия в серии опытов.

Если фактическое (расчетное) значение F_p – критерия меньше табличного $F_{\text{таблица}}$ Для соответствующих степеней свободы и принятого уровня значимости ($P=1-\alpha=0,95$), то дисперсии однородны.

6) Однородность полученного ряда дисперсий проверяли с помощью G-критерия Кохрена:

$$G_p = \frac{S_{\max}^2}{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_N^2} = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{j=1}^N S_j^2}. \quad (\text{Б.9})$$

Дисперсии однородны, если расчетное значение G_p -критерия не превышает табличного значения $G_{\text{таблица}}$ -критерия.

7) Если дисперсии S_j^2 опытов однородны, то вычисляли дисперсию S_y^2 воспроизводимости эксперимента по выражению:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N S_j^2, \quad (\text{Б.10})$$

где N – число опытов или число строк матрицы планирования.

8) По результатам эксперимента вычисляли коэффициенты модели. Свободный член b_0 определяли по формуле:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{y}_j. \quad (\text{Б.11})$$

Коэффициенты регрессии, характеризующие линейные эффекты, вычисляем по выражению:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{ij} \bar{y}_j. \quad (\text{Б.12})$$

где i – номер факторов;

x_{ij} – кодированные значения i -го фактора в j -м опыте.

9) Вычислив коэффициенты модели, проверяли их значимость. Проверку значимости коэффициентов производили путем сравнением

абсолютной величины коэффициента с доверительным интервалом.

10) При активном планировании эксперимента, когда в каждой строке плана число параллельных опытов n одинаково, дисперсию коэффициентов регрессии S_{bi}^2 коэффициента определяли по формуле:

$$S_{bi}^2 = \frac{S_y^2}{nN}. \quad (\text{Б.13})$$

11) Ошибку в определении коэффициента регрессии вычисляли по формуле:

$$S_{bi} = +\sqrt{S_{bi}^2}. \quad (\text{Б.14})$$

12) Доверительный интервал Δb_i находили по формуле:

$$\Delta b_i = \pm t \cdot S_{bi}, \quad (\text{Б.15})$$

где t – табличное значение критерия при принятом уровне значимости и числе степеней свободы f , с которым определялась дисперсия S_y^2 ; при равномерном дублировании опытов число степеней свободы находится по выражению $f = (n-1)N$.

13) Коэффициент значим, если его абсолютная величина больше доверительного интервала. Статистически значимые коэффициенты подставляли в уравнение регрессии.

14) После расчета коэффициентов модели и проверки их значимости определяли дисперсию $S_{ад}^2$ адекватности, которая характеризует рассеяние эмпирических значений $\bar{y}_j$ относительно расчетных $\hat{y}_j$, определенных по найденному уравнению регрессии. Дисперсию адекватности определяли по формуле:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{j=1}^N (\bar{y}_j - \hat{y}_j)^2}{N - m}, \quad (\text{Б.16})$$

где $\bar{y}_j$ – экспериментальное (среднее арифметическое) значение параметра оптимизации в j -м опыте;

$\hat{y}_j$ – расчетное значение параметра оптимизации, вычисленное по модели для условий j -го опыта;

N – число строк матрицы;

m – число значимых коэффициентов уравнения, включая b_0 .

15) Гипотезу адекватности найденной модели проверяли по F-критерию Фишера:

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2}. \quad (Б.17)$$

Если значение $F_p < F_{таблица}$ Для принятого уровня значимости 0,05 и соответствующих чисел степеней свободы, то модель считаем адекватной. При $F_p > F_{таблица}$ Гипотезу адекватности отвергаем.

16) Так как полученное уравнение регрессии, где факторы представлены в кодированном виде, неудобно для интерпретации полученных результатов и практических расчетов, поэтому его преобразовывали по формулам перехода:

$$x_j = \frac{\tilde{x}_j - \tilde{x}_{j0}}{I_j}, \quad (Б.18)$$

где x_j – кодированное значение фактора;

$\tilde{x}_j$ - натуральное значение фактора;

$\tilde{x}_{j0}$ - натуральное значение основного уровня;

I_j – интервал варьирования;

j – номер фактора.

17) После получения модели объекта проводили его оптимизацию, т.е. отыскание таких значений факторов, которые приводили бы к экстремуму целевой функции.

С помощью многократного последовательного изучения поверхности отклика и продвижения в факторном пространстве методом крутого восхождения осуществляли в направлении наибольшего изменения функции [55] (рисунок Б.1).

Поиск оптимума методом крутого восхождения проводили с учетом [110, 420] в следующей последовательности:

- Вблизи исходной (нулевой) точки X_0 проводили эксперимент по плану $N=2^k$, где N – число строк в матрице плана, и k – число факторов. Результаты эксперимента подвергали статистической обработке и определяли коэффициенты b_i уравнения (Б. 2).

- Один из влияющих факторов принимали за базовый и для него вычисляли произведение соответствующего коэффициента уравнения на интервал варьирования. Например, для первого фактора это произведение имеет вид $b_1 \Delta x_1$.

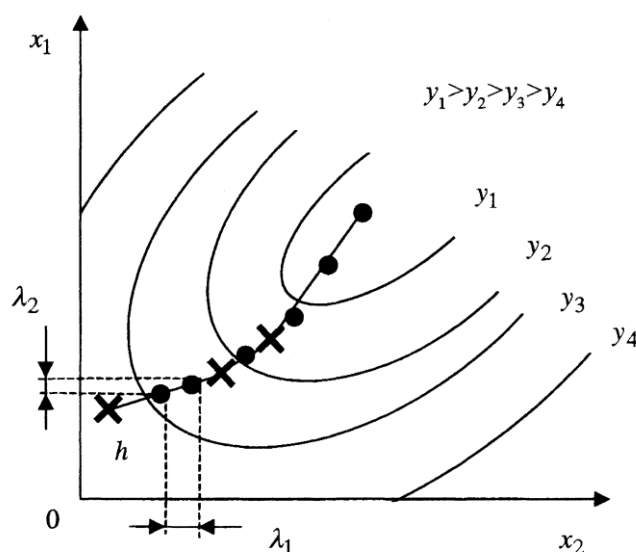


Рисунок Б.1 - Поиск экстремума методом крутого восхождения

- Для базового фактора выбирали шаг движения Δx_1^* , с которым будет осуществляться оптимизация. Обычно $\Delta x_1^* \leq \Delta x_1$.
- Вычисляли отношение:

$$\gamma = \frac{\Delta x_1^*}{b_1 \Delta x_1}, \quad (\text{Б.19})$$

с помощью которого для всех остальных факторов рассчитывали шаг движения к оптимальной области учитывая знаки коэффициентов b_i по формуле:

$$\Delta x_i^* = \gamma b_i \Delta x_i \quad (\text{Б.20})$$

Движение к оптимуму начинали из центра плана, который использовали для получения модели. Значения факторов на каждом новом шаге находили путём прибавления Δx_1^* к соответствующим предыдущим значениям. Движение продолжали до тех пор, пока не будет найдено максимальное значение целевой функции.

Обработку результатов измерений других экспериментальных величин, используемых в исследовании, проводили путем вычисления средней величины $\bar{x}$ и среднего квадратичного отклонения S_j по формулам (Б.3) и (Б.5).

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Статистическая обработка результатов исследования

Таблица В.1 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_1 – температура сортировки

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	294,5	303,3	298,7	306,0	294,7	302,8	299,2	305,2	
y_2	294,4	303,4	298,7	305,9	294,5	302,4	298,8	305,5	
$\bar{y}_1$	294,45	303,35	298,70	305,95	294,60	302,60	299,00	305,35	
S_j^2	0,0050	0,0050	0,0000	0,0050	0,0200	0,0800	0,0800	0,0450	0,2400

Таблица В.2 – Оценка параметров функции отклика для y_1 – температуры сортировки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	$S_{ад}^2$	F_p
0,33	0,092	300,5	3,81	1,75	-0,11	0	-0,41	-0,23	0,0058	0,19

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,33 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Сравниваем F_p с $F_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=2$ и $f_2=8$, который равен $F_{табл.}=4,46$, т.е. расчетное значение $F_p=0,19 < F_{табл.}=4,46$.

Таблица В.3 – Статистическая обработка результатов для y_2 – прирост температуры сортировки от выделенного тепла, при смешении спирта и воды

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	10,5	12,4	9,4	9,9	10,5	11,8	9,75	9,65	
y_2	10,15	12,7	9,25	10	10,25	11,65	10,05	9,9	
$\bar{y}_2$	10,33	12,55	9,33	9,95	10,38	11,73	9,9	9,78	
S_j^2	0,0613	0,045	0,0112	0,005	0,0313	0,0112	0,045	0,0313	0,2412

Таблица В.4 – Оценка параметров функции отклика для y_2 – прироста температуры сортировки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	$S_{ад}^2$	F_p
12,26	0,092	283,49	0,51	-0,75	-0,05	0,02	-0,38	0,103	3,43

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,25 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Сравниваем F_p с $F_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=4$ и $f_2=8$, который равен $F_{табл.}=3,84$, т.е. расчетное

значение $F_p=3,43 < F_{\text{табл.}}=3,84$.

Таблица В.5 – Статистическая обработка результатов для y_3 – дегустационная оценка

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	9,37	9,36	9,44	9,42	9,5	9,48	9,48	9,47	
y_2	9,38	9,35	9,44	9,43	9,52	9,46	9,5	9,46	
$\bar{y}_3$	9,375	9,355	9,44	9,425	9,51	9,47	9,49	9,465	
S_j^2	0,00005	0,00005	0	0,00005	0,0002	0,0002	0,0002	0,00005	0,0008

Таблица В.6 – Оценка параметров функции отклика для y_3 – дегустационная оценка

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{13}	b_{23}	$S_{ад}^2$	F_p
0,25	0,00575	9,4438	-0,0113	0,0138	0,0413	0,0013	-0,0037	-0,0187	0,00006	0,63

Сравниваем G_p с $G_{\text{табл.}}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{\text{табл.}}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,25 < G_{\text{табл.}}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны.

Сравниваем F_p с $F_{\text{табл.}}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=2$ и $f_2=8$, который равен $F_{\text{табл.}}=4,46$, т.е. расчетное значение $F_p=0,63 < F_{\text{табл.}}=4,46$.

Таблица В.7 – Статистическая обработка результатов для y_4 – крепость сортировки

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	39,95	40,06	40,04	40,02	40,05	40,04	40,05	40,04	
y_2	39,97	39,99	40,01	40,00	40,02	40,00	39,98	39,99	
$\bar{y}_4$	39,96	40,025	40,025	40,01	40,035	40,02	40,015	40,015	
S_j^2	0,0002	0,0025	0,0005	0,0002	0,0005	0,0008	0,0025	0,0013	0,0083

Таблица В.8 – Оценка параметров функции отклика для y_4 – крепости сортировки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,30	0,018	40,0163	0,0038	0,0038	0,0088	0,0138	0,0006	0,6

Сравниваем G_p с $G_{\text{табл.}}$. При $\alpha=0,05$ $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{\text{табл.}}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,30 < G_{\text{табл.}}=0,68$ следовательно, дисперсии строк однородны. Сравниваем F_p с $F_{\text{табл.}}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=7$ и $f_2=8$, который равен $F_{\text{табл.}}=3,5$, т.е. расчетное

значение $F_p=0,6 < F_{\text{табл.}}=3,5$.

Таблица В.9 – Статистическая обработка результатов для y_5 – щелочность сортировки

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	0,4	0,4	0,4	0,4	1,4	1,4	1,4	1,4	
y_2	0,4	0,4	0,4	0,4	1,4	1,4	1,4	1,4	
$\bar{y}_5$	0,4	0,4	0,4	0,4	1,4	1,4	1,4	1,4	
S_j^2	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Таблица В.10 – Оценка параметров функции отклика для y_5 – щелочности сортировки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0	0	0,9	0	0	0,5	0	0	0

Сравниваем G_p с $G_{\text{табл.}}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$ который равен $G_{\text{табл.}}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0 < G_{\text{табл.}}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Сравниваем F_p с $F_{\text{табл.}}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=6$ и $f_2=8$, который равен $F_{\text{табл.}}=3,58$, т.е. расчетное значение $F_p=0 < F_{\text{табл.}}=3,58$.

Таблица В.11 – Статистическая обработка результатов для y_6 – уровень pH сортировки

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	8,2	8,48	8,24	8,24	8,62	8,85	8,95	8,8	
y_2	8,21	8,47	8,25	8,25	8,6	8,83	8,9	8,82	
$\bar{y}_6$	8,205	8,475	8,245	8,245	8,61	8,84	8,925	8,81	
S_j^2	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,0002	0,0002	0,0013	0,0002	0,0021

Таблица В.12 – Оценка параметров функции отклика для y_6 – уровня pH сортировки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{23}	$S_{ад}^2$	F_p
0,61	0,0092	8,544	0,048	0,012	0,252	-0,009	-0,077	-0,019	0,059	0,00071	2,73

Сравниваем G_p с $G_{\text{табл.}}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который будет равен $G_{\text{табл.}}=0,68$, т.е. $G_p=0,61 < G_{\text{табл.}}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Сравниваем F_p с $F_{\text{табл.}}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $F_{\text{табл.}}=5,32$, т.е. расчетное значение $F_p=2,73 < F_{\text{табл.}}=5,32$.

Таблица В.13 – Статистическая обработка результатов для y_7 – МК альдегидов

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	3,2	2,98	3,2	3,3	2,9	3,08	3,13	3,2	
y_2	3,18	2,99	3,19	3,27	2,9	3,1	3,1	3,15	
$\bar{y}_7$	3,19	2,985	3,195	3,285	2,9	3,09	3,115	3,175	
S_j^2	0,0002	0,00005	0,00005	0,0005	0,0	0,0002	0,0005	0,0013	0,0027

Таблица В.14 – Оценка параметров функции отклика для y_7 – МК альдегидов

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,47	0,01035	3,117	0,017	0,076	-0,047	-0,053	0,00067	2,03

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$ при $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. $G_p=0,47 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Сравниваем F_p с $F_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=3$ и $f_2=8$, который равен $F=4,07$, т.е. расчетное значение $F_p=2,03 < F_{табл.}=4,07$.

Таблица В.15 – Статистическая обработка результатов для y_8 – МК сивушных масел

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	2,6	2,7	2,6	2,4	2,7	2,8	2,8	2,5	
y_2	2,6	2,7	2,6	2,4	2,7	2,7	2,8	2,5	
$\bar{y}_8$	2,6	2,7	2,6	2,4	2,7	2,75	2,8	2,45	
S_j^2	0	0	0	0	0	0,005	0	0,005	0,01

Таблица В.16 – Оценка параметров функции отклика для y_8 – МК сивушных масел

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{23}	$S_{ад}^2$	F_p
0,5	0,02	2,625	-0,05	-0,0625	0,05	-0,0125	-0,0875	-0,025	0,0125	0,0008	0,64

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,5 < G_{табл.}=0,68$, то есть дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=0,64 < F_{табл.}=5,32$, при $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$.

Таблица В.17 – Статистическая обработка результатов для y_9 – МК эфиров

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
y_1	1,95	2,00	1,98	1,99	1,96	1,98	1,98	2,00	
y_2	1,99	1,98	1,98	2,00	1,97	2,00	1,99	1,97	
$\bar{y}_9$	1,97	1,99	1,98	1,995	1,965	1,99	1,985	1,985	
S_j^2	0,0008	0,0002	0	0,00005	0,00005	0,0002	0,00005	0,0005	0,0018

Таблица В.18 – Оценка параметров функции отклика для y_9 – МК эфиров

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,44	0,0087	1,985	0,008	0,005	0	-0,003	0,00011	0,49

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,44 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=0,49 < F_{табл.}=3,50$ при $\alpha=0,05$, $f_1=7$ и $f_2=8$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Результаты исследования органолептических свойств водки

Дегустационная карточка (водка)

«02» февраля 2008 г

ФИО дегустатора Ловелин А.И.Занимаемая должность нач. лаборатории

Наименование или номер образца	уровень водки: 9,40 - 9,59 – низкий 9,60 - 9,75 – средний 9,75 – 10,0 – высокий	Примечания	
		аромат	вкус
Исходная сортировка	9,45	резковатый спиртовой	слабоватый
Варка 01	9,42	сметанный	горель долом, чем в сортир. нех
02	9,44	сметанный	новш., с горьковат-привкусом
03	9,45	резковат. спиртовой	горьковатый
04	9,50	характерный водочный	сметанный
05	9,47	сметанный	привкус кисло-горький
06	9,49	сметанный	кисло-горький
07	9,43	характ. водочный	кисло-горький
08	9,44	резковатый	резковатый, похож на исходн
09			

Замечания: По эталонному образцу Кузьмина СортировкаПодпись дегустатора: 

Дегустационная карточка (водка)

«14» февраля 2008 г

ФИО дегустатора Ловелин А.И.Занимаемая должность нач. лаборатории

Наименование или номер образца	уровень водки: 9,40 - 9,59 – низкий 9,60 - 9,75 – средний 9,75 – 10,0 – высокий	Примечания	
		аромат	вкус
Исходная сортировка	9,45	вотр.м. спиртовой	слабоватый
Фильтрат 9	9,46	сметанный	горьковатый, сметан
10	9,44	резковатый	горьковатый
11	9,41	резковатый	кисло-горький
12	9,47	резковатый	сметанный
Исходная сортировка 2	9,45	характ. спиртовой	умеренно кислый
Фильтрат 13	9,45	резковатый	умеренно кислый
14	9,46	сметанный	смет. горький
15	9,42	резковатый	с горьким, т.е. тепловатый
16	9,48	сметанный	сметанный, горьковат

Замечания: Эталонный образец КузьминаПодпись дегустатора: 

Рисунок Г.1 - Дегустационные оценки водки

Дегустационная карточка (водка)

«02» февраля 2008 г

ФИО дегустатора

Шевченко

Занимаемая должность

зам. начальника лаборатории

Наименование или номер образца	уровень водки: 9,40 - 9,59 – низкий 9,60 - 9,75 – средний 9,75 – 10,0 – высокий	Примечания	
		аромат	вкус
исходная сертифицир.	9,50	густой спиртовой	довольно приятный
Фильтрам 01	9,40	слаженный	слабо-сладкий
Фильтрам 02	9,40	слаженный	горький с фруктами
Фильтрам 03	9,45	спиртовой	жгучий с горечью
Фильтрам 04	9,42	водочный	умеренно жгучий, в горло в послевкусии
Фильтрам 05	9,45	слаженный	жгучий, с горечью
Фильтрам 06	9,46	слабый	горьковатый
Фильтрам 07	9,45	слаженный	жгучий с горечью в носу
Фильтрам 08	9,48	спиртовой	умеренно жгучий

Замечания:

Подпись дегустатора:

Шевченко

Дегустационная карточка (водка)

«1» февраля 2008 г

ФИО дегустатора

Шевченко

Занимаемая должность

зам. нач. лаборатории

Наименование или номер образца	уровень водки: 9,40 - 9,59 – низкий 9,60 - 9,75 – средний 9,75 – 10,0 – высокий	Примечания	
		аромат	вкус
исходная сорт 1	9,50	спиртовой жгучий	слабо-сладкий жгучий
филтрам 9	9,42	слаженный	горький
филтрам 10	9,48	водочный	слабо-жгучий
филтрам 11	9,48	слаженный	горьковатый
филтрам 12	9,45	слаженный	жгучий с горечью
исход. сорт 2	9,50	густой спиртовой	слабо жгучий
филтрам 13	9,45	водочный	горьковатый
филтрам 14	9,43	слаженный	с горечью в носу
филтрам 15	9,46	слаженный	слабо жгучий
филтрам 16	9,45	водочный	жгучий с горечью

Замечания:

Подпись дегустатора:

Шевченко

Рисунок Г.2 - Дегустационные оценки водки

Дегустационная карточка

(водка)

«2» февраля 2008 г

ФИО дегустатора

Скрятова

Занимаемая должность

химик

Наименование или номер образца	уровень водки: 9,40 - 9,59 – низкий 9,60 - 9,75 – средний 9,75 – 10,0 – высокий	Примечания	
		аромат	вкус
Исходн. сортир.	9,45	характерный	жирный
01	9,42	полный	жирный горький
02	9,40	сильный	жирный
03	9,43	резкий	жирный
04	9,40	сильный, аром.	жирный
05	9,45	жирный	жирный
06	9,46	жирный	жирный
07	9,43	жирный	жирный
08	9,43	жирный	жирный

Замечания:

Подпись дегустатора:



Дегустационная карточка

(водка)

«4» февраля 2008 г

ФИО дегустатора

Скрятова В.В.

Занимаемая должность

химик

Наименование или номер образца	уровень водки: 9,40 - 9,59 – низкий 9,60 - 9,75 – средний 9,75 – 10,0 – высокий	Примечания	
		аромат	вкус
Исходное	9,45	характерн. спирт.	жирный
9	9,47	жирный	жирный
10	9,42	жирный	жирный
11	9,45	жирный	жирный
12	9,45	характерный, спирт.	жирный
Исходн. сорт. 2	9,45	характерный	жирный
13	9,45	жирный	жирный
14	9,48	жирный	жирный
15	9,40	жирный	жирный
16	9,50	жирный	жирный

Замечания:

Эксперимент Куркина

Подпись дегустатора:



Рисунок Г.3 - Дегустационные оценки водки

Дегустационная карточка

(водка)

«2» февраля 2008 г

ФИО дегустатора

Мурашов Д.В.

Занимаемая должность химик-инженер

Наименование или номер образца	уровень водки: 9,40 - 9,59 – низкий 9,60 - 9,75 – средний 9,75 – 10,0 – высокий	Примечания	
		аромат	вкус
Исходная	9,59	резкий характерный	сладкий мягкий
Фильтрат 01	9,48	слабый водочный	горький песткий
Фильтрат 02	9,40	более песткий с оттенком спиртового	горький песткий
Фильтрат 03	9,51	более песткий с оттенком спиртового	с горчинкой песткий
Фильтрат 04	9,55	слабый водочный	с горчинкой мягкий
Фильтрат 05	9,56	слабый водочный	кисловатый горький
Фильтрат 06	9,53	слабый водочный	кисловатый горький
Фильтрат 07	9,50	характерный водочный	горьковатый
Фильтрат 08	9,48	резкий спиртовой	жестковатый с горчинкой

Замечания:

Подпись дегустатора:

Мурашов Д.В.

Форма Д-2/в

Дегустационная карточка

(водка)

«4» февраля 2008 г

ФИО дегустатора

Мурашов Д.В.

Занимаемая должность инженер-химик

Наименование или номер образца	уровень водки: 9,40 - 9,59 – низкий 9,60 - 9,75 – средний 9,75 – 10,0 – высокий	Примечания	
		аромат	вкус
Исходная сортировка	9,59	спиртовой резкий	сладковатый мягкий
Фильтрат 09	9,47	слабый водочный	горьковатый с оттенком
Фильтрат 10	9,43	слабый водочный	горьковатый песткий
Фильтрат 11	9,40	слабый спиртовой	горьковатый песткий
Фильтрат 12	9,45	слабый спиртовой	горьковатый с оттенком
Фильтрат 13	9,47	слабый водочный	горьковатый с оттенком
Фильтрат 14	9,49	слабый водочный	горьковатый с оттенком
Фильтрат 15	9,42	слабый водочный	горьковатый песткий
Фильтрат 16	9,48	слабый водочный	горьковатый с оттенком
Исходная сорт 2	9,58	спиртовой резкий	сладковатый мягкий

Замечания:

Подпись дегустатора:

Мурашов Д.В.

Рисунок Г.4 - Дегустационные оценки водки

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Результаты исследования образцов сортировки и водки методом газовой хроматографии и методом жидкостной хроматографии

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	исходная сортировка образец 0
Дата и время:	04.02.2008 15:54:46	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2081.1	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Скуратова	Разведение:	1
		Пробирка:	
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.834	ацетальдегид	альдегиды	0.116	0.056	0.58618	мг/дм3	ПИД-1
7.530	метанол	метанол	4.189	1.060	0.00294	об. %	ПИД-1
7.920	изопропанол	сивушные масла	0.324	0.088	1.16890	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.116	0.056	0.58618	мг/дм3	1
метанол	4.189	1.060	0.00294	об. %	1
сивушные масла	0.324	0.088	1.16890	мг/дм3	1
	192855.174	45700.038			1

Хроматограммы

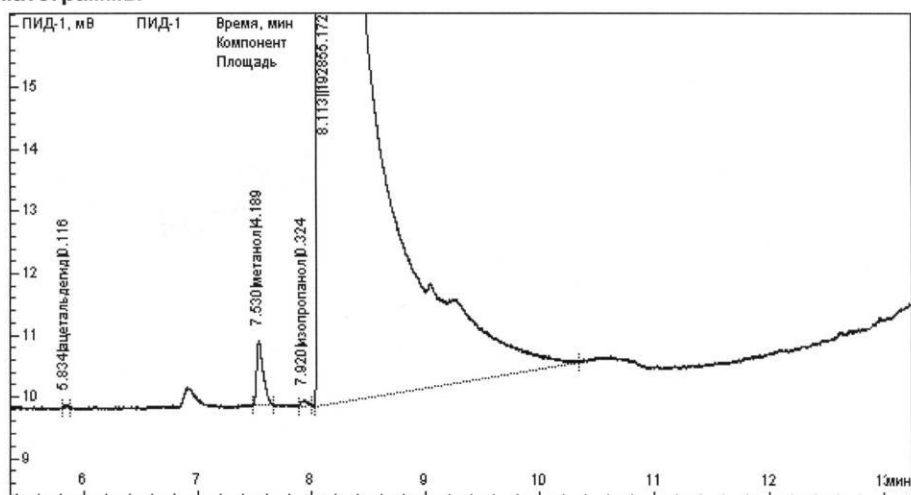


Рисунок Д.1 - Газовая хроматограмма исходной сортировки

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 01, фильтрат 01
Дата и время:	23.01.2008 9:23:58	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.1	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
		Пробирка:	

Комментарии: Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.863	ацетальдегид	альдегиды	0.045	0.048	0.22551	мг/дм3	ПИД-1
7.565	метанол	метанол	3.899	0.826	0.00273	об. %	ПИД-1
7.968	изопропанол	сивушные масла	0.242	0.079	0.87360	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.045	0.048	0.22551	мг/дм3	1
метанол	3.899	0.826	0.00273	об. %	1
сивушные масла	0.242	0.079	0.87360	мг/дм3	1
	185750.770	35912.903			1

Хроматограммы

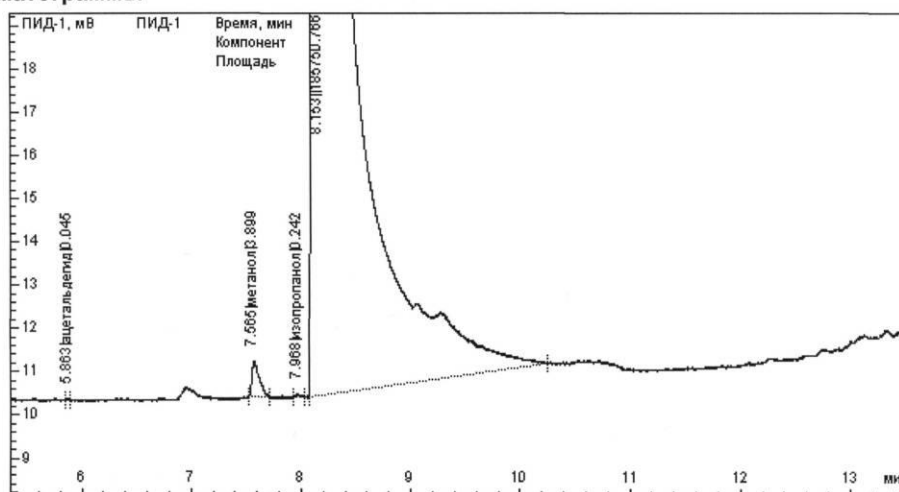


Рисунок Д.2 - Газовая хроматограмма водки (образец №1)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 02, фильтрат 02
Дата и время:	23.01.2008 11:38:03	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.2	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
		Пробирка:	
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.870	ацетальдегид	альдегиды	0.112	0.064	0.56797	мг/дм3	ПИД-1
7.571	метанол	метанол	4.012	0.848	0.00281	об. %	ПИД-1
7.961	изопропанол	сивушные масла	0.339	0.094	1.22408	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.112	0.064	0.56797	мг/дм3	1
метанол	4.012	0.848	0.00281	об. %	1
сивушные масла	0.339	0.094	1.22408	мг/дм3	1
	185537.157	37078.871			1

Хроматограммы

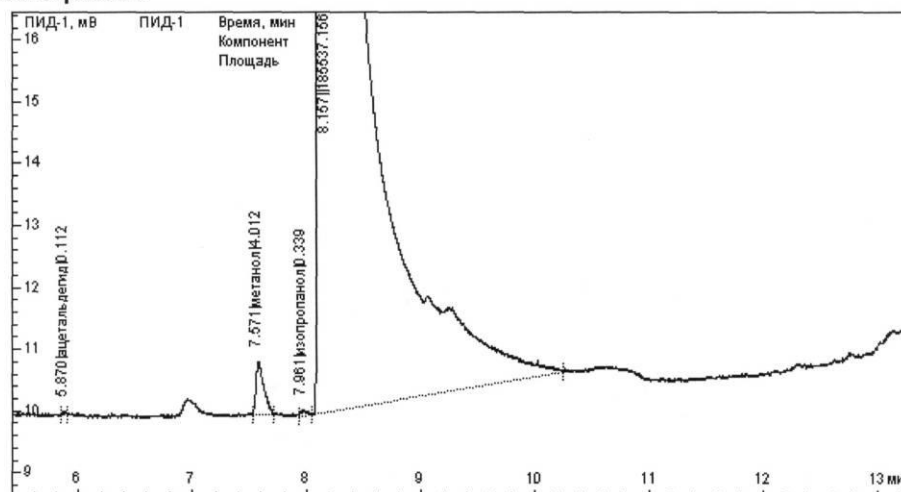


Рисунок Д.3 - Газовая хроматограмма водки (образец №2)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 03, фильтрат 03
Дата и время:	24.01.2008 9:54:02	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.3	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
		Пробирка:	
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.863	ацетальдегид	альдегиды	0.103	0.064	0.51912	мг/дм3	ПИД-1
7.559	метанол	метанол	4.156	0.909	0.00291	об. %	ПИД-1
7.950	изопропанол	сивушные масла	0.310	0.078	1.12010	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.103	0.064	0.51912	мг/дм3	1
метанол	4.156	0.909	0.00291	об. %	1
сивушные масла	0.310	0.078	1.12010	мг/дм3	1
	190876.091	38878.724			1

Хроматограммы

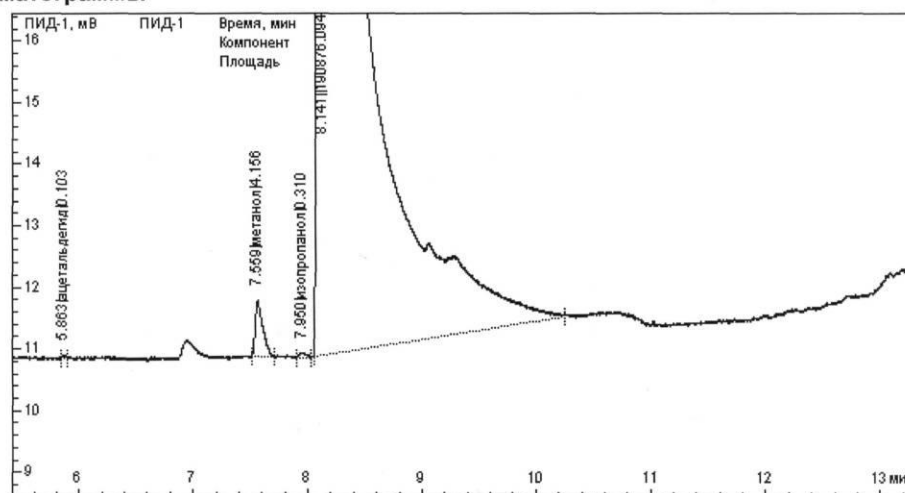


Рисунок Д.4 - Газовая хроматограмма водки (образец №3)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 04, фильтрат 04
Дата и время:	24.01.2008 10:19:34	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.4	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.853	ацетальдегид	альдегиды	0.085	0.055	0.43062	мг/дм3	ПИД-1
7.573	метанол	метанол	3.917	0.871	0.00275	об. %	ПИД-1
7.956	изопропанол	сивушные масла	0.232	0.091	0.83850	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.085	0.055	0.43062	мг/дм3	1
метанол	3.917	0.871	0.00275	об. %	1
сивушные масла	0.232	0.091	0.83850	мг/дм3	1
	188969.078	39808.732			1

Хроматограммы

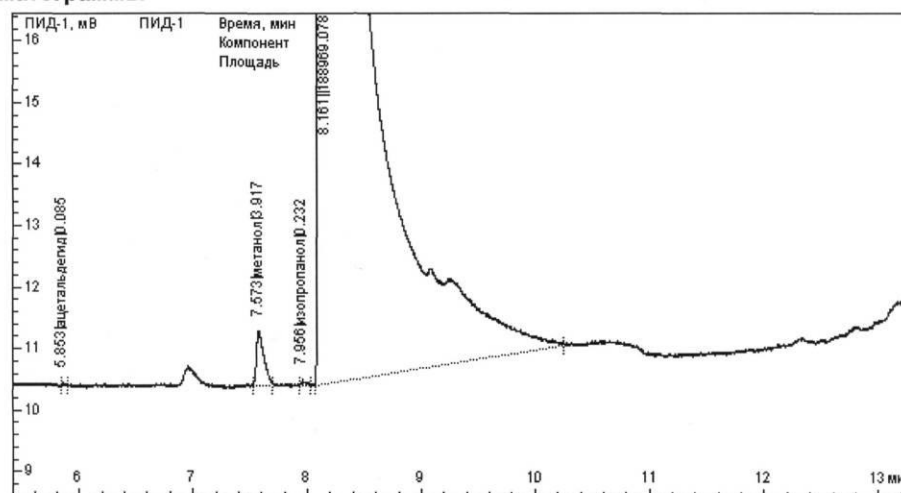


Рисунок Д.5 - Газовая хроматограмма водки (образец №4)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 05, фильтрат 05
Дата и время:	24.01.2008 17:33:03	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.5	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Муратов	Разведение:	1
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.853	ацетальдегид	альдегиды	0.155	0.065	0.78368	мг/дм3	ПИД-1
7.550	метанол	метанол	3.891	0.824	0.00273	об. %	ПИД-1
7.934	изопропанол	сивушные масла	0.296	0.076	1.06655	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.155	0.065	0.78368	мг/дм3	1
метанол	3.891	0.824	0.00273	об. %	1
сивушные масла	0.296	0.076	1.06655	мг/дм3	1
	182440.278	35790.589			1

Хроматограммы

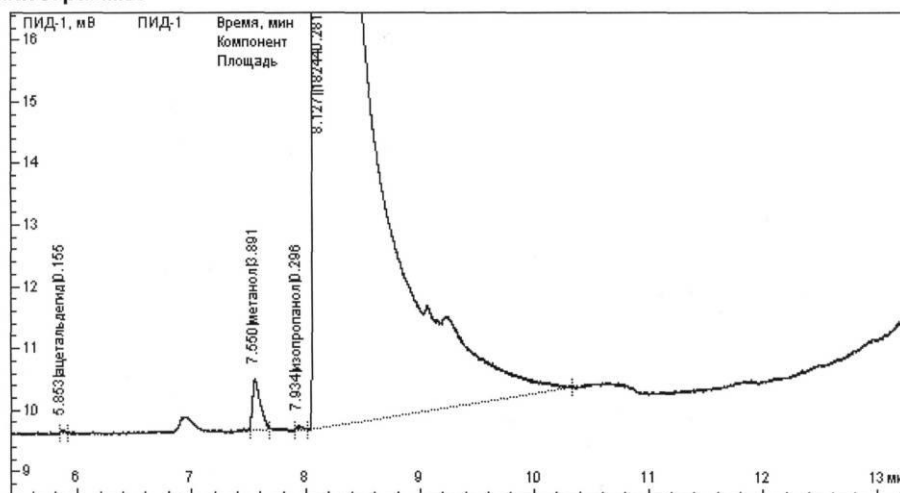


Рисунок Д.6 - Газовая хроматограмма водки (образец №5)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 06, фильтрат 06
Дата и время:	24.01.2008 18:01:27	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.6	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Муратов	Разведение:	1
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.853	ацетальдегид	альдегиды	0.155	0.065	0.78368	мг/дм3	ПИД-1
7.550	метанол	метанол	3.891	0.824	0.00273	об. %	ПИД-1
7.934	изопропанол	сивушные масла	0.296	0.076	1.06655	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.155	0.065	0.78368	мг/дм3	1
метанол	3.891	0.824	0.00273	об. %	1
сивушные масла	0.296	0.076	1.06655	мг/дм3	1
	182440.278	35790.589			1

Хроматограммы

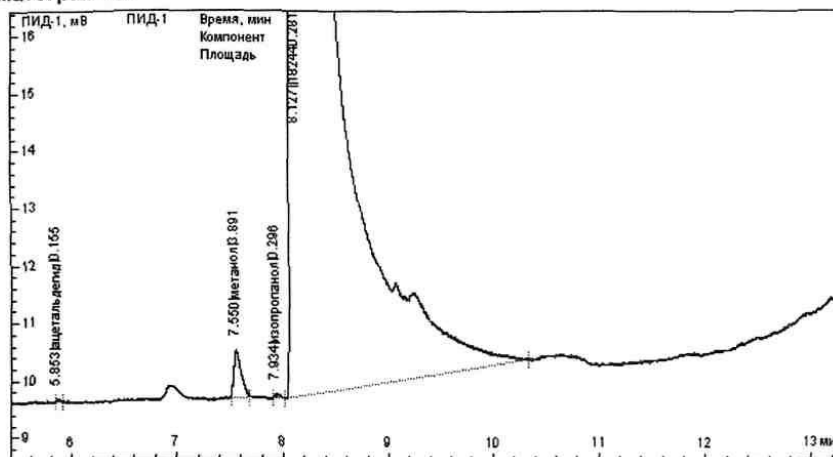


Рисунок Д.7 - Газовая хроматограмма водки (образец №6)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innnowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 07, фильтрат 07
Дата и время:	24.01.2008 18:32:35	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.7	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Муратов	Разведение:	1
		Пробирка:	

Комментарии: Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.841	ацетальдегид	альдегиды	0.077	0.046	0.39110	мг/дм3	ПИД-1
7.548	метанол	метанол	3.928	0.923	0.00276	об. %	ПИД-1
7.948	изопропанол	сивушные масла	0.427	0.116	1.54225	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.077	0.046	0.39110	мг/дм3	1
метанол	3.928	0.923	0.00276	об. %	1
сивушные масла	0.427	0.116	1.54225	мг/дм3	1
	181762.678	40046.468			1

Хроматограммы

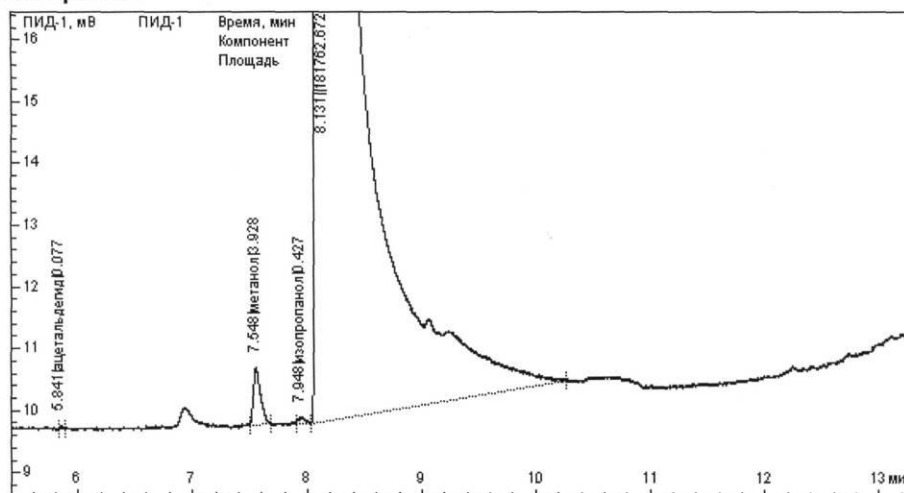


Рисунок Д.8 - Газовая хроматограмма водки (образец №7)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 08, фильтрат 08
Дата и время:	25.01.2008 10:17:46	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.8	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Муратов	Разведение:	1
		Пробирка:	
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.844	ацетальдегид	альдегиды	0.130	0.051	0.65576	мг/дм3	ПИД-1
7.546	метанол	метанол	4.083	0.862	0.00286	об. %	ПИД-1
7.934	изопропанол	сивушные масла	0.286	0.080	1.03144	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.130	0.051	0.65576	мг/дм3	1
метанол	4.083	0.862	0.00286	об. %	1
сивушные масла	0.286	0.080	1.03144	мг/дм3	1
	184287.785	36843.739			1

Хроматограммы

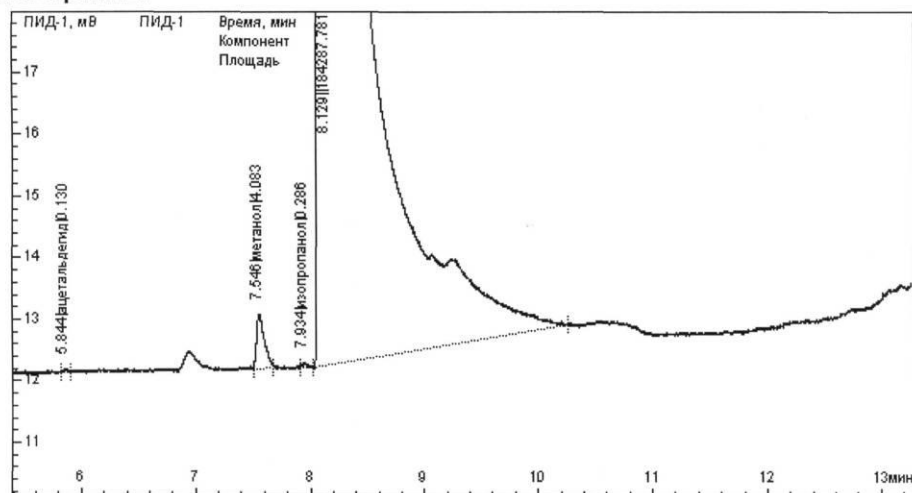


Рисунок Д.9 - Газовая хроматограмма водки (образец №8)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5µm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 09, фильтрат 09
Дата и время:	01.02.2008 17:18:08	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2066.1	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Муратов	Разведение:	1
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.844	ацетальдегид	альдегиды	0.130	0.051	0.65576	мг/дм3	ПИД-1
7.546	метанол	метанол	4.083	0.862	0.00286	об. %	ПИД-1
7.934	изопропанол	сивушные масла	0.286	0.080	1.03144	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.130	0.051	0.65576	мг/дм3	1
метанол	4.083	0.862	0.00286	об. %	1
сивушные масла	0.286	0.080	1.03144	мг/дм3	1
	184287.785	36843.739			1

Хроматограммы

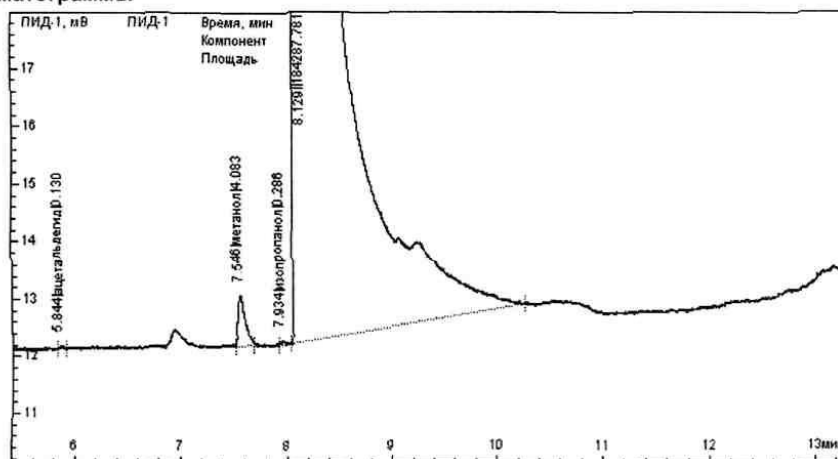


Рисунок Д.10 - Газовая хроматограмма водки (образец №9)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	НР Innowax 60m*0.32mm*0.5µm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 10, фильтрат 10
Дата и время:	30.01.2008 17:15:57	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2086.10	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
		Пробирка:	
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.843	ацетальдегид	альдегиды	0.106	0.058	0.53456	мг/дм3	ПИД-1
7.549	метанол	метанол	4.018	0.958	0.00280	об. %	ПИД-1
7.943	изопропанол	сивушные масла	0.222	0.076	0.87360	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.106	0.058	0.53456	мг/дм3	1
метанол	4.018	0.958	0.00280	об. %	1
сивушные масла	0.222	0.076	0.87360	мг/дм3	1
	188873.073	41081.877			1

Хроматограммы

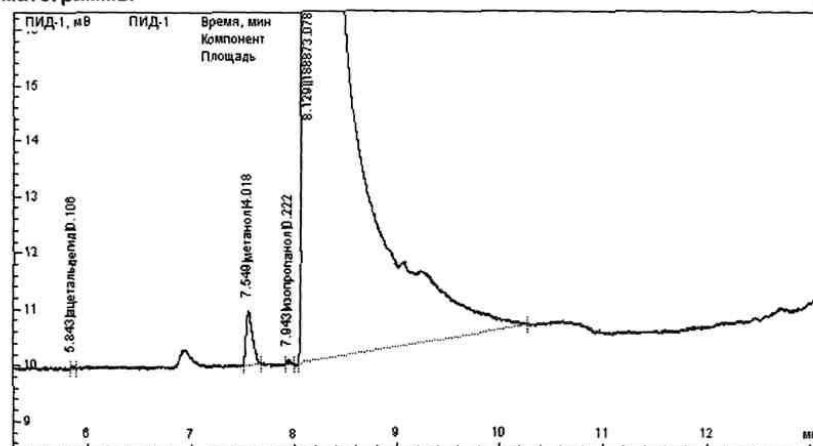


Рисунок Д.11 - Газовая хроматограмма водки (образец №10)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5μm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 11, фильтрат 11
Дата и время:	30.01.2008 16:38:00	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.11	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.857	ацетальдегид	альдегиды	0.176	0.088	0.89362	мг/дм ³	ПИД-1
7.558	метанол	метанол	4.152	0.920	0.00291	об. %	ПИД-1
7.952	изопропанол	сивушные масла	0.277	0.081	1.00133	мг/дм ³	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.176	0.088	0.89362	мг/дм ³	1
метанол	4.152	0.920	0.00291	об. %	1
сивушные масла	0.277	0.081	1.00133	мг/дм ³	1
	190060.584	39991.595			1

Хроматограммы

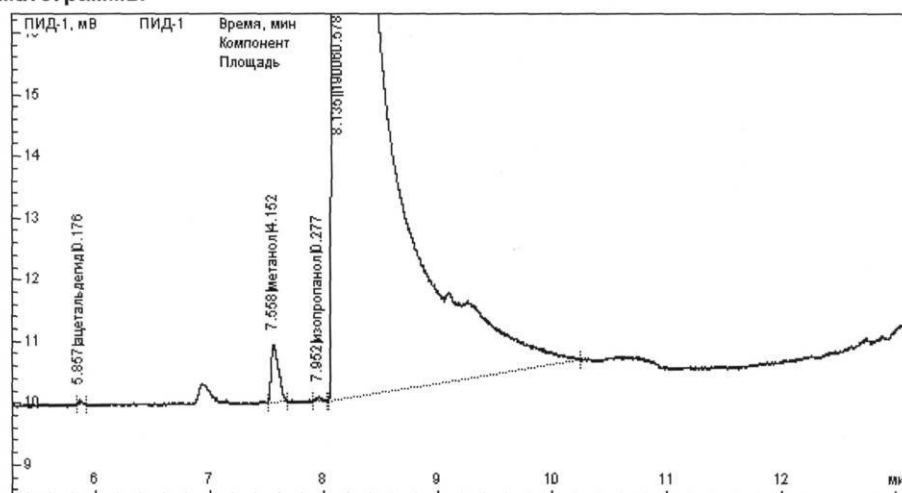


Рисунок Д.12 - Газовая хроматограмма водки (образец №11)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5µm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 12, фильтрат 12
Дата и время:	30.01.2008 15:52:18	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.12	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.861	ацетальдегид	альдегиды	0.110	0.054	0.43062	мг/дм ³	ПИД-1
7.559	метанол	метанол	4.060	0.926	0.00285	об. %	ПИД-1
7.945	изопропанол	сивушные масла	0.271	0.072	0.97942	мг/дм ³	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.110	0.054	0.43062	мг/дм ³	1
метанол	4.060	0.926	0.00285	об. %	1
сивушные масла	0.271	0.072	0.97942	мг/дм ³	1
	189712.833	39787.979			1

Хроматограммы

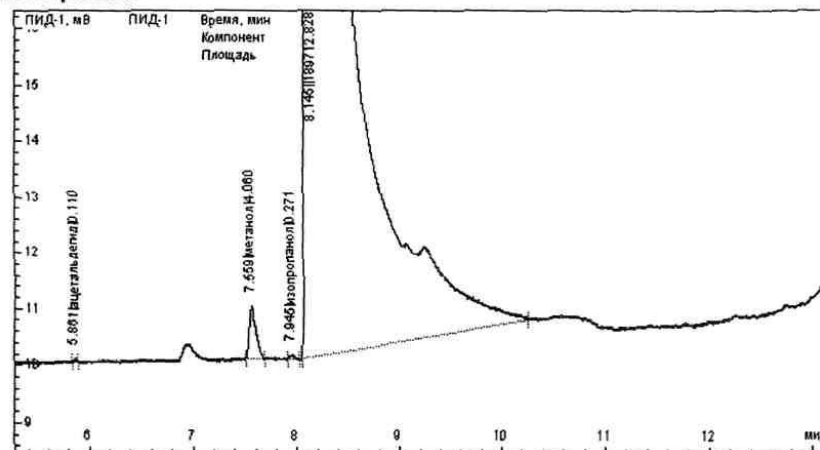


Рисунок Д.13 - Газовая хроматограмма водки (образец №12)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP INNOWax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 13, фильтрат 13
Дата и время:	30.01.2008 15:21:04	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.13	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
		Пробирка:	

Комментарии: Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.859	ацетальдегид	альдегиды	0.091	0.044	0.46244	мг/дм3	ПИД-1
7.559	метанол	метанол	3.751	0.777	0.00263	о6.%	ПИД-1
7.963	изопропанол	сивушные масла	0.302	0.080	1.08838	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.091	0.044	0.46244	мг/дм3	1
метанол	3.751	0.777	0.00263	о6.%	1
сивушные масла	0.302	0.080	1.08838	мг/дм3	1
	189168.384	36809.758			1

Хроматограммы

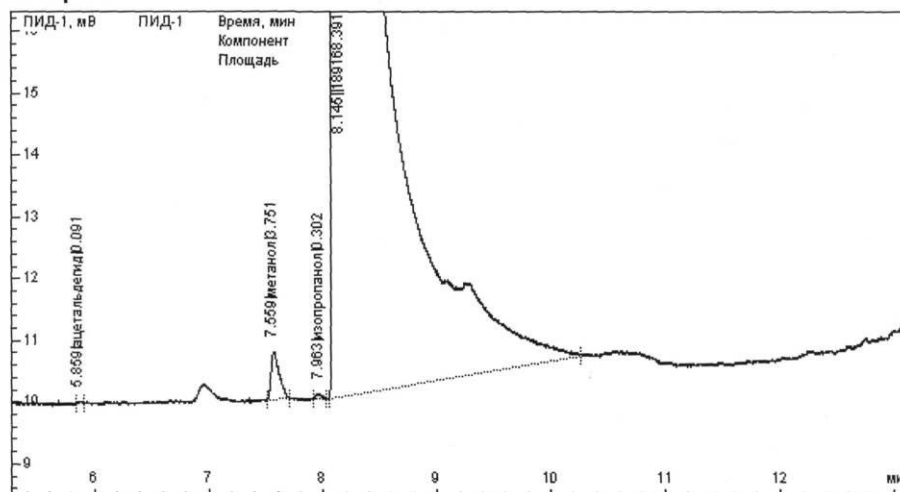


Рисунок Д.14 - Газовая хроматограмма водки (образец №13)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 14, фильтрат 14
Дата и время:	30.01.2008 17:42:49	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.14	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
		Пробирка:	
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.870	ацетальдегид	альдегиды	0.112	0.064	0.56797	мг/дм3	ПИД-1
7.571	метанол	метанол	4.012	0.848	0.00281	об. %	ПИД-1
7.961	изопропанол	сивушные масла	0.339	0.094	1.22408	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.112	0.064	0.56797	мг/дм3	1
метанол	4.012	0.848	0.00281	об. %	1
сивушные масла	0.339	0.094	1.22408	мг/дм3	1
	185537.157	37078.871			1

Хроматограммы

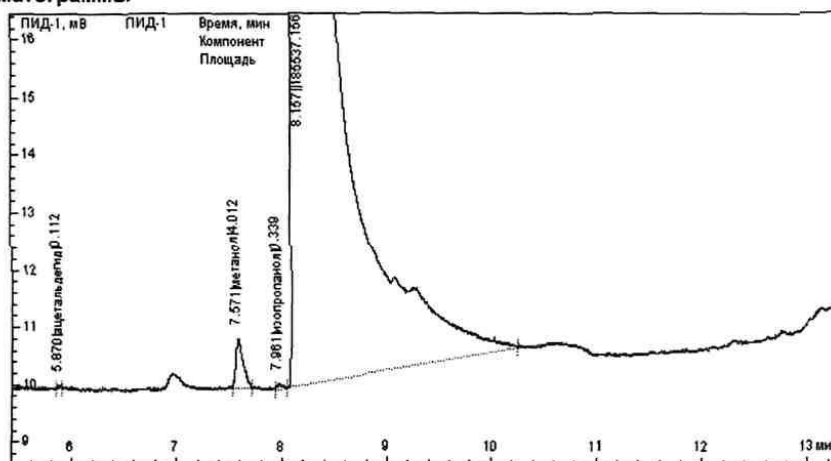


Рисунок Д.15 - Газовая хроматограмма водки (образец №14)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5mkm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 15, фильтрат 15
Дата и время:	30.01.2008 13:44:19	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.15	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Скуратова	Разведение:	1
		Пробирка:	
Комментарии:	Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08		

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.842	ацетальдегид	альдегиды	0.077	0.047	0.32918	мг/дм3	ПИД-1
7.545	метанол	метанол	3.930	0.806	0.00274	об. %	ПИД-1
7.954	изопропанол	сивушные масла	0.314	0.087	1.12923	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.077	0.047	0.32918	мг/дм3	1
метанол	3.930	0.806	0.00274	об. %	1
сивушные масла	0.314	0.087	1.12923	мг/дм3	1
	191561.121	36771.374			1

Хроматограммы

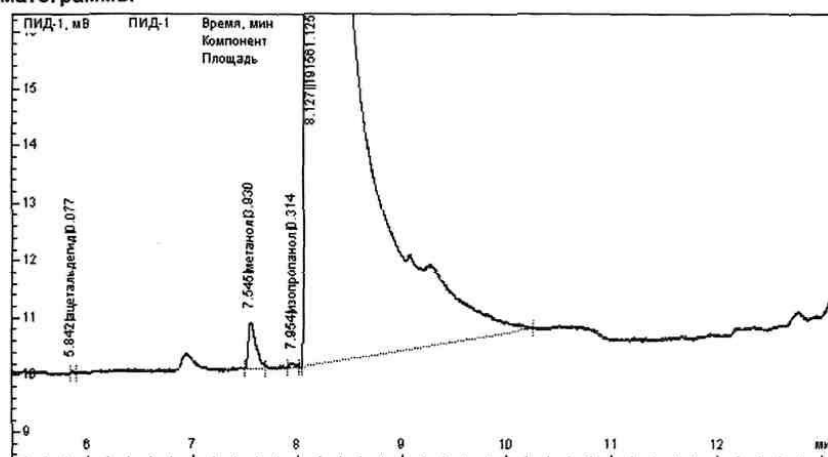


Рисунок Д.16 - Газовая хроматограмма водки (образец №15)

Отчет хроматограммы

Паспорт хроматограммы

Проект:	СПИРТ_6-07-07	Колонка:	HP Innowax 60m*0.32mm*0.5µm
Название метода:	ВОДКА_76/18	Проба:	образец 16, фильтрат 16
Дата и время:	30.01.2008 14:50:07	Метод расчета:	Абсолютная градуировка
Анализ.Хроматограмма:	2098.16	Объем, мкл:	0.398
Оператор:	Димитриев	Разведение:	1
		Пробирка:	

Комментарии: Эксперимент Кузьмина январь-февраль 08

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Детектор
5.863	ацетальдегид	альдегиды	0.103	0.064	0.51912	мг/дм3	ПИД-1
7.559	метанол	метанол	4.156	0.909	0.00291	об. %	ПИД-1
7.950	изопропанол	сивушные масла	0.310	0.078	1.12010	мг/дм3	ПИД-1

Расчет по группам

Группа	Площадь	Высота	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
альдегиды	0.103	0.064	0.51912	мг/дм3	1
метанол	4.156	0.909	0.00291	об. %	1
сивушные масла	0.310	0.078	1.12010	мг/дм3	1
	190876.091	38878.724			1

Хроматограммы

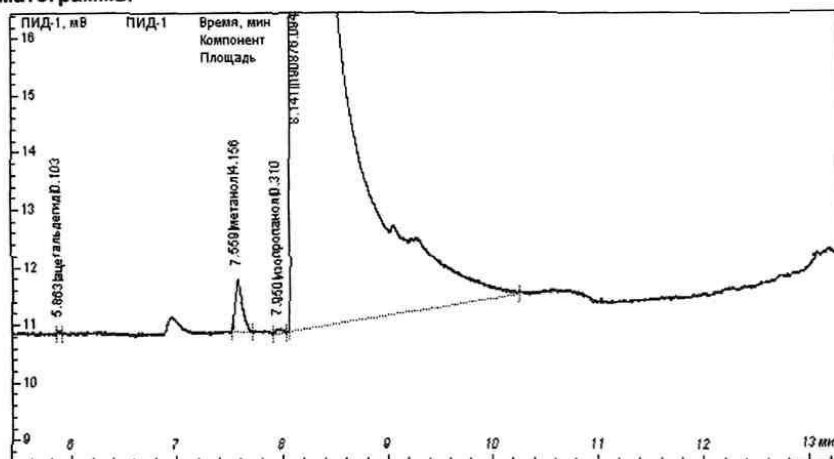


Рисунок Д.17 - Газовая хроматограмма водки (образец №16)

Report date: 05/02/2008 17:21:11
 Printed by:

Ident: Исходная сортировка 23.01.08
 Analysis from: 23/01/2008 13:48:52
 File: s1231348.CHW Last save: 05/02/2008 08:14:34
 Modified! Manual peaks!
 Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
 Run operator:
 Analysis number: 3856

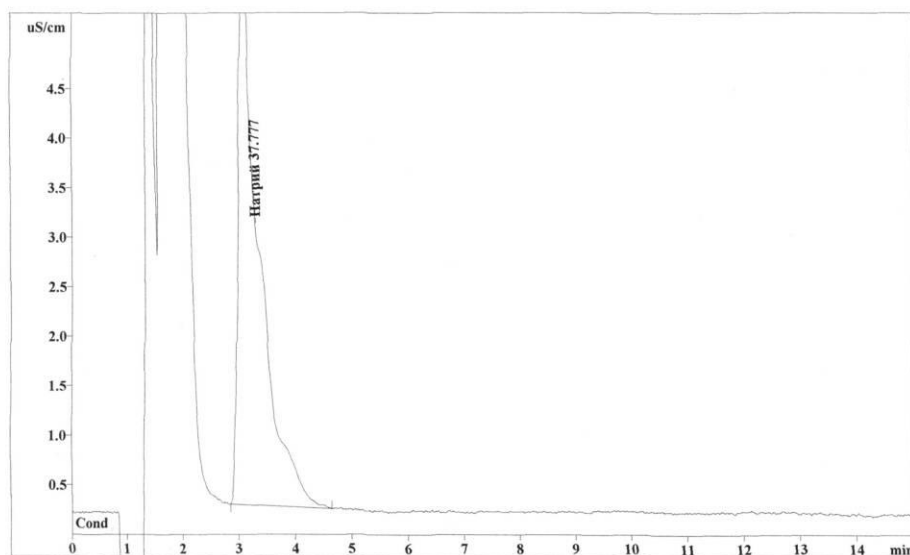
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
 Info 2: pH=2,80
 Vial number: 1
 Volume: 20.0 µl
 Dilution: 100.00
 Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
 Size: 4.0 x 125 mm
 Number: 6.1010.000
 Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
 B:
 C:

Flow: 1.00 mL/min
 Temperature: 20.0°C
 Pressure: 6.8 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention	Area	TP	Conc.	Name
min	uS/cm*sec		mg/L	
3.28	143.455	92	37.777	Натрий

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.18 - Ионная хроматограмма исходной сортировки

Report date: 05/02/2008 17:23:30
Printed by:

Ident: Сортировка 01 23.01.08
Analysis from: 23/01/2008 15:27:53
File: s1231527.CHW Last save: 05/02/2008 07:34:50

Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3860

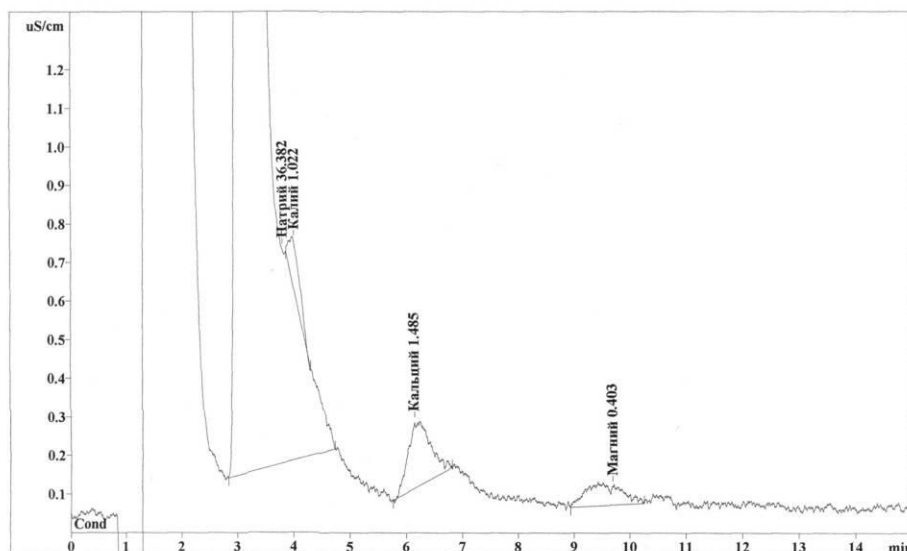
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH=2,82
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 6.7 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention	Area	TP	Conc.	Name
min	uS/cm*sec		mg/L	
3.81	138.157	5	36.382	Натрий
4.02	1.661	2003	1.022	Калий
6.15	4.717	1117	1.485	Кальций
9.70	2.624	695	0.403	Магний
15.01	147.158	955	39.292	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.19 - Ионная хроматограмма водки (образец №1)

Report date: 05/02/2008 17:25:04
Printed by:

Ident: Сортировка 02 23.01.08
Analysis from: 23/01/2008 15:46:45
File: s1231546.CHW Last save: 05/02/2008 07:27:26

Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3861

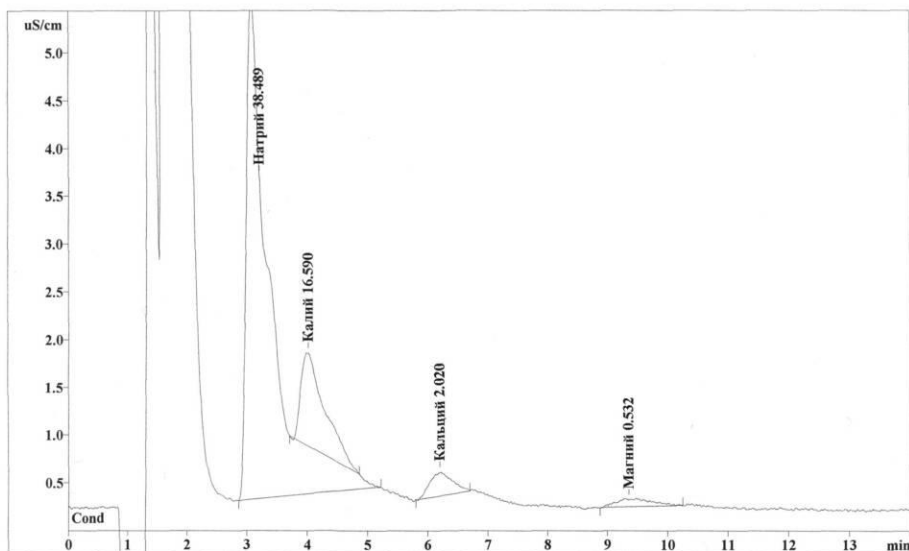
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH=2,95
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 6.7 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.21	146.159	124	38.489	Натрий
4.02	26.966	482	16.590	Калий
6.18	6.417	1264	2.020	Кальций
9.35	3.459	786	0.532	Магний
14.01	183.000	664	57.631	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.20 - Ионная хроматограмма водки (образец №2)

Report date: 05/02/2008 17:25:52
Printed by:

Ident: Сортировка 03 24.01.08
Analysis from: 24/01/2008 11:00:16
File: s1241100.CHW Last save: 04/02/2008 17:01:38
Manual peaks!

Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3867

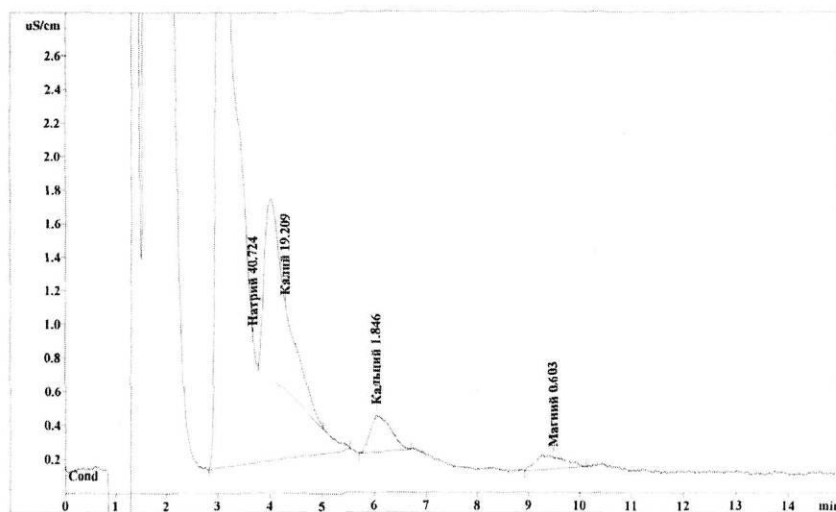
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0 °C
Pressure: 7.0 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.68	154.646	7	40.724	Натрий
4.30	31.222	108	19.209	Калий
6.04	5.862	1132	1.846	Кальций
9.49	3.274	855	0.603	Магний
15.01	195.005	525	62.282	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.21 - Ионная хроматограмма водки (образец №3)

Report date: 05/02/2008 17:26:43
 Printed by:

Ident: Сортировка 04 24.01.08
 Analysis from: 24/01/2008 11:36:09
 File: s1241136.CHW Last save: 04/02/2008 16:59:32
 Manual peaks!
 Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
 Run operator:
 Analysis number: 3869

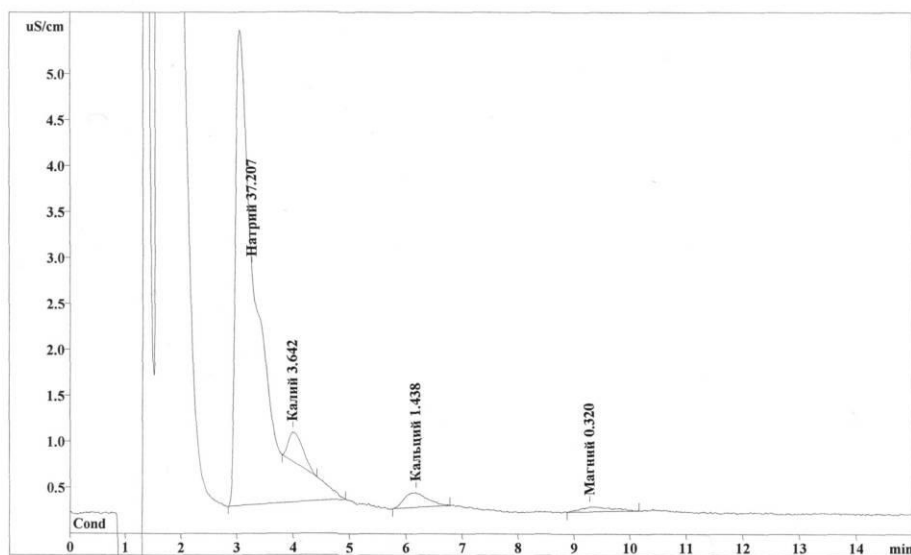
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
 Info 2: pH
 Vial number: 1
 Volume: 20.0 µl
 Dilution: 100.00
 Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
 Size: 4.0 x 125 mm
 Number: 6.1010.000
 Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
 B:
 C:

Flow: 1.00 mL/min
 Temperature: 20.0°C
 Pressure: 6.9 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.27	141.289	80	37.207	Натрий
4.00	5.920	1022	3.642	Калий
6.17	4.567	1041	1.438	Кальций
9.29	2.084	1460	0.320	Магний
15.01	153.860	901	42.607	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.22 - Ионная хроматограмма водки (образец №4)

Report date: 05/02/2008 17:54:08
Printed by:

Ident: Сортировка 05 24.01.08
Analysis from: 24/01/2008 17:14:55
File: s1241714.CHW Last save: 05/02/2008 07:40:22
Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3883

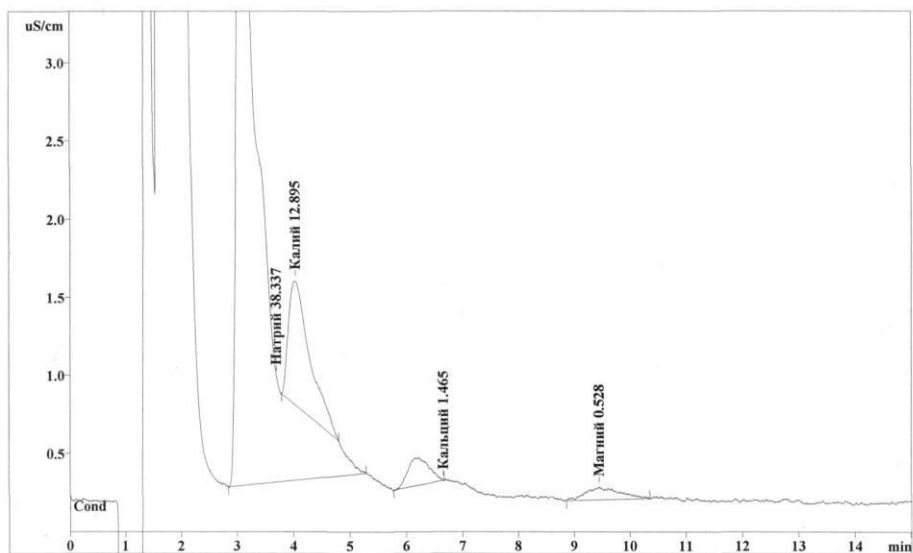
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 6.8 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.70	145.580	7	38.337	Натрий
4.03	20.960	528	12.895	Калий
6.66	4.653	0	1.465	Кальций
9.45	3.435	1070	0.528	Магний
15.01	174.627	401	53.225	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.23 - Ионная хроматограмма водки (образец №5)

Report date: 05/02/2008 17:58:25
Printed by:

Ident: Сортировка 06 24.01.08
Analysis from: 24/01/2008 16:39:34
File: s1241639.CHW Last save: 05/02/2008 07:46:16
Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3881

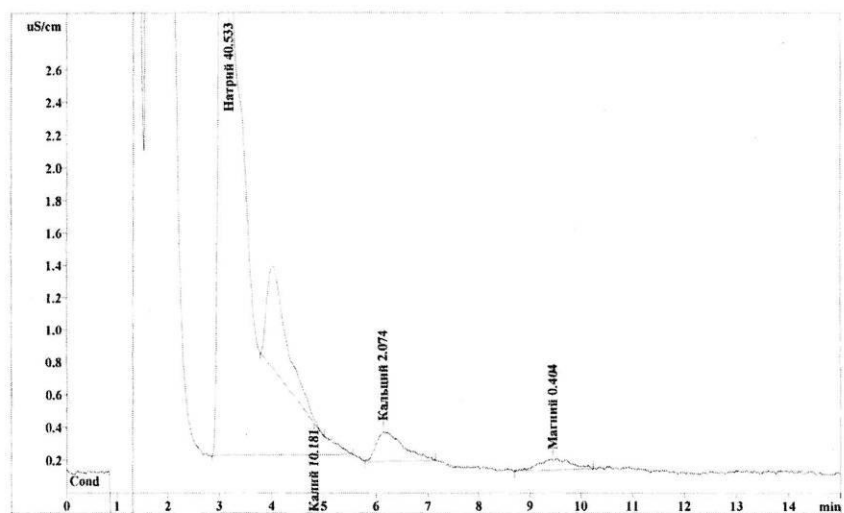
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 6.8 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention	Area	TP	Conc.	Name
min	uS/cm*sec		mg/L	
3.18	153.918	156	40.533	Натрий
4.81	16.548	1	10.181	Калий
6.14	6.588	655	2.074	Кальций
9.45	3.081	805	0.404	Магний
15.01	180.136	404	53.261	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.24 - Ионная хроматограмма водки (образец №6)

Report date: 05/02/2008 17:29:14
Printed by:

Ident: Сортировка 07 24.01.08
Analysis from: 24/01/2008 17:30:55
File: s1241730.CHW Last save: 05/02/2008 07:24:46
Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3884

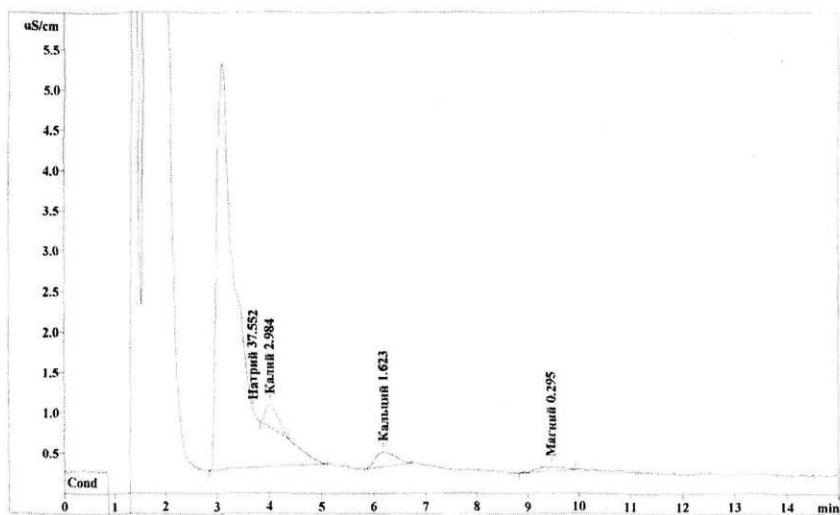
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 6.8 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention	Area	TP	Conc.	Name
min	µS/cm*sec		mg/L	
3.70	142.599	8	37.552	Натрий
4.02	4.850	1276	2.984	Калий
6.19	4.836	1235	1.623	Кальций
9.48	1.919	1240	0.295	Магний
15.01	154.204	940	42.353	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.25 - Ионная хроматограмма водки (образец №7)

Report date: 05/02/2008 17:30:10
Printed by:

Ident: Сортировка 08 28.01.08
Analysis from: 28/01/2008 14:16:26
File: s1281416.CHW Last save: 04/02/2008 16:55:06

Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3894

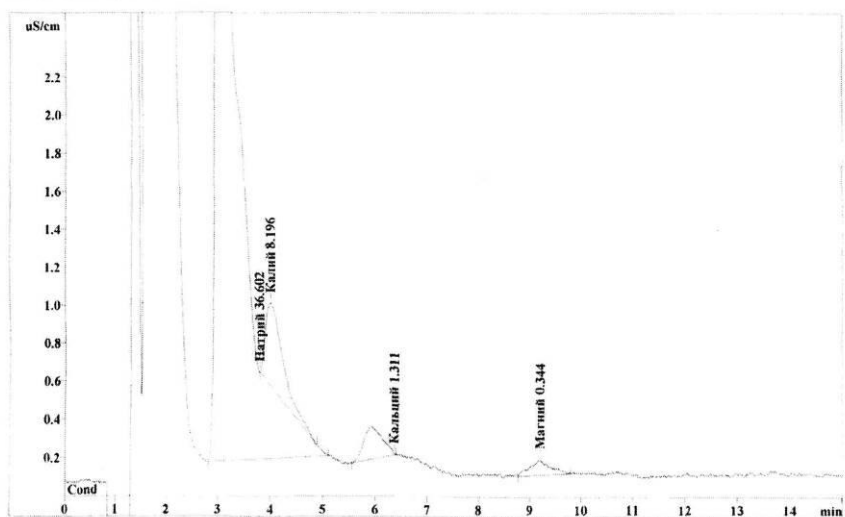
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 7.1 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention	Area	TP	Conc.	Name
min	uS/cm*sec		mg/L	
3.79	138.992	3	36.602	Натрий
3.99	10.071	666	8.196	Калий
6.37	4.165	1	1.311	Кальций
9.21	2.240	2466	0.344	Магний
15.01	155.468	784	44.454	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.26 - Ионная хроматограмма водки (образец №8)

Report date: 05/02/2008 17:48:38
 Printed by:

Ident: Сортировка 09 28.01.08
 Analysis from: 28/01/2008 14:34:10
 File: s1281434.CHW Last save: 05/02/2008 07:44:46

Manual peaks!
 Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
 Run operator:
 Analysis number: 3895

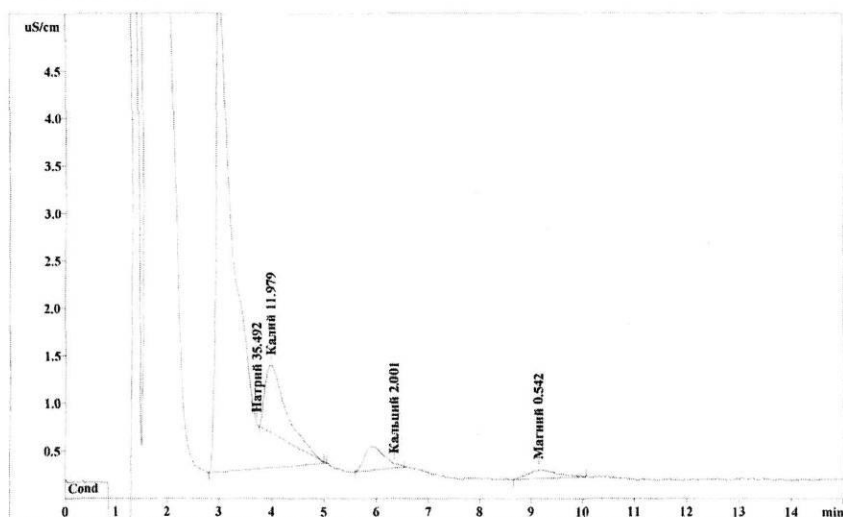
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
 Info 2: pH
 Vial number: 1
 Volume: 20.0 µl
 Dilution: 100.00
 Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
 Size: 4.0 x 125 mm
 Number: 6.1010.000
 Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
 B:
 C:

Flow: 1.00 mL/min
 Temperature: 20.0°C
 Pressure: 7.1 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention	Area	TP	Conc.	Name
min	uS/cm*sec		mg/L	
3.73	134.778	4	35.492	Натрий
3.99	19.471	471	11.979	Калий
6.35	6.672	36	2.001	Кальций
9.16	3.523	1241	0.542	Магний
15.01	164.444	438	50.113	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.27 - Ионная хроматограмма водки (образец №9)

Report date: 05/02/2008 17:32:00
Printed by:

Ident: Сортировка 10 28.01.08
Analysis from: 28/01/2008 15:14:06
File: s1281514.CHW Last save: 05/02/2008 07:07:02
Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3897

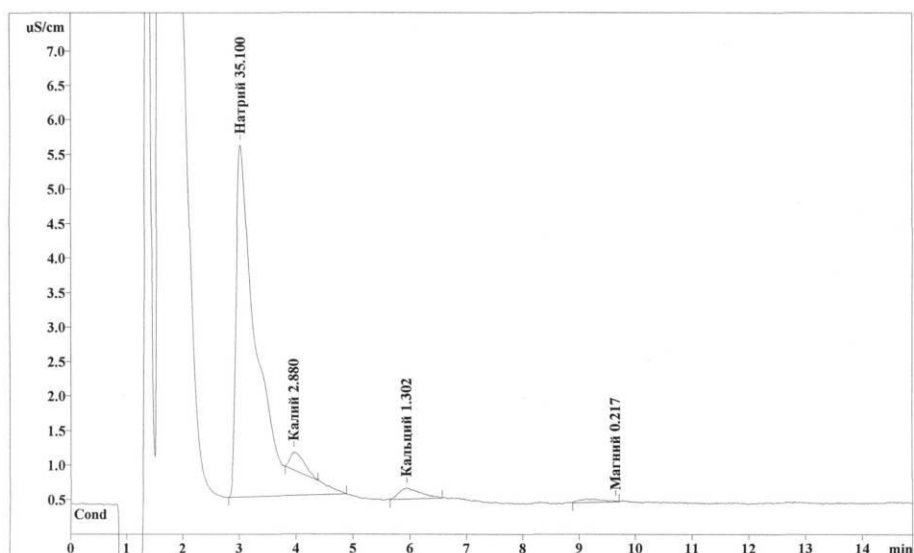
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 7.1 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.02	133.288	302	35.100	Натрий
3.97	4.682	1042	2.880	Калий
5.95	4.136	1204	1.302	Кальций
9.65	1.414	72	0.217	Магний
15.01	143.519	655	39.500	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.28 - Ионная хроматограмма водки (образец №10)

Report date: 05/02/2008 17:46:30
 Printed by:

Ident: Сортировка 11 28.01.08
 Analysis from: 28/01/2008 15:55:34
 File: s1281555.CHW Last save: 04/02/2008 16:49:32

Manual peaks!
 Method: Cation 1 ммол 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
 Run operator:
 Analysis number: 3899

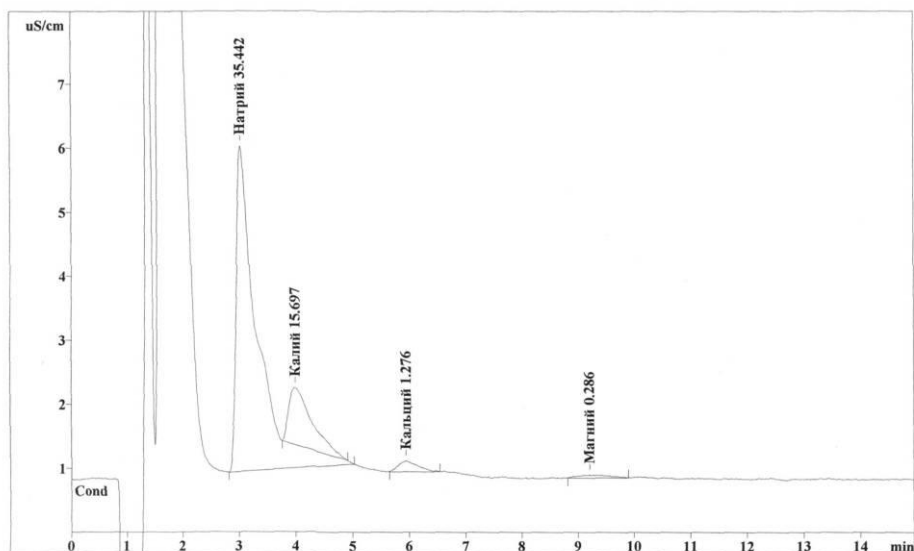
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
 Info 2: pH
 Vial number: 1
 Volume: 20.0 µl
 Dilution: 100.00
 Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
 Size: 4.0 x 125 mm
 Number: 6.1010.000
 Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
 B:
 C:

Flow: 1.00 mL/min
 Temperature: 20.0°C
 Pressure: 7.1 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.03	134.586	294	35.442	Натрий
3.99	25.514	432	15.697	Калий
5.94	4.054	1434	1.276	Кальций
9.20	1.862	1436	0.286	Магний
15.01	166.017	899	52.701	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.29 - Ионная хроматограмма водки (образец №11)

Report date: 05/02/2008 18:02:32
Printed by:

Ident: Сортировка 12 28.01.08
Analysis from: 28/01/2008 16:50:49
File: s1281650.CHW Last save: 05/02/2008 07:49:10
Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3902

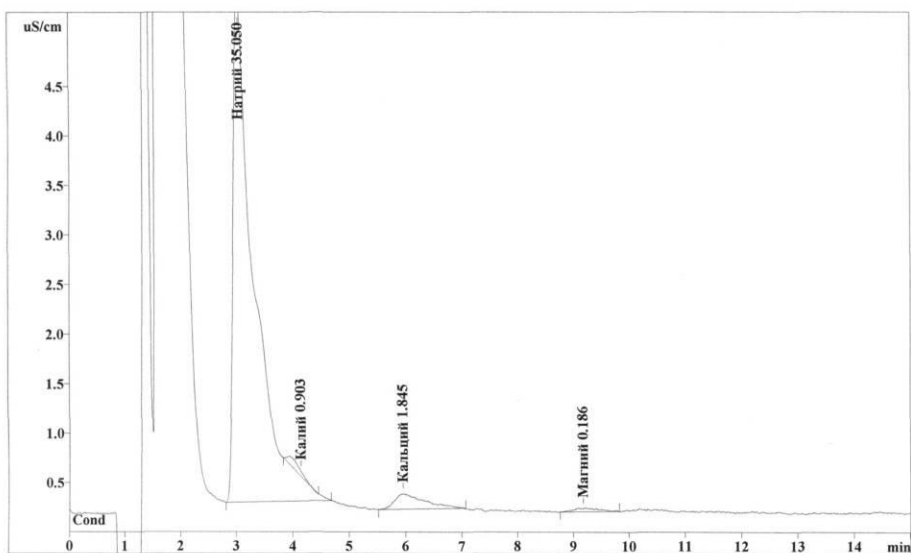
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 7.1 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.03	133.100	304	35.050	Натрий
4.14	1.467	429	0.903	Калий
5.96	5.859	584	1.845	Кальций
9.17	1.208	1154	0.186	Магний
15.01	141.635	618	37.983	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.30 - Ионная хроматограмма водки (образец №12)

Report date: 05/02/2008 17:33:30
 Printed by:

Ident: Сортировка 13 30.01.08
 Analysis from: 30/01/2008 15:42:16
 File: sl301542.CHW Last save: 04/02/2008 17:08:38

Manual peaks!
 Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
 Run operator:
 Analysis number: 3952

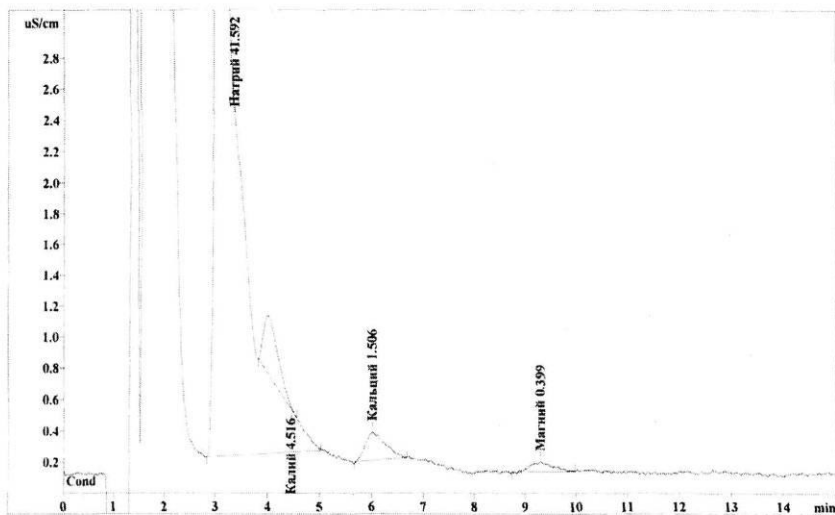
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
 Info 2: pH
 Vial number: 1
 Volume: 20.0 µl
 Dilution: 100.00
 Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
 Size: 4.0 x 125 mm
 Number: 6.1010.000
 Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
 B:
 C:

Flow: 1.00 mL/min
 Temperature: 20.0°C
 Pressure: 7.2 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.37	157.941	49	41.592	Натрий
4.45	7.341	0	4.516	Калий
6.01	4.782	1203	1.506	Кальций
9.30	1.944	2200	0.399	Магний
15.01	172.008	863	47.913	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.31 - Ионная хроматограмма водки (образец №13)

Report date: 05/02/2008 17:34:13
Printed by:

Ident: Сортировка 14 30.01.08
Analysis from: 30/01/2008 16:05:53
File: s1301605.CHW Last save: 05/02/2008 08:14:30
Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3953

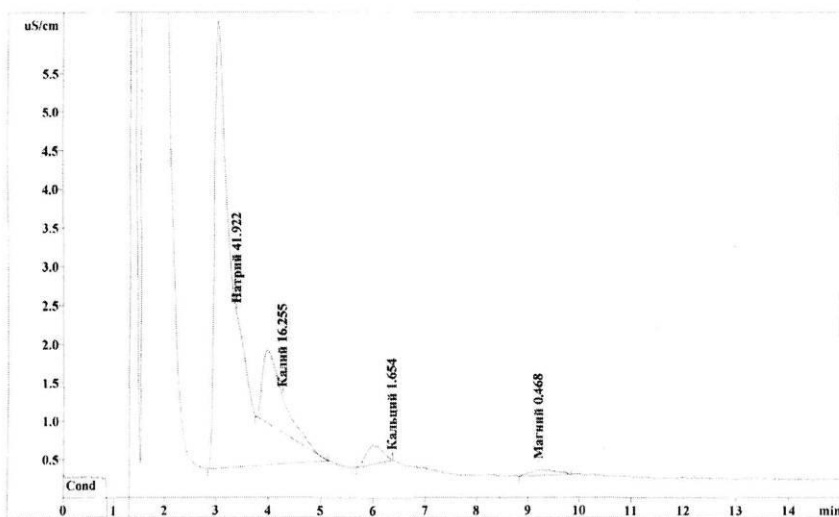
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 7.1 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.41	159.194	41	41.922	Натрий
4.28	26.421	123	16.255	Калий
6.37	5.254	0	1.654	Кальций
9.21	2.392	2025	0.468	Магний
15.01	193.261	548	60.199	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.32 - Ионная хроматограмма водки (образец №14)

Report date: 05/02/2008 17:38:05
Printed by:

Ident: Сортировка 15 30.01.08
Analysis from: 30/01/2008 16:24:11
File: s1301624.CHW Last save: 05/02/2008 07:36:20
Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3954

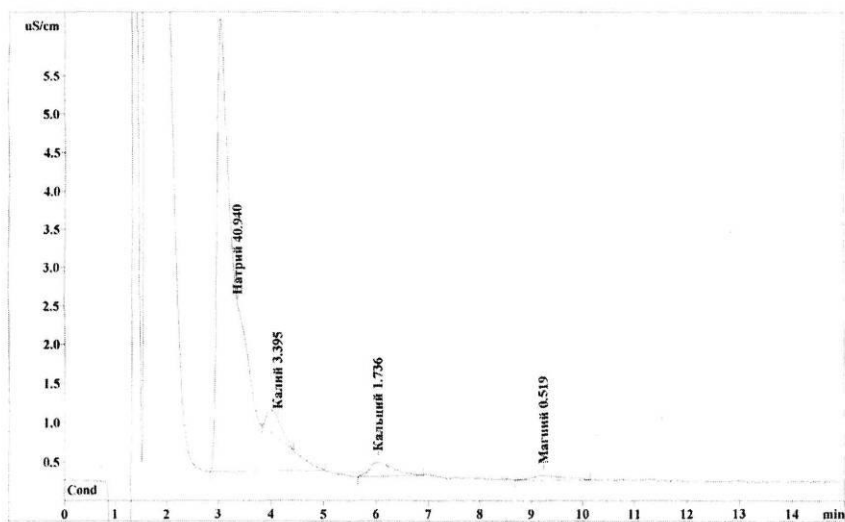
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 7.1 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention	Area	TF	Conc.	Name
min	uS/cm*sec		mg/L	
3.38	155.466	48	40.940	Натрий
4.14	5.518	660	3.395	Калий
6.04	5.512	869	1.736	Кальций
9.25	2.729	1321	0.519	Магний
15.01	169.225	724	46.490	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.33 - Ионная хроматограмма водки (образец №15)

Report date: 05/02/2008 17:37:06
Printed by:

Ident: Сортировка 16 30.01.08
Analysis from: 30/01/2008 16:57:08
File: s1301657.CHW Last save: 05/02/2008 07:09:14
Manual peaks!
Method: Cation 1 mmol 06.mtw Last save: 20/01/2007 13:09:08
Run operator:
Analysis number: 3956

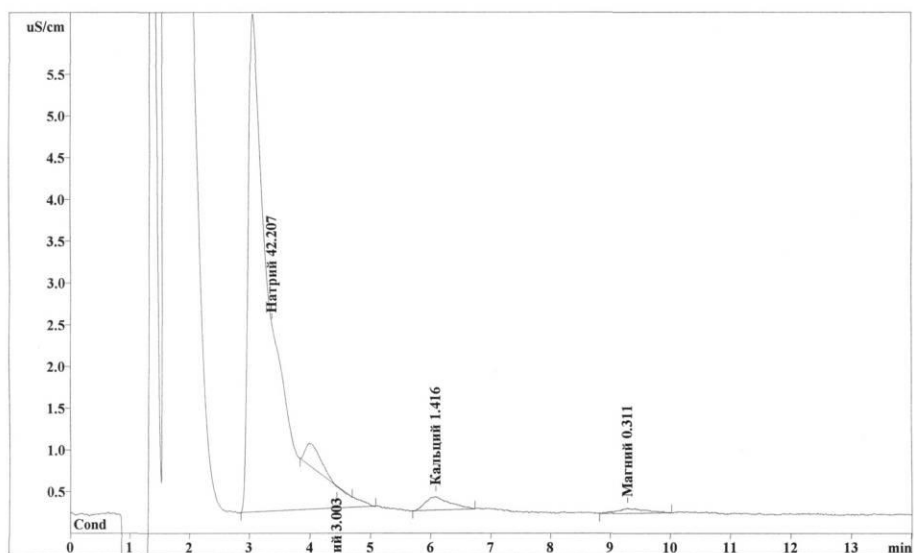
SAMPLE Info 1: Эксперимент Кузьмина, январь - февраль 2008
Info 2: pH
Vial number: 1
Volume: 20.0 µl
Dilution: 100.00
Amount: 50.0000

COLUMN: IC Column Metrosep Cation 1-2
Size: 4.0 x 125 mm
Number: 6.1010.000
Part.size: 7.0 µm

ELUENT A: 4 mmol/L Tartaric acid / 1mmol/L Pyridine-2,6-dicarboxylic acid
B:
C:

Flow: 1.00 mL/min
Temperature: 20.0°C
Pressure: 7.1 MPa

CHROMATOGRAM PLOT



PEAK TABLE

Quantification method: Custom

Retention min	Area uS/cm*sec	TP	Conc. mg/L	Name
3.37	160.276	50	42.207	Натрий
4.44	4.881	3	3.003	Калий
6.08	4.497	1072	1.416	Кальций
9.29	2.024	1909	0.311	Магний
14.01	171.679	759	46.937	

This report has been created by 792 Basic IC

Рисунок Д.34 - Ионная хроматограмма водки (образец №16)

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Статистическая обработка результатов эксперимента

Таблица Е.1 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_1 – уровня pH

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	8,54	8,42	8,54	8,58	8,59	8,09	8,41	8,32	
y_2	8,61	8,32	8,64	8,19	8,68	8,27	8,27	8,24	
$\bar{y}_1$	8,575	8,37	8,59	8,385	8,635	8,18	8,34	8,28	
S_j^2	0,0025	0,005	0,005	0,0761	0,0041	0,0162	0,0098	0,0032	0,1218

Таблица Е.2 – Оценка параметров функции отклика для y_1 – уровня pH

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,62464	0,071	8,419	-0,116	-0,021	-0,061	0,049	0,01325	0,87

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,62464 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=0,87 < F_{табл.}=3,58$, при $\alpha=0,05$, $f_1=6$ и $f_2=8$.

Таблица Е.3 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_2 – щелочности водки

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	1,17	0,95	1,47	0,84	0,99	0,76	1,15	1,3	
y_2	0,98	0,83	1,53	0,82	1,24	0,78	1,33	1,16	
$\bar{y}_2$	1,075	0,89	1,5	0,83	1,115	0,77	1,24	1,23	
S_j^2	0,0181	0,0072	0,0018	0,0002	0,0313	0,0002	0,0162	0,0098	0,0847

Таблица Е.4 – Оценка параметров функции отклика для y_2 – щелочности водки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,36895	0,05909	1,081	-0,151	0,119	0,008	0,103	0,01014	0,95751

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$ будет равно $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,36895 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=0,95751 < F_{табл.}=3,84$, при $\alpha=0,05$, $f_1=4$ и $f_2=8$.

Таблица Е.5 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_3 – окисляемость водки

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	14,00	15,00	13,00	15,50	15,00	14,50	13,50	15,00	
y_2	14,20	14,50	14,50	14,50	15,20	14,00	12,00	14,00	
$\bar{y}_3$	14,10	14,75	13,75	15,00	15,10	14,25	12,75	14,50	
S_j^2	0,020	0,125	1,125	0,500	0,020	0,125	1,125	0,500	3,540

Таблица Е.6 – Оценка параметров функции отклика для y_3 – окисляемости водки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,3178	0,38251	14,275	0,35	-0,275	-0,125	0,25		

Таблица Е.7 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_4 – электропроводность водки

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	89,8	86,5	110,9	86,4	98,3	73	97,1	100,3	
y_2	86,1	78,3	111,9	80,8	109,7	79,5	94	95,6	
$\bar{y}_4$	87,95	82,4	111,4	83,6	104	76,25	95,55	97,95	
S_j^2	6,845	33,62	0,5	15,68	64,98	21,125	4,805	11,045	158,6

Таблица Е.8 – Оценка параметров функции отклика для y_4 – электропроводности водки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,40971	2,5602	92,388	-7,338	4,738	1,05	6,55	10,21656	0,51534

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,40971 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=0,51534 < F_{табл.}=3,84$, при $\alpha=0,05$, $f_1=4$ и $f_2=8$.

Таблица Е.9 – Обработка результатов для y_5 – МК альдегидов

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	0,5	0,4	0,6	0,3	0,7	0,5	0,7	0,8	
y_2	0,4	0,5	0,5	0,2	0,6	0,4	0,8	0,9	
$\bar{y}_5$	0,45	0,45	0,55	0,25	0,65	0,45	0,75	0,85	
S_j^2	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,04

Таблица Е.10 – Оценка параметров функции отклика для y_5 – МК альдегидов

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,125	0,0405	0,55	-0,05	0,05	0,125	0,075	0,01667	3,334

Таблица Е.11 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_6 – МК сивушных масел

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	1,1	0,81	1,2	1,1	1	1	1	1,1	
y_2	1,5	0,9	1,1	0,9	1,2	1,1	1,1	1	
$\bar{y}_6$	1,3	0,855	1,15	1	1,1	1,05	1,05	1,05	
S_j^2	0,08	0,0041	0,005	0,02	0,02	0,005	0,005	0,005	0,1441

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,125 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=3,334 < F_{табл.}=4,07$, при $\alpha=0,05$, $f_1=3$ и $f_2=8$.

Таблица Е.12 – Оценка параметров функции отклика для y_6 – МК сивушных масел

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,55536	0,07732	1,069	-0,081	-0,007	-0,007	-0,031	0,010085	0,55997

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,55536 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=0,55997 < F_{табл.}=3,58$, при $\alpha=0,05$, $f_1=6$ и $f_2=8$.

Таблица Е.13 – Обработка результатов ДФЭ для y_7 – МК эфиров

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_2	1	1,9	0,8	1,1	1	1,1	0,9	1,7	
$\bar{y}_7$	1,1	1	0,9	1,7	1,1	0,8	0,8	1,1	
S_j^2	0,0025	0,2025	0,0025	0,09	0,0025	0,0225	0,0025	0,09	0,83

Таблица Е.14 – Оценка параметров функции отклика для y_7 – МК эфиров

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,48795	0,18515	1,125	0,175	0	-0,0625	0,0625	-	-

Расчет среднего арифметического значения дегустационной

оценки для каждой строки матрицы планирования.

Таблица Е.15 – Среднее арифметическое значение параметра оптимизации $\bar{y}_8$

№ опыта	Порядок реализации	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8	$\bar{y}_8$
1	13, 07	9,45	9,45	9,47	9,45	9,43	9,45	9,50	9,43	9,45375
2	04, 10	9,50	9,42	9,55	9,40	9,44	9,48	9,43	9,42	9,45500
3	03, 02	9,44	9,40	9,40	9,40	9,45	9,45	9,51	9,43	9,43500
4	15, 01	9,42	9,46	9,42	9,40	9,42	9,40	9,48	9,42	9,42750
5	08, 14	9,44	9,48	9,48	9,43	9,46	9,43	9,49	9,48	9,46125
6	16, 12	9,47	9,45	9,45	9,45	9,48	9,45	9,48	9,50	9,46625
7	09, 06	9,49	9,46	9,53	9,46	9,46	9,42	9,47	9,47	9,47000
8	05, 11	9,47	9,45	9,56	9,45	9,41	9,48	9,40	9,45	9,45875

Таблица Е.16 – Отклонение ΔD_j от среднего арифметического $\bar{y}_8$

№ опыт.	Порядок реализации	ΔD_1	ΔD_2	ΔD_3	ΔD_4	ΔD_5	ΔD_6	ΔD_7	ΔD_8
1	13, 07	-0,0038	-0,0038	0,0163	-0,0038	-0,0237	-0,0038	0,0463	-0,0237
2	04, 10	0,0450	-0,0350	0,0950	-0,0550	-0,0150	0,0250	-0,0250	-0,0350
3	03, 02	0,0050	-0,0350	-0,0350	-0,0350	0,0150	0,0150	0,0750	-0,0050
4	15, 01	-0,0075	0,0325	-0,0075	-0,0275	-0,0075	-0,0275	0,0525	-0,0075
5	08, 14	-0,0213	0,0188	0,0188	-0,0313	-0,0012	-0,0313	0,0288	0,0188
6	16, 12	0,0038	-0,0163	-0,0163	-0,0163	0,0137	-0,0163	0,0137	0,0337
7	09, 06	0,0200	-0,0100	0,0600	-0,0100	-0,0100	-0,0500	0,0000	0,0000
8	05, 11	0,0112	-0,0088	0,1012	-0,0088	-0,0488	0,0212	-0,0588	-0,0088

Найдем дисперсию в каждом опыте для 2 параллельных опытов, полученные значения S_j^2 внесём в таблицу Е.17.

Таблица Е.17 – Расчет дисперсии S_j^2 для дегустационной оценки

№ опыта	Порядок реализации	$\bar{y}_8$	S_j^2	S_j	f_j
1	13, 07	9,45375	0,000513	0,022638	7
2	04, 10	9,45500	0,002571	0,050709	7
3	03, 02	9,43500	0,001400	0,037417	7
4	15, 01	9,42750	0,000793	0,028158	7
5	08, 14	9,46125	0,000613	0,024749	7
6	16, 12	9,46625	0,000370	0,019226	7
7	09, 06	9,47000	0,000971	0,031168	7
8	05, 11	9,45875	0,002413	0,049117	7

Для проверки того, имеется ли грубая ошибка, рассчитаем r ,

полученные значения внесем в таблицу Е.18.

Таблица Е.18 – Расчет r – критерия исключения грубой ошибки

№ опыта	Порядок реализации	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8
1	13, 07	0,177	0,177	0,767	0,177	1,122	0,177	2,184	1,122
2	04, 10	0,949	0,738	2,003	1,160	0,316	0,527	0,527	0,738
3	03, 02	0,143	1,000	1,000	1,000	0,429	0,429	2,143	0,143
4	15, 01	0,285	1,234	0,285	1,044	0,285	1,044	1,993	0,285
5	08, 14	0,918	0,810	0,810	1,350	0,054	1,350	1,242	0,810
6	16, 12	0,209	0,904	0,904	0,904	0,765	0,904	0,765	1,877
7	09, 06	0,686	0,343	2,058	0,343	0,343	1,715	0,000	0,000
8	05, 11	0,245	0,190	2,204	0,190	1,061	0,463	1,279	0,190

Если $r \geq r_{кр}$, то сомнительный результат должен быть исключен. Значения для $r_{кр}$ в [153].

После того, как сомнительные результаты отброшены, для каждой строки матрицы планирования по результатам 2 параллельных опытов находим $\bar{y}_8$ - среднее арифметическое значение органолептической оценки по новым данным (таблица Е.19).

Таблица Е.19 – Среднее арифметическое значение параметра $\bar{y}_8$

№ опыта	Порядок реализации	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8
1	13, 07	9,45	9,45	9,47	9,45	9,43	9,45	-	9,43
2	04, 10	9,50	9,42	9,55	9,40	9,44	9,48	9,43	9,42
3	03, 02	9,44	9,40	9,40	9,40	9,45	9,45	-	9,43
4	15, 01	9,42	9,46	9,42	9,4	9,42	9,40	9,48	9,42
5	08, 14	9,44	9,48	9,48	9,43	9,46	9,43	9,49	9,48
6	16, 12	9,47	9,45	9,45	9,45	9,48	9,45	9,48	9,50
7	09, 06	9,49	9,46	-	9,46	9,46	9,42	9,47	9,47
8	05, 11	9,47	9,45	-	9,45	9,41	9,48	9,4	9,45

Таблица Е.20 – Статистическая обработка результатов для y_8

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
y_1	9,455	9,468	9,41	9,425	9,458	9,455	9,47	9,457	
y_2	9,437	9,443	9,443	9,43	9,465	9,478	9,455	9,435	
$\bar{y}_8$	9,4459	9,455	9,4267	9,4275	9,4613	9,4663	9,4625	9,4459	
S_j^2	0,0002	0,0003	0,0006	0,00001	0,00003	0,0003	0,0001	0,0002	0,0017

Таблица Е.21 – Оценка параметров функции отклика для y_8 – органолептические свойства водки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,33077	0,0067	9,4489	-0,0002	-0,0082	0,0101	-0,0017	0,0000574	0,274

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,33077 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=0,274 < F_{табл.}=3,69$, при $\alpha=0,05$, $f_1=5$ и $f_2=8$.

Таблица Е.22 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_9 – МК натрия

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	41,6	37,2	38,5	40,9	36,6	35,1	40,5	38,3	
y_2	37,6	35,1	40,7	36,4	41,9	42,2	35,5	35,4	
$\bar{Y}_9$	39,6	36,15	39,6	38,65	39,25	38,65	38	36,85	
S_j^2	8	2,205	2,42	10,125	14,045	25,205	12,5	4,205	78,705

Таблица Е.23 – Оценка параметров функции отклика для y_9 – МК натрия

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,32025	1,80352	38,344	-0,769	-0,069	-0,156	-0,381	-	-

Таблица Е.24 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_{10} – МК калия

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	4,5	3,6	16,6	3,4	8,2	0,9	10,2	12,9	
y_2	3,0	2,9	19,2	1,0	14,3	3,0	12,0	15,7	
$\bar{Y}_{10}$	3,75	3,25	17,9	2,2	11,25	1,95	11,1	14,3	
S_j^2	1,125	0,245	3,38	2,88	18,605	2,205	1,62	3,92	33,98

Таблица Е.25 – Оценка параметров функции отклика для y_{10} – МК калия

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,5475	1,1852	8,213	-2,788	3,163	1,438	3,463	4,58792	1,0801

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,5475 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=1,0801 < F_{табл.}=4,07$,

при $\alpha=0,05$, $f_1=3$ и $f_2=8$.

Таблица Е.26 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_{11} – МК кальция

Показатель	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	1,5	1,4	2	1,7	1,3	1,8	2	1,5	
y_2	1,6	1,3	1,8	1,5	1,7	1,4	2,1	1,3	
$\bar{Y}_{11}$	1,55	1,35	1,9	1,6	1,5	1,6	2,05	1,4	
S_j^2	0,005	0,005	0,02	0,02	0,08	0,08	0,005	0,02	0,235

Таблица Е.27 – Оценка параметров функции отклика для y_{11} – МК кальция

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,3404	0,09867	1,6188	-0,1313	0,1188	0,0188	-0,0813	0,0308	1,0483

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, расчетное значение $G_p=0,3404 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=1,0483 < F_{табл.}=3,69$, при $\alpha=0,05$, $f_1=5$ и $f_2=8$.

Таблица Е.28 – Статистическая обработка результатов ДФЭ для y_{12} – МК магния

Показатели	Номер опыта								$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
	1	2	3	4	5	6	7	8	
y_1	0,4	0,3	0,6	0,5	0,3	0,2	0,5	0,5	
y_2	0,3	0,2	0,5	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	
$\bar{Y}_{12}$	0,35	0,25	0,55	0,45	0,35	0,25	0,45	0,4	
S_j^2	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,02	0,055

Таблица Е.29 – Оценка параметров функции отклика для y_{12} – МК магния

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,3636	0,046	0,3813	-0,0438	0,0813	-0,0188	0,0063	0,0036	0,5217

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равно $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,3636 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=0,5217 < F_{табл.}=3,58$, при $\alpha=0,05$, $f_1=6$ и $f_2=8$.

Таблица Е.30 – Статистическая обработка результатов ДФЭ
комплексного показателя качества водки

Номер опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	$\sum_{j=1}^8 S_j^2$
y_1	0,783	0,793	0,772	0,755	0,794	0,816	0,789	0,791	
y_2	0,778	0,777	0,745	0,760	0,789	0,788	0,811	0,765	
$\bar{Y}$	0,7803	0,7847	0,7588	0,7576	0,7917	0,8019	0,7999	0,7781	
S_j^2	$1 \cdot 10^{-5}$	$13 \cdot 10^{-5}$	$37 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$39 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-5}$	$33 \cdot 10^{-5}$	$149 \cdot 10^{-5}$

Таблица Е.31 – Оценка параметров функции отклика для
комплексного показателя качества водки

G_p	Δb_i	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	$S_{ад}^2$	F_p
0,2617	0,0078	0,7816	-0,0011	-0,0080	0,0113	-0,0033	0,0005	2,63

Сравниваем G_p с $G_{табл.}$. При $\alpha=0,05$, $f_1=1$ и $f_2=8$, который равен $G_{табл.}=0,68$, т.е. расчетное значение $G_p=0,2617 < G_{табл.}=0,68$, следовательно, дисперсии строк однородны. Расчетное значение $F_p=2,63 < F_{табл.}=3,69$, при $\alpha=0,05$, $f_1=5$ и $f_2=8$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Агатицкий В.Г. Об эффективности фильтрования / В.Г. Агатицкий // Ликероводочное производство и виноделие. - 2003. - №1. - С. 6 - 7.
- 2) Агатицкий В.Г. Контрольная фильтрация водок / В.Г. Агатицкий, А.В. Коровин // Ликероводочное производство и виноделие. - 2003. - №9. - С. 10 - 11.
- 3) Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. [2-е изд. перераб. и доп.] - М.: Наука, 1976. – 280 с.
- 4) Азгальдов Г.Г. Теория и практика оценки качества товаров (основы квалиметрии) / Азгальдов Г.Г. – М.: Экономика, 1982. – 256 с.
- 5) Айвазян С.А. Прикладная статистика. Основы моделирования и первичная обработка данных : справ. изд. / Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. ; под ред. С.А. Айвазяна. – М.: Финансы и статистика, 1983. – 471 с.
- 6) Айвазян С.А. Прикладная статистика. Исследование зависимостей : справ. изд. / Айвазян С.А., Енюков И.С., Мешалкин Л.Д. ; под ред. С.А. Айвазяна. – М.: Финансы и статистика, 1985. – 487 с.
- 7) Акайомова В. Вплив мікроелементного складу води на якість горілок / Вікторія Акайомова, Вікторія Королесова // Формування механізмів управління конкурентоспроможності підприємств: І міжнар. наук.-практ. студ. конф., Дніпропетровськ, 8 квіт. 2010 р. : тез. доп. - Д.: Вид-во ДУЕП, 2010. - Т.1. - С. 6 - 8.
- 8) Аксельруд Г.А. Экстрагирование (система твердое тело – жидкость) / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. - Л.: Химия, 1974. - 256 с.
- 9) Актуальные проблемы водной токсикологии : [сб. статей / под ред. Флерова Б.А.]. – Борок.: Институт биологии внутренних вод РАН, 2004. – 248 с.
- 10) Алиев Н.А. К вопросу патогенеза алкогольной болезни / Алиев Н.А. // Биол. основы алкоголизма. Сб. научных трудов под ред. Г.В. Морозова. – 1989. – С. 68 – 74.
- 11) Алкогольная болезнь / [Т.Г. Троянова, А.Ю. Николаев, Л.Г. Виноградова, О.Б. Жарков] / Под ред. Моисеева В.С. – М.: Изд-во УДН, 1990. – 127 с.

12) Аллик Т.А. Действие алкоголя на функциональные характеристики внутренних органов / Аллик Т.А., Аникеева С.П., Маркелова Л.И. // *Вопр. мед. химии.* – 1985. – № 3. – С. 116 – 120.

13) Анализ спектров ЯМР высокого разрешения / [составитель: В.В. Новиков] - М.: учебно-научный центр по химии и физике полимеров; институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, 2009. - 16 с.

14) Антипов С.Т. Совершенствование процесса получения ароматных спиртов (повышение степени извлечения эфирного масла) / Антипов С.Т., Барников В.А. // *Производство спирта и ликероводочных изделий.* - 2006. № 2. - С. 39 - 40.

15) Антипов С.Т. Совершенствование процесса получения ароматных спиртов. Повышение скорости сгонки / Антипов С.Т., Барников В.А. // *Производство спирта и ликероводочных изделий.* - 2006. № 3. - С. 37.

16) Артемов В.Н. Установка непрерывного приготовления сортировки / В.Н. Артемов, А.В. Посысаев, В.В. Акимов // *Ликероводочное производство и виноделие.* – 2004. - № 49. – С. 8-9.

17) Ахманов М. Вода, которую мы пьем. Качество питьевой воды и её очистка с помощью бытовых фильтров / Михаил Ахманов. – СПб.: Невский проспект, 2002. – 192 с. - (Серия «Качество жизни»).

18) Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : [учеб. пособ. для хим.-технол. спец. вузов] / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.

19) Ашбах Д. “Живая” и “мертвая” вода – новейшее лекарство современности / Дина Ашбах. – СПб.: Издательство Питер, 2008. - 160 с. (Серия “Семейный доктор”).

20) Баранцев В.И. Новообразование некоторых примесей спирта при различных режимах перегонки мелассных бражек / Баранцев В.И., Процюк Т.Б., Стабников В.Н. // *Ферментативная и спиртовая промышленность.* – 1976. – №2, – С. 24-26.

21) Басати И.А. Формирование потребительских свойств водок особых: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.15 / ГОУВПО «Санкт-Петербургский торг. - эконом. ин-т». – СПб., 2006. – 20 с.

22) Батунер Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. [6-е изд.]. – Л.: Химия, 1971. – 824 с.

23) 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.

24) Бачурин П.Я. Технология ликерно-водочного производства : учеб. [для студ. высш. учеб. завед.] / П.Я. Бачурин, В.А. Смирнов. - М.: Пищевая промышленность, 1975. – 328 с.

25) Безвредность пищевых продуктов. Под редакцией Говарда Р. Робертса: перевод с английского М.Б. Розенберга. М.: Агропромиздат, 1986. – 285 с.

26) Бережанський А. Легкість пиття / Андрій Бережанський // Контракти. - 2006. - № 40. - С. 42 - 44.

27) Биологически активные вещества пищевых продуктов: справочник / В.В. Петрушевский, А.Л. Казаков, В.А. Бандюкова и др. - К.: Техніка, 1985. - 127 с.

28) Бобин Н.Н. Многофункциональная система водоподготовки / Бобин Н.Н., Дерусов А.А., Федоренко В.И. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2001. - № 20. – С. 4-6.

29) Богуславский В. Ингредиенты - что новенького? (Тенденции развития и производства пищевых ингредиентов) / Вениамин Богуславский // Ликероводочное производство и виноделие. – 2008. - № 12. – С. 11-13.

30) Болога М.К. Электроантисептирование в пищевой промышленности : монография / М.К. Болога, Г.А. Литинский. - Кишинев: Штиинца, 1988. - 182 с.

31) Большев Л.Н. Таблицы математической статистики / Л.Н. Большев, Н.В. Смирнов. [3-е изд.]. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. – 416 с.

32) Бранд Дж. Применение спектроскопии в органической химии / Дж. Бранд, Г. Эгlington ; [пер. с англ. М.Ю. Корнилова, В.А. Чуйгука] ; под ред. Ю.Н. Шейкера. – М.: Мир, 1967. – 280 с.

33) Браун П.А. Введение в теорию молекулярных спектров : учеб. пособие / Браун П.А., Киселев А.А.; под ред. Буланина М.О. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983. – 232 с.

34) Будённая Т.А. Системный подход как залог качества / Т.А. Будённая, А.М. Ершова // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 39. – С. 10-11.

35) Булдаков А.С. Пищевые добавки : справочник / Булдаков А.С. - СПб.: «Ut», 1996. - 240 с.

36) Бурачевская В.Ю. Влияние сложных эфиров – изобутилацетата и этилбутирата на качество водок / В.Ю. Бурачевская, Л.И. Скворцова // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2006. - № 3. – С. 27-28.

37) Бурачевская В.Ю. К вопросу физико-химических изменений в водках при хранении / В.Ю. Бурачевская, Е.В. Устинова // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 108-113.

38) Бурачевская В.Ю., Пальдяева М.И. Пищевые добавки в производстве водок / В.Ю. Бурачевская, М.И. Пальдяева // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 96-98.

39) Бурачевский И.И. «Флукол» повышает качество водок / Бурачевский И.И., Бережной А.Г. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2006. - № 9. – С. 4-5.

40) Бурачевский И.И. Подготовка технологической воды и её влияние на качество водок / И.И. Бурачевский, В.И. Федоренко // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 44. – С. 20-23.

41) Бурачевский И.И. Подготовка технологической воды и её влияние на качество водок / И.И. Бурачевский, В.И. Федоренко // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 44. – С. 20-23.

42) Бурачевский И.И. Подготовка технологической воды и её влияние на качество водок / И.И. Бурачевский, В.И. Федоренко // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 69-85.

43) Бурачевский И.И. Новые марки активных углей для водочного производства / И.И. Бурачевский, Е.В. Воробьева // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 11. - С. 5.

44) Бурачевский И.И. Технологические аспекты высокого качества водок и ликеро-водочных изделий / Бурачевский И.И., Воробьева Е.В., Бурачевская В.Ю. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 10. – С. 3-5.

45) Бурачевский И.И. Ликероводочная отрасль перспективы развития / И.И. Бурачевский // Научно-технический прогресс в

спиртовой и ликероводочной отрасли промышленности : междунар. науч.-практ. конф., Москва, 19-20 апр. 2001 г. : тезисы докл. - М.: Пищевая промышленность, 2001. - С. 178-190.

46) Бурачевский И.И. Подготовка технологической воды и её влияние на качество водок / И.И. Бурачевский, В.И. Федоренко // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 45. – С. 8-9.

47) Бурачевский И.И. Подготовка технологической воды и её влияние на качество водок / И.И. Бурачевский, В.И. Федоренко // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 46. – с. 6.

48) Бутузкина О.Н. Применение ароматизаторов в производстве напитков / О.Н. Бутузкина // Пищевые ингредиенты. Сырье и добавки. - 2001. - № 2. - С. 58-60.

49) Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях : монография / Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. – Новосибирск: Наука, 1978. – 296 с.

50) Бхакка Н. Применение ЯМР в органической химии. Примеры из химии стероидов / Н. Бхакка, Д. Уильямс : Пер. с англ. В.С. Петросяна; под ред. Ю.Н. Шейнкера. – М.: Мир, 1966. – 243 с.

51) Вайнштейн Л.А. Атомная спектроскопия (спектры атомов и ионов) : учеб. пособие / Леонид Абрамович Вайнштейн. – М.: МФТИ, 1991. – 76 с.

52) Валуйко Г.Г. Стабилизация виноградных вин [Текст] / Валуйко Г.Г., Зинченко В.И., Мехузла Н.А. Изд. 3-е. – Симферополь: «Таврида», 2002. – 208 с.

53) Варшавец Н.П. Судебно-медицинская экспертиза острых отравлений пропиловыми спиртами и спиртосодержащими жидкостями / Варшавец Н.П. // Судебно-медицинская экспертиза - 1986. - Т. 29. - № 3. - С. 40-43.

54) Василенко В.Х. Алкоголизм и пищеварительный тракт / Василенко В.Х. // Клин. мед. – 1986. – № 6. – С. 122 – 128.

55) Васильков Ю.В. Компьютерные технологии вычислений в математическом моделировании: [учебн. пособ. для вузов] / Ю.В. Васильков, Н.Н. Василькова. - М.: Финансы и статистика, 2002. - 256 с.

56) Вашман А.А. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия / Вашман А.А., Пронин И.С. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 232 с.

57) Ведерникова О.Н. Защита растений углеродными адсорбентами от повреждений некоторыми гербицидами /

О.Н.Ведерникова, В.В.Самонин, Л.И. Невзорова [и др.] // Деп. в ВИНТИ 14.07.87. № 5046 - В 87. - 8 с.

58) Великая Е.И. Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродильных производств (общие методы контроля) / Е.И. Великая, В.Ф. Суходол. [3-е изд.]. – М.: Легкая и пищевая пр-сть, 1983. – 312 с.

59) Величко Н.А. Использование соцветий черемухи обыкновенной в производстве ликероводочных изделий / Величко Н.А., Берикашвили З.Н. // Производство спирта и ликероводочных изделий. - 2008. № 1. - С. 10 - 11.

60) Вермути лікерні : ТУ У 18.551-2000. – К.: Мінагрополітики України, 2000. – 14 с. – (Технічні умови України).

61) Вина плодово-ягодные крепкие : ТУ У 202.13-002-96. – К.: Держсадвинпром України, 1996. – 5 с. - (Технічні умови України).

62) Вина тихие. Общие технические условия : ГСТУ 202.002-96. - [Чинний від 1997-01-01]. – К.: Держсадвинпром України, 1996. – 16 с. - (Галузевий стандарт України).

63) Винні напої плодово-ягідні : ТУ У 15.9.20325495-002-2002. – К.: Мінагрополітики України, 2002. – 147 с. – (Технічні умови України).

64) Виробництво промислової продукції за видами в Україні за січень-грудень 2012 року : статистичний бюлетень / [відп. за вип. Н.П. Троц]. – К.: Державна служба статистики України, 2013. – 216 с.

65) Виробництво промислової продукції за видами в Україні за січень-грудень 2013 року : статистичний бюлетень / [відп. за вип. В.О. Піщейко]. – К.: Державна служба статистики України, 2013. – 226 с.

66) Виробництво промислової продукції за видами в Україні за січень 2014 року : статистичний бюлетень / [відп. за вип. В.О. Піщейко]. – К.: Державна служба статистики України, 2014. – 227 с.

67) Витамины, минералы, аминокислоты, травы 1995-1996: справочник / Arvis. – 1996. – 80 с.

68) Влияние веществ, вымываемых из фильтрующих материалов, на качество алкогольной продукции / [Симонова Н.Н., Костина Л.А., Хазиева Л.Р., Сорошкина Э.Г.] // Производство спирта и ликероводочных изделий. - 2007. - №3. - С. 18 - 20.

69) Влияние органических микропримесей на органолептические показатели пищевого ректификованного спирта / И.М. Абрамова, В.А. Поляков, В.Б. Савельева [и др.] // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2006. - № 2. – С. 24-25.

70) Влияние этанола на синтез белков в тканях различных органов морских свинок / [Божко Г.Х., Чурсина В.С., Васюшин Н.В. и др.] // Физиологический журнал. – 1990. – Т. 36, № 6. – С. 70 – 75.

71) Вода дистиллированная. Технические условия: ГОСТ 6709-72. – [Чинний від 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 15 с.

72) Вода підготовлена для лікєро-горілчаного виробництва. Технічні умови : СОУ 15.9-37-237:2005. - [Чинний від 2006-04-01]. – К.: Мінагрополітики України, 2006. – 20 с. - (Стандарт організацій України).

73) Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством : ГОСТ 2874-82. – [Действующий от 1982-10-18]. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 8 с. - (Государственный стандарт СССР).

74) Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов : ГОСТ 4245-72. - [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 7 с. - (Государственный стандарт СССР).

75) Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа : ГОСТ 18963-73. – [Действующий от 1974-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 24 с. - (Государственный стандарт СССР).

76) Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия : ГОСТ 18165-89. – [Действующий от 1990-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 6 с. - (Государственный стандарт СССР).

77) Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов : ГОСТ 4386-89. – [Действующий от 1991-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 14 с. - (Государственный стандарт СССР).

78) Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности : ГОСТ 3351-74. – [Действующий от 1975-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 8 с. - (Государственный стандарт СССР).

79) Вода питьевая. Методы определения содержания свинца, цинка, серебра : ГОСТ 18293-72. – [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 19 с. - (Государственный стандарт СССР).

80) Вода питьевая. Метод определения содержания сухого остатка : ГОСТ 18164-72. – [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 4 с. - (Государственный стандарт СССР).

81) Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа : ГОСТ 4011-72. – [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 10 с. - (Государственный стандарт СССР).

82) Вода питьевая. Методы определения содержания марганца :

ГОСТ 4974-72. – [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 8 с. - (Государственный стандарт СССР).

83) Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов : ГОСТ 4389-72. - [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 9 с. - (Государственный стандарт СССР).

84) Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов : ГОСТ 18309-72. – [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 6 с. - (Государственный стандарт СССР).

85) Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов : ГОСТ 18826-73. - [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 7 с. - (Государственный стандарт СССР).

86) Вода питьевая. Методы определения минеральных азотосодержащих веществ : ГОСТ 4192-82. - [Действующий от 1983-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 7 с. - (Государственный стандарт СССР).

87) Вода питьевая. Метод определения содержания остаточного активного хлора : ГОСТ 18190-72. – [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 8 с. - (Государственный стандарт СССР).

88) Вода питьевая. Метод определения общей жесткости : ГОСТ 4151-72. - [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 6 с. - (Государственный стандарт СССР).

89) Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации бериллия : ГОСТ 18294-89. – [Действующий от 1990-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 10 с. - (Государственный стандарт СССР).

90) Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка : ГОСТ 4152-89. – [Действующий от 1990-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 9 с. - (Государственный стандарт СССР).

91) Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди : ГОСТ 4388-72. – [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 7 с. - (Государственный стандарт СССР).

92) Вода питьевая. Метод определения содержания молибдена : ГОСТ 18308-72. – [Действующий от 1974-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1972. – 5 с. - (Государственный стандарт СССР).

93) Водачек Л. Стратегия управления инновациями на предприятии / Водачек Л., Водочкова О.; сокр. пер. со словацк. Авт. пред. В.С. Рапопорт. - М.: Экономика, 1989. - 168 с.

94) Водки и водки особые, изделия ликероводочные. Упаковка,

маркировка, транспортирование и хранение : ГОСТ Р 52194–2003. – [Введен в действие 2003-12-29]. – М.: Изд-во стандартов, 2004.– 7 с. - (Национальный стандарт Российской Федерации).

95) Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения перманганатной окисляемости : ГОСТ 23268.12-78. – [Действующий от 1980-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 4 с. - (Государственный стандарт СССР).

96) Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов натрия : ГОСТ 23268.6-78. - [Действующий от 1980-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 7 с. - (Государственный стандарт СССР).

97) Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов калия : ГОСТ 23268.7-78. – [Действующий от 1980-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 5 с. - (Государственный стандарт СССР).

98) Вольшанский М.И. Водка / М.И. Вольшанский // Химия и жизнь. - 1978. - №12. - С 46 - 48.

99) Воронов В.К. Ядерный магнитный резонанс / Воронов Владимир Кириллович // Соросовский образовательный журнал. – 1996. - №10. –С. 70-75.

100) Воронов В.К. Метод парамагнитных добавок в спектроскопии ЯМР : монография / Воронов Владимир Кириллович. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1989. – 168 с. (Научное издание).

101) Вредные вещества в промышленности : справочник в 3 т. / [под ред. Лазарев Н.В. и Левина Е.Н.]. - Л.: Химия, 1997-.- Т. 3: Неорганические элементоорганические соединения. - 1997. - 608 с. - (Справочник для химиков, инженеров и врачей).

102) Высокопрочные активные угли и блочные фильтры на их основе / В.М. Мухин, В.А. Поляков, И.И. Бурачевский [и др.] // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 55. – С. 8-9.

103) Вытовтов А.А. Товароведная характеристика и экспертиза качества водок : [учебн. пособ.] / А.А. Вытовтов, Басати И.А. - СПб.: ГИОРД, 2005. - 160 с.

104) Вязьмина Н.А. Исследование примесного состава этилового спирта и продуктов его ректификации / Н.А. Вязьмина, С.А. Савчук // Партнеры и конкуренты. - 2002. - № 2, - С. 30-40.

105) Гаврилов Г.Б. Использование лактозо-лактолозной смеси в ликероводочной промышленности / Гаврилов Г.Б. // Производство

спирта и ликероводочных изделий. - 2006. № 4. - С. 22.

106) Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии : в 2 кн. / Нисон Ильич Гельперин. – М.: Химия. 1981. – 812 с. - (Серия «Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии»).

107) Гернет М.В. Приготовление полуфабрикатов для ликёроводочной продукции / М.В. Гернет, А.Н. Кречетникова // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2002. - № 4. – С. 38-39.

108) Гилязетдинов И.М. Физхимия и/или органолептика? / И.М. Гилязетдинов, А.Ю. Радостев // Ликероводочное производство и виноделие. – 2005. - № 71. – С. 10-11.

109) Глудкин О.П. Статистические методы в технологии производства радиоэлектронной аппаратуры / Глудкин О.П., Обичкин Ю.Г., Блохин В.Г. – М.: Энергия, 1977. – 295 с.

110) Голубцова Е.С. Статистические методы исследования конструкционной керамики : монография / Е.С. Голубцова, Б.А. Каледин. – Мн.: Технопринт, 2004. – 259 с.

111) Гончар И. Решение проблем детенизации рынка алкогольной продукции - дело государственного значения / И. Гончар // Вестник налоговой службы Украины. - 2008. - № 14. - С. 9 - 11.

112) Горілки і горілки особливі. Правила приймання і методи випробування : ДСТУ 4165:2003. - [Чинний від 2004-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 22 с. - (Національний стандарт України).

113) Горілки і горілки особливі. Технічні умови : ДСТУ 4256:2003. - [Чинний від 2003-11-28]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 14 с. - (Національний стандарт України).

114) Горілки, спирт етиловий та водно-спиртові розчини. Газохроматографічний метод визначення вмісту мікрокомпонентів : ДСТУ 4222:2003. - [Чинний від 2004-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 14 с. - (Національний стандарт України).

115) Горшков А.А. Установка для контрольной фильтрации перед розливом / А.А. Горшков // Ликероводочное производство и виноделие. - 2003. - №5. - С. 14 - 15.

116) Горшков А.А. Новые фильтрующие материалы для ликероводочной промышленности / А.А. Горшков // Ликероводочное производство и виноделие. - 2005. - №2. - С. 4 - 5.

117) Горшков В.И. Ионный обмен в противоточных колонах / Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. – М.: Наука, 1981. – 224 с.

118) Грабовска-Ольшевска Б. Атлас микроструктур глинистых пород / Грабовска-Ольшевска Б., Осипов В.И., Соколов В.Н. - Варшава: Наука, 1984. - 411с.

119) Грачева И.М. Исследование процесса образования высших спиртов дрожжами: Автореф. дис. ... д-ра. техн. наук: 05.18.07 / Моск.технол.ин-т пищевой пром-сти. – М., 1972. – 40 с.

120) Грачева И.М. Технология ферментных препаратов / Грачева И.М. [2-е изд., перераб. и доп.] - М.: Агропромиздат, 1987. - 335 с. - (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

121) Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К Синг. - М.: Мир, 1984. - 310 с.

122) Грешилов А.А. Математические методы построения прогнозов / Грешилов А.А., Стакун В.А., Стакун А.А. – М.: Радио и связь, 1997. – 112 с.

123) Григорьев П.Я. Алкогольная болезнь печени / П.Я. Григорьев, И.Н. Яковенко // Московский медицинский журнал. – 1998. – № 5. – С. 13 – 15.

124) Громов С.Д. Переработка некондиционного сырья на спиртовых заводах / С.Д. Громов, Б.А. Устинников. – М: Агропромиздат, 1989. – 201 с.

125) Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР : учеб. пособие / Харальд Гюнтер; [пер. с англ. Ю.А. Устынюка, Н.М. Сергеева]. – М.: Мир, 1984. - 478 с. (Редакция литературы по химии).

126) Демидова М.А. Антигипоксическая активность антиоксидантов при анафилаксии / [М.А. Демидова, Н.А. Шатохина, С.Я. Шнеур, А.А. Ковтун] // Фармация. - 2006. - №5. - С. 35 - 37.

127) Дерканосов Н.И. Влияние условий сбраживания на образование побочных продуктов / Дерканосов Н.И., Образцова А.З., Куршева Н.Г. // Ферментативная и спиртовая промышленность. – 1977. – №4. – С. 22-25.

128) Дериум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований : монография / Дериум Э.; [пер. с англ. Демина Ю.М., Черткова В.А., под ред. Устынюка Ю.А.]. – М.: Мир, 1992. – 403 с. (Редакция литературы по химии).

129) Детин Н.И. Очистка и обеззараживание природных вод для питьевых целей / Детин Н.И., Медыцер В.В., Медриш Г.Л. // Экология

и приборостроение. - М., 1991-1992. - С. 15-19.

130) Джафаров И.С. Применение метода ядерного магнитного резонанса для характеристики состава и распределения пластовых флюидов / И.С. Джафаров, П.Е. Сынгаевский, С.Ф. Хафизов. – М.: Химия, 2002. – 439 с.

131) Джессен Р. Методы статистических обследований / Раймонд Джессен ; пер. с англ. Ю.П. Лукашина и Я.Ш. Паппэ ; под ред. Е.М. Четыркина. – М.: Финансы и статистика, 1985. – 478 с. - (Б-чка иностр. книг для экономистов и статистиков).

132) Джонсон Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных / Н. Джонсон, Ф. Лион. ; пер. с англ. Э.К. Лецкого. – М.: Мир, 1980. – 612 с.

133) Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Ч.2: Спиновая динамика и релаксация. Ч.3: Импульсные методы: учеб. пос. / Дзюба С.А. – Новосибирск: Новосиб. ун-т., 1997. – 138 с.

134) Дикаленко М. Без баланса / Дикаленко М., Московчук Э. // Бизнес. - 2007. №32. - С. 93 - 94.

135) Добош Д. Электрохимические константы / Добош Д. - М.: Мир, 1980. – 230 с.

136) Домарецкий В.А. Технология экстрактов, концентратов и напитков из растительного сырья : [учебн. пособ. для вузов] / Домарецкий В.А. – М.: Форум, 2010. – 448 с.

137) Дормидонтов Ю.П. Методы УФ, ИК и ЯМР спектроскопии и их применение в органической химии : [учеб. пособие] / Дормидонтов Ю.П. – Пермь: Пермский ун-т, 2001. – 154 с.

138) Дорош А.К. Виробництво спиртних напоїв: сировина, апарати, технології одержання спирту та горілки з рекомендаціями для індивідуальних виробників / А.К. Дорош, В.С. Лисенко. – К.: Либідь, 1995. – 272 с.

139) Дроздов Э.С. Алкоголизм: 100 вопросов и ответов / Э.С. Дроздов, Е.И. Зенченко. [2-е изд., доп.]. - М.: Сов. Россия, 1988. - 160 с.

140) Дубяга В.П. Полимерные мембраны / Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. - М.: Химия, 1981. - 232 с.

141) Дытнерский Ю.И. Мембранное разделение газов / Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. – М.: Химия, 1991. – 334 с.

142) Ежовский Ю.К. Поверхностные наноструктуры – перспективы синтеза и использования / Ю.К. Ежовский //

Соросовский образовательный журнал. – 2000. - № 1. – С. 56-63.

143) Езриелев Г.И. Новые аспекты патогенеза алкоголизма / Г.И. Езриелев // Л.: Медицина. – 1975. – 147 с.

144) Елизарова Л.Г. Алкогольные напитки / Л.Г. Елизарова, М.А. Николаева. - М.: Экономика, 1997. - 174 с.

145) Епихина Н.В. Ароматизаторы в производстве напитков за рубежом / Епихина Н.В. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 2. – С. 10.

146) Епихина Н.В. Новые подсластители в производстве напитков за рубежом / Епихина Н.В. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 6. – С. 12.

147) Ерохина Л.В. Мембранная технология в спиртовой и ликёроводочной промышленности / Л.В. Ерохина // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2003. - № 3. – С. 20-23.

148) Жабкина Т.Н. Применение наночастиц серебра для модифицирования фильтрующих материалов / Т.Н. Жабкина, А.Н. Кречетникова, А.А. Ревина // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2005. - № 1. – С. 20-21.

149) «Живая» вода - мифы и реальность / [Алехин С.А., Байбеков И.М., Гариб Ф.Ю. и др.]. – М.: «МИС-РТ», 1998. - 120 с.

150) Жуков Н.А. Получение биологически активных препаратов из отходов ликероводочного производства / Жуков Н.А., Мартинсон Е.А., Кропачев Д.А. // Производство спирта и ликероводочных изделий. - 2005. № 4. - С. 22 - 23.

151) Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии / А. Жунке : пер. с нем. О.С. Чижова, Шабарова Ю.С. – М.: Издательство «Мир», 1974. – 176 с. (Редакция литературы по химии).

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

153) Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов / Закгейм А.Ю. - М.: Химия, 1982. - 288 с.

154) Захарова А.Н. Экспериментально-морфологическая оценка печени при алкогольных интоксикациях в условиях воздействия эндотоксина и антиоксидантной коррекции: дис. ... канд. мед. наук : 14.03.01 / Захарова Анна Николаевна. - Симферополь, 2007. - 152 с.

155) Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды / Галина Николаевна Зацепина. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. – 168 с.

156) Здановский А.Б. Справочник экспериментальных данных

по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем : в 2 т. / Здановский А.Б., Ляховская Е.И., Шлеймович Р.Э. - Л.: Изд.-во химической литературы, 1953. – 1274 с.

157) Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / Ираклий Георгиевич Зедгинидзе. – М.: Наука, 1976. – 390 с.

158) Зефирова Н.С. Химическая энциклопедия : в 5 т. / Н.С. Зефирова. - М.: Большая Российская энциклопедия, Т. 5. - 1998. - 783 с.

159) Зиматкин С.М. Метаболизм этанола в мозге / Зиматкин С.М. // Нейрохимия. – 1995. – № 1. – С. 19 – 24.

160) Иберла К. Факторный анализ / Карл Иберла ; пер. с нем. В.М. Ивановой; предисл. А.М. Дуброва. – М.: Статистика, 1980. – 398 с. - (Математико-статистические методы за рубежом).

161) Иванов А.И. Исследование процесса гидродинамического перемешивания производственных жидкостей в пищевой промышленности : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук / А.И. Иванов. - М., ВЗИПП, 1967. - 20 с.

162) Ивахненко А.Г. Самоорганизация прогнозирующих моделей / А.Г. Ивахненко, Й.А. Мюллер ; пер. с нем. С.Ф. Козубовского. – К.: Техніка, 1985; Берлин: ФЭБ Ферлаг Техник, 1984. – 223 с.

163) Изучение влияния органических микропримесей белкового происхождения на органолептические показатели пищевого ректифицированного спирта / И.М. Абрамова, В.А. Поляков, В.Б. Савельева [и др.] // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 124–128.

164) Ильинич В.В. Новый способ производства водки / Ильинич В.В. / Ликероводочное производство и виноделие». – 2003. - № 44. – С. 1-2.

165) Индутный А.В. Метаболические предпосылки интолерантности к алкоголю в условиях стресса: дис. ... канд. мед. наук : 14.00.16 / Индутный А.В. – Омск, 1997. – 155 с.

166) Інструкція по хіміко-технологічному контролю лікеро-горілчаного виробництва. – К.: УкрНДІспиртбіопрод, 1999.

167) Интенсификация процесса приготовления купажа в производстве безалкогольных и слабоалкогольных напитков акустическими колебаниями [Кочетов А.А., Антонов В.М., Иванов

О.М. и др.] // Ликероводочное производство и виноделие. – 2001. - № 8. – С. 1-2.

168) Ионин Б.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии / Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И.; под ред. Б.А. Ершова. [2-ое изд., перераб.]. - Л.: Химия, 1983. – 272 с.

169) Исаева Т.С. Адсорбация сахаров активным углем из водно-спиртовых растворов / Т.С. Исаева, А.Н. Макеева, Г.Л. Ошмян // Ферментная и спиртовая промышленность. - 1969. - № 7. - С. 16–18.

170) Использование хлорирования для обеззараживания питьевой воды / [Томашевская М.П., Савчук О.С., Корниевская Л.П., Кульский Л.А.] // Химия и технология воды. - 1989. - Т. 11, N 5. - С. 449-458.

171) Исследование состава примесей этилового спирта с пониженными дегустационными показателями / [Сокольская Е.В., Висневская Г.Л., Егоров А.С., Хиль Н.И.] // Ферментативная и спиртовая промышленность. – 1972. – №1. – С. 11-15.

172) Исследование влияния метанола на острое и подострое токсическое действие этилового спирта / [Нужный В.П., Демешина И.В., Забирова И.Г., Тезиков Е.Б.] // Вопросы наркологии. – 1999. - № 3. – С. 54-59.

173) Исследовательские испытания. Планирование эксперимента. Термины и определения : ГОСТ 24026-80. – [Действующий от 1981-01-01]. – М.: Гос. комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1980. – 14 с. - (Государственный стандарт СССР).

174) Исцеляющие продукты: Пища - лекарство, лекарство - пища / Сост. А.Д. Мильская. - Харьков: Фолио; Ростов-н/Д: Феникс, 1998. - 479 с. (Ваше здоровье).

175) Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки / Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. – М.: Химия, 2000. – 408 с.

176) Каратаева Ф.Х. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Ч.1. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C : учеб. пособие / Ф.К. Каратаева, В.В. Ключков. – Казань: Казанский федеральный университет, 2012. – 96 с.

177) Карушев В.И. Из прошлого в настоящее / В.И. Карушев // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 54. – С. 7-9.

178) Карушев В.И. Из прошлого в настоящее / Карушев В.И. //

Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 53. – С. 10-12.

179) Карушев В.И. Линия непрерывного приготовления водок с одноразовым использованием порошкообразного активного угля БАУ-А, марка ШЗ-АПВ-200 / Карушев В.И. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2001. - № 22. – С. 4-5.

180) Карюхина Т.А. Химия воды и микробиология : [учеб. для техникумов] / Т.А. Карюхина, И.Н. Чурбанова. [3-е изд.]. – М.: Стройиздат, 1995. – 208 с.

181) Карякин Л.В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях (по инфракрасным спектрам поглощения) / Л.В. Карякин, Г.А. Кривейцова. – М.: Наука, 1972. – 176 с.

182) Касаточкин В.И. Строение и свойства природных углей / В.И. Касаточкин, Н.К. Ларина. - М.: 1975. - 159 с.

183) Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии / Виктор Вячеславович Кафаров. – М.: Химия, 1971. – 496 с.

184) Качество воды. Определение содержания алюминия. Спектрометрический метод с применением пирокатехинового фиолетового : ISO 10566:1994. - [Действующий от 1994-12-01]. - ТС 147/SC 2, 1994. – 16 с. - (Международная организация по стандартизации).

185) Качество воды. Определение содержания общей ртути методом беспламенной атомной абсорбционной спектроскопии. Часть 1. Метод после варки с перманганатпероксодисульфатом : ISO 5666-1:1983. – [Действующий от 1983-07-01]. - ТС 147, 1983. – 6 с. - (Международная организация по стандартизации).

186) Качество воды. Определение содержания общей ртути методом беспламенной атомной абсорбционной спектроскопии. Часть 2. Метод после предварительного ультрафиолетового облучения : ISO 5666-2:1983. – [Действующий от 1983-07-01]. - ТС 147, 1983. – 8 с. - (Международная организация по стандартизации).

187) Качество воды. Определение содержания кадмия спектрометрическим методом атомной абсорбции : ISO 5961:1994. – [Действующий от 1994-01-01]. - ТС 147/SC 2, 1994. – 22 с. - (Международная организация по стандартизации).

188) Качество воды. Определение содержания кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, свинца. Пламенные атомно-абсорбционные

спектрометрические методы : ISO 8288:1986. – [Действующий от 1986-03-01]. – ТС 147/SC 2, 1986. – 20 с. - (Международная организация по стандартизации).

189) Качество воды. Определение содержания мышьяка. Спектрометрический метод атомной абсорбции (способ разложения гидрата) : ISO 11969:1996. – [Действующий от 1996-07-01]. – ТС 147/SC 2, 1996. – 14 с. - (Международная организация по стандартизации).

190) Качество воды. Определение щелочности. Часть 1. Определение общей и частичной щелочности : ISO 9963-1:1994. - [Действующий от 1994-11-01]. – ТС 147/SC 2, 1994. – 15 с. - (Международная организация по стандартизации).

191) Качество воды. Определение щелочности. Часть 2. Определение карбонатной щелочности : ISO 9963-2:1994. – [Действующий от 1994-11-01]. – ТС 147/SC 2, 1994. – 9 с. - (Международная организация по стандартизации).

192) Качество воды. Определение перманганатного числа : ISO 8467-1993. - [Действующий от 1993-06-01]. - ТС 147/SC 2, 1993. – 12 с. - (Международная организация по стандартизации).

193) Качество воды. Определение содержания натрия и калия. Часть 1. Определение содержания натрия спектрометрическим методом атомной абсорбции : ISO 9964-1:1993. – [Действующий от 1993-05-01]. - ТС 147/SC 2, 1993. – 11 с. - (Международная организация по стандартизации).

194) Качество воды. Определение содержания натрия и калия. Часть 2. Определение содержания калия спектрометрическим методом атомной абсорбции : ISO 9964-2:1993. – [Действующий от 1993-05-01]. ТС 147/SC 2, 1993. – 10 с. - (Международная организация по стандартизации).

195) Качество воды. Определение содержания растворённых сульфидов. Фотометрический метод с применением молибденовой сини : ISO 10530:1992. – [Действующий от 1992-09-01]. – ТС 147/SC 2, 1992. – 19 с. - (Международная организация по стандартизации).

196) Качество воды. Определение содержания хлоридов. Титрование нитратом серебра с хроматным индикатором : ISO 9297:1989. – [Действующий от 1989-11-01]. - ТС 147/SC, 1989. – 10 с. - (Международная организация по стандартизации).

197) Керрингтон А. Магнитный резонанс и его применение в химии / А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан : пер. с англ. И.Н. Марова; под

ред. А.Н. Ермакова. – М.: Мир, 1970. – 448 с. (Редакция литературы по химии).

198) Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер ; пер. с нем. Т.Б. Сергеевой ; под ред. Т.Г. Плаченова и С.Д. Колосенцева. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

199) Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / Киселев А.В. - М.: Высш. шк., 1986. - 360 с.

200) Классен В.И. Вода и магнит / Вили Иванович Классен. – М.: Наука, 1973. – 112 с.

201) Классен В.И. Омагничивание водных систем / Вили Иванович Классен. – М.: Химия, 1978. - 240 с.

202) Клейнен Дж. Статистические методы в имитационном моделировании / Джек Клейнен ; пер. с англ. Ю.П. Адлера, К.Д. Аргуновой, В.Н. Варыгина, А.М. Талалая ; под ред. и с предисл. Ю.П. Адлера и В.Н. Варыгина. [Вып. 2]. – М.: Статистика, 1978. – 335 с. - (Математико-статистические методы за рубежом).

203) Коатес Дж. Р. Каротаж ЯМР : Принципы и применение / Дж. Р. Коатес, Л.Ч. Хиао, М.Д. Праммер; [пер. с англ. и техн. ред. Сынгаевского П.Е.]. – Хьюстон: Халлибуртон Энерджи Сервисез, 2001. – 342 с.

204) Кобелев Н.Б. Практика применения экономико-математических методов и моделей : [учеб.-практ. пособ.] / Николай Борисович Кобелев. – М.: ЗАО «Финстатинформ», 2000. – 246 с.

205) Ковальская Л.П. Технология пищевых производств: [учеб. пособ.] / Ковальская Л.П., Мелькина Г.М., Шебершнева Н.Н. - М.: Агропромиздат, 1988. - 286 с.

206) Ковалевский Д.В. Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C : дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.03; 11.00.11 / Ковалевский Дмитрий Валерьевич. – М., 1998. – 140 с.

207) Ковальчук В.П. Критерии оценки качества воды и сорбционных материалов в ликероводочном производстве / Ковальчук В.П., Олейник С.И., Кравчук З.Д. // Прогрессивные технологии и современное оборудование - важнейшие составляющие успеха экономического развития предприятий спиртовой и ликероводочной промышленности : 4 междунар. науч.-практ. конф., 23-24 апр. 2003 г. : тезисы докл. - М.: Пищевая промышленность, 2003. - С. 135-151.

208) Ковальчук В.П. Нормування якості підготовленої води для лікєро-горілчаного виробництва / В.П. Ковальчук, С.І. Олійник // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – Одеса: Міністерство освіти і науки України, 2007. – Вип. 31. – Т.1. – С. 215–217.

209) Количественная оценка качества изделий ликєро-водочной и винодельческой продукции / А.В. Воробьева, Н.А. Краснова, Ю.Г. Кузнецова [и др.] // Производство спирта и ликєроводочных изделий. – 2006. - № 1. – С. 17-19.

210) Комиссаров Ю.А. Анализ и синтез систем водообеспечения химических производств : [учеб. пособ. для вузов] / Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Нгуен Суан Нгуен. – М.: Химия, 2002. - 496 с.

211) Кондрашова М.Н. Регуляция энергетического обмена и физиологическое состояние организма / Кондрашова М.Н. - М.: Наука, 1978. – 240 с.

212) Коньяки України. Технічні умови : ДСТУ 4700:2006. - [Чинний від 2008-02-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 12 с. - (Національний стандарт України).

213) Корнилов М.Ю. Ядерный магнитный резонанс в химии : учеб. пособие [для студ. хим. факульт. универ.] / М.Ю. Корнилов, Г.П. Куртов. – К.: Вища школа. Головное изд-во, 1985. – 199 с.

214) Косенко К.А. Отношение НАДФ+/НАДН в печени крыс при хроническом потреблении и отмене этанола / К.А. Косенко, Ю.Г. Каминский // Вопросы медицинской химии. – 1985. – № 6. – С. 30.

215) Косицкий Е.Я. ОАО «Слободской СВЗ» влияние технологии водоподготовки на качество изделий / Е.Я. Косицкий, В.И. Федоренко // Ликєроводочное производство и виноделие. – 2000. - № 12. – С. 8-10.

216) Косолапенко А. Фирма «ИФАБ Техно» представляет фильтры «Roki» / А. Косолапенко // Ликєроводочное производство и виноделие. - 2005. - №5. - С. 6 - 7.

217) Котляренко М.Р. Производство ликєро-водочных изделий [Текст] / Котляренко М.Р., Трусова С.А., Фертман В.К. – М.: Пищепромиздат, 1952. - 88 с. - (Учеб. пособие для подготовки кадров масс. проф.).

218) Кошовец Е. Алкогольные метаморфозы: Рынки: крепкий алкоголь, [Россия] / Елена Кошовец // Новости торговли. - 2004. - № 11. - С. 36 - 39.

219) Кречетникова А.Н. Пищевые добавки на основе лактулозы

для ликероводочной отрасли / Кречетникова А.Н. // Производство спирта и ликероводочных изделий. - 2003. № 1. - С. 25.

220) Крушельницька Т.П. Концептуальні засади державної політики формування ринку алкоголю і тютюну в Україні / Т.П. Крушельницька // Статистика України. - 2002. - № 2. - 30 - 33.

221) К созданию технологии производства водок с одноразовым использованием порошкообразного сорбента БАУ-А на ООО «Бахус» / В.А. Поляков, В.И. Карушев, В.М. Антонов [и др.] // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 209–219.

222) Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни / А.А. Кубасов // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 7. – С. 70-76.

223) Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов / Б.Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 12. – С. 29-34.

224) Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей / Б.Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. – 1996. - № 6. – С. 50-57.

225) Кузнецова Н.И. Преимущественное влияние этанола на Т–Систему иммунитета / Н.И. Кузнецова, Т.Н. Константинова, Т.В. Проскурякова // Проблемы патогенеза психических заболеваний. – М.: Медицина. – 1979. – С. 76.

226) Кузубова Л.И. Химические методы подготовки воды (хлорирование, озонирование, фторирование) : анализ., обзор / Л.И. Кузубова, В.И. Кобрина. - Новосибирск, 1996. - 132 с. - (Серия "Экология").

227) Кузьмін О.В. Пошук екстремуму для визначення органолептичних показників сортівки за методом крутого сходження / О.В. Кузьмін // Проблеми розвитку та упровадження систем управління якістю в регіоні: 5 регіон. наук.-практ. і студ. конф., Донецьк, трав. 2008 р. : тез. доп. – Донецьк: ДонНТУ, 2008. – С. 144-148.

228) Кузьмін О.В. Розробка методу кількісної оцінки якості води для лікєро-горілочного виробництва / О.В. Кузьмін // Вісник ДонДУЕТ. – 2004. - № 1 (21). – Технічні науки. – С. 71-75.

229) Кузьмін О.В. Використання активного вугілля марки БАУ-А для обробки водно-спиртової рідини в лікєро-горілочному виробництві / О.В. Кузьмін // Актуальні проблеми харчування:

технологія та обладнання, організація і економіка: IV міжнар. наук.-практ. конф., Святогірськ, верес. 2005 р. : тез. доп. - Донецьк: ДонДУЕТ, 2005. – С. 120–121.

230) 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.

231) Кузьмін О.В. Визначення оптимальних умов приготування сортівки за органолептичними показниками якості горілки / [О.В. Кузьмін, О.М. Ловягін, В.В. Кузьмин, В.Г. Топольник] // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. пр. – Донецьк: ДонНУЕТ, 2008. - Вип. 19. – С. 203-210.

232) Кузьмин О.В. Обобщенный параметр оптимизации процесса создания сортировки в ликероводочном производстве / О.В. Кузьмин // Aktualne problemy nowoczesnych nauk - 2008 : IV междунар. науч.-практ. конф., Пшемысль, июн. 2008 г. : тезисы докл. - Пшемысль, 2008. - Т.17. - Математика. - С. 39 - 42.

233) Кузьмин О.В. Изучение влияния условий получения водно-спиртовых растворов на показатели их качества / О.В. Кузьмин // Производство спирта и ликероводочных изделий: научно-технический и производственный журнал. – Москва, 2008. - № 3. – С. 29-32.

234) Кузьмин О.В. Крутое восхождение при поиске экстремума для органолептических свойств водки / О.В. Кузьмин // Современный научный вестник: научно-теоретический и практический журнал. - Белгород, 2008. - № 19 (45). – С. 32-41.

235) Кузьмин О.В. Усовершенствование процессов производства водки с целью стабилизации показателей качества: дис. ... канд. техн. наук : 05.18.12 / Кузьмин Олег Владимирович. - Донецк, 2009. - 336 с.

236) 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.

237) Кузьмин О.В. Влияние контрольного фильтрования на стабильность качества водок // О.В. Кузьмин, О.Ю. Федотова // Торговля і продовольча безпека : матеріали I всеукр. наук.-практ. конф., Донецьк, 23 квіт. 2010 р. : [присвячена 90-річчю ДонНУЕТ імені Михайла Туган-Барановського] - Донецьк: ДонНУЕТ, 2010. – С.

116 - 117.

238) Кузьмин О.В. Применение пищевых ароматизаторов в производстве водок // О.В. Кузьмин, Е.Н. Козяр О.Ю.// Торговля і продовольча безпека : матеріали І всеукр. наук.-практ. конф., Донецьк, 23 квіт. 2010 р. : [присвячена 90-річчю ДонНУЕТ імені Михайла Туган-Барановського] - Донецьк: ДонНУЕТ, 2010. – С. 114 - 115.

239) Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды / Л.А. Кульский– Киев.: Наук. думка, 1991. - 568 с.

240) Куртов В.Д. Об удивительных свойствах электроактивированной воды / Вениамин Дмитриевич Куртов. – К.: НПФ «ЭкоВод», 2010. – 236 с.

241) Куртов В.Д. Об удивительных свойствах электроактивированной воды / Куртов В.Д., Апуховский А.И., Косинов Б.В. - К.: Техника, 2002. - 100 с.

242) Куц А.М. Влияние концентрации сусла и расы дрожжей на образование продуктов брожения при спиртовом сбраживании мелассы / А.М. Куц, В.Ф. Суходол // Изв. вузов. Пищ. техн. - 1982. - №3. - С. 70-74.

243) Лабораторный практикум по общей технологии пищевых производств : учебники и учеб. пособ. для студ. высш. учеб. завед. / [Виноградова А.А., Мелькина Г.М., Фомичева Л.А. и др.] ; под ред. Л.П. Ковальской. - М.: Агропромиздат, 1991. - 335 с.

244) Лабораторные работы по органическому синтезу : [учеб. пособ.] / Птицына О.А., Н.В. Куплетская, В.К. Тимофеева и др. - М.: Просвещение, 1979. - 256 с.

245) Лайкер Д. Дао Toyota: 14 принципов менеджмента ведущей компании мира / Джеффри Лайкер; пер. с англ. Т. Гутман - М.: Альпина Бизнес Букс, 2005. - 402 с. - (Серия «Модели менеджмента ведущих корпораций»).

246) Лактулоза: мифы и реальность / Храмцов А.Г., Евдокимов И.А., Рябцева С.А., Серов А.В.– Ставрополь, 1999. – 30 с.

247) 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.

248) Ли Э. Спиртные напитки: особенности брожения и производства / Э. Ли, Дж. Пигготт (ред.); пер. с англ. под общ. ред. А.Л. Панасюка. - СПб.: Профессия, 2006. - 552 с.

249) Ливанов Г.А. Клиника, диагностика и лечение острых отравлений алкоголем и его суррогатами / Ливанов Г.А. // Злоупотребление алкоголем в России и здоровье населения. Острые отравления этиловым алкоголем и его суррогатами. Соматическая патология при хронической алкогольной интоксикации. - М., 2000. - С. 62-106.

250) Лікєро-горілчана промисловість. Терміни та визначення понять : ДСТУ 3297:95. – [Чинний від 1995-12-28]. – К.: Дєрспоживстандарт України, 2004. – 20 с. - (Національний стандарт України).

251) Линник П.Н. Комплексообразование ионов металлов в природных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец // Гидробиологический журнал. - 1983. - Т.19. - № 3. - С. 83-95.

252) Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. - Л.: Гидрометеиздат, 1986. - 269 с.

253) Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ / Г.В. Лисичкин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 52-59.

254) Лисковская В. Застолье под угрозой: [Рынок алкогольных напитков] / В. Лисковская // Новый маркетинг. - 2004. - № 7. - С. 50 - 57.

255) Ловягін О.М. Аскорбінова кислота і стійкість горілки / [О.М. Ловягін, Л.О. Шевченко, І.В. Скуратова, В.П. Ковальчук] // Харчова і переробна промисловість. – 2006. - № 8-9. – С. 16-17.

256) Ловягін О.М. Механізм прооксидантної дії аскорбінової кислоти у водно-спиртових розчинах / [О.М. Ловягін, І.В. Скуратова, Л.О. Шевченко, В.П. Ковальчук] // Наукові праці НУХТ. – 2007. - № 20. – С. 26-28.

257) Ловягін О.М. Розрахунок температури водно–спиртової суміші при виробництві горілок / [О.М. Ловягін, Л.О. Шевченко, В.П. Ковальчук] // Наукові праці ОНАХТ. – 2007. - вип. 31, т. 1. – С. 221 – 226.

258) Ловягін О.М. Калориметричні дослідження температурного режиму приготування водно–спиртових сумішей / [О.М. Ловягін, Л.О. Шевченко, Д.В. Муратов, В.П. Ковальчук] // Наукові праці ОНАХТ. – 2008. - вип. 34, т. 2. – С. 237 – 242.

259) Ловягін О.М. Оцінка якості пляшок / [О.М. Ловягін, Л.О. Шевченко, В.П. Ковальчук] // Харчова і переробна промисловість. –

2004. - № 12. – С. 19-21.

260) Ловягін О.М. Вміст кальцію в горілці / [О.М. Ловягін, Л.О. Шевченко, І.В. Скуратова, В.П. Ковальчук] // Харчова і переробна промисловість. – 2005. - № 10. – С. 25-27.

261) Ловягін О.М. Вплив кротонового альдегіду на якість спирту та лікєро-горілочаної продукції / [О.М. Ловягін, Д.В. Муратов, Л.О. Шевченко, В.П. Ковальчук] // Наукові праці НУХТ. – 2008. - №24. – С. 36-38.

262) Ловягін О.М. Забезпечення стійкості лікєро-горілочаної продукції на етапі водопідготовки / [О.М. Ловягін, Л.О. Шевченко, І.В. Скуратова, В.П. Ковальчук] // Вода і водоочисні технології. – 2007. - № 2. – С. 29-33.

263) Ловягин А.Н. Применение ионной хроматографии для изучения стойкости спиртных напитков / [А.Н. Ловягин, Л.А. Шевченко, В.П. Ковальчук] // Журнал Хроматографічного товариства. – 2005. - т. V, №1. – С. 21-28.

264) Ловягин А.Н. Газохроматографическое и фотометрическое определение сивушных масел в спирте / [А.Н. Ловягин, Л.А. Шевченко, И.В. Пищита] // Журнал Хроматографічного товариства. – 2006. - т. VI, №1. – С. 14-27.

265) Ломае Т.Л. Корректировка солевого состава воды для производства водки / Т.Л. Ломае, М.П. Ковалёв // Ликєроводочное производство и виноделіе. – 2003. - № 44. – С. 18.

266) Лопатина Т.Ф. Исследование природы каталитического действия солей алюминия и хрома на распад моносахаридов : автореф. дис. на соискание учен. степени канд. техн. наук. - Л., 1971. - 19 с.

267) Лужников Е.А. Острые отравления: руководство для врачей / Е.А. Лужников, Л.Г. Костомарова. – М., 1989. - 432 с.

268) Лужников Е.А. Острые отравления : руководство для врачей / Е.А. Лужников, Л.Г. Костомарова. - М., 1989. - 432 с.

269) Лукачер Г.Я. Патологические проявления алкоголизма / Г.Я. Лукачер, Т.А. Махова. - М.: Медицина, 1989. – 72 с.

270) Лукашук С.А. Заводская система водоподготовки ОАО «Московский завод «Кристалл» / С.А. Лукашук, В.И. Федоренко // Ликєроводочное производство и виноделіе. – 2000. - № 10. – С. 6-8.

271) Лундин А.Г. Ядерный магнитный резонанс в конденсированных средах / А.Г. Лундин, В.Е. Зорин // Успехи физических наук. – 2007. – Т.177, №10. – С. 1107-1132.

272) Люк Э. Консерванты в пищевой промышленности / Э. Люк, М. Ягер ; пер. с нем. Л.А. Сарафановой ; под ред. М.Н. Пульцина.[3-е изд.]. – СПб.: ГИОРД, 1998. – 256 с.

273) Маевская М.В. Алкогольная болезнь печени / М.В. Маевская // Консилиум медикум. – 2001. – Т. 3, № 6. – С. 256 – 260.

274) Макеева А.М. Уголь в производстве водок / А.М. Макеева, Н.А. Шубина // Научно-технический прогресс в спиртовой и ликероводочной отрасли промышленности : междунар. науч.-практ. конф., Москва, 19-20 апр. 2001 г. : тезисы докл. - М.: Пищевая промышленность, 2001. - С. 197-206.

275) Макеева А.Н. Исследование состава осадков, образующихся при хранении водок / Макеева А.Н., Квашина Л.Н., Иванова Л.Н. Отчеты ВНИИПрБ. М., 1973 – 1974 гг.

276) Макеева А.Н. Рекомендация по повышению качества экспортной продукции / А.Н. Макеева // Ликеро-водочная промышленность. - 1977. - № 3. - С. 26–28.

277) Макеева А.Н. Применение новых адсорбентов в водочном производстве / А.Н. Макеева, Г.И. Ющенко // Прогрессивная экологическая безопасность технологии хранения и комплексной переработки сельхозпродукции для создания продуктов питания повышенной пищевой биологической ценности : науч.-техн. конф., Углич, 1-4 окт. 1996 г.: тезисы докл. – Углич, 1996. - С. 410.

278) Макеева А.Н. Изменения в водках при их длительном хранении / А.Н. Макеева // Ликероводочное производство и виноделие. – 2001. - № 14. – С. 8-9.

279) Маколкин В.И. Патогенез и эволюция поражений внутренних органов при хроническом алкоголизме / В.И. Маколкин // Тер. Архив. – 1987. – № 2. – С. 3 – 6

280) Манк В.В. Использование природных минералов для адсорбционной очистки водно-спиртовых растворов / В.В. Манк, Л.Н. Мельник // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2005. - № 1. – С. 27-29.

281) Маринич А.Н. Альдегиды и ацетали в продуктах ректификации эфиральдегидной фракции / Маринич А.Н., Нагурная Н.А, Матюша А.Г. // Ферментативная и спиртовая промышленность. – 1977. – №4. – С. 15-17.

282) Маркизова Н.Ф. Токсикология спиртов / Маркизова Н.Ф., Гребенюк А.Н., Иваницкий Ю.Ю. - СПб., 2001. - 120 с.

283) Мартыненко Э.Я. Технология коньяка [Текст] /

Мартыненко Э.Я. – Симферополь: «Таврида», 2003. – 320 с.

284) Мархол М. Ионообменники в аналитической химии : [в 2 ч.]. Ч. 1. / Милан Мархол ; пер. с англ. О.П. Швоевой. – М.: Мир, 1985. – 264 с.

285) Мархол М. Ионообменники в аналитической химии : [в 2 ч.] Ч. 2. / Милан Мархол ; пер. с англ. О.П. Швоевой. – М.: Мир, 1985. – 280 с.

286) Матвеева И.М. Активность альдегиддегидрогеназы в эритроцитах больных алкоголизмом / Матвеева И.М., Петрова М.А., Усатенко М.С. // Лабораторное дело. – 1991. – № 6. – С. 20 – 24.

287) Мачинская А. Водка мне не скажет - «до свиданья»...: [Обзор украинского рынка ЛВИ] / А. Мачинская // Food & Drinks. - 2004. - № 11. - С. 38 - 46, 48.

288) Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов : № 5061-89. [Действующий от 1989-08-01]. - М.: Изд-во стандартов, 1990. – 11 с. - (Министерство здравоохранения СССР).

289) Мельник Л.М. Наукове обґрунтування і розробка технології адсорбційного очищення та зневоднення спиртових розчинів природними сорбентами: Дис. на здобуття наук. ступеня д-ра. техн. наук: 05.18.07 / Нац. ун-т харч. технологій. - К., 2006. - 311 с.

290) Мельникова Э.И. Высокоэффективная установка обработки и очистки водно-спиртовых смесей для приготовления водки / Э.И. Мельникова, П.А. Тараканов // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 2. – С. 5-7.

291) Менделеев Д.И. Растворы / Дмитрий Иванович Менделеев. - Л.: Издательство Академии наук СССР, 1959. - 1164 с.

292) Метод определения активности каталазы / [Королук М.А., Иванова Л.И., Майорова И.Г., Токарев В.Е.] // Лабораторное дело. – 1988. – № 1. – С. 16 – 18.

293) Мешков В.В. Экспериментальные предпосылки к оптимизации методик применения «Эноанта» / Мешков В.В., Богданов Н.Н., Богданов А.Н. // Вестник физиотерапии и курортологии. – 2002. – № 2. – С. 30 – 33.

294) Мидгли Д. Потенциометрический анализ воды / Д. Мидгли, К. Торренс ; пер. с англ. Б.Г. Кахана; под ред. С.Г. Майрановского. – М.: Мир, 1980. – 520 с.

295) Могильный В. Ищите La Femme / Валерий Могильный // Товар лицом. - 2005. - № 7. - 34 - 35.

296) Модернизация угольных колонок для очистки водочных сортировок / Г.К. Ивахнюк, А.А. Шевченко, А.С. Бобков [и др.] // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 55. – С. 6-7.

297) Молчанов Н.Н. Инновационный процесс. Организация и маркетинг : [учеб. пособие] / Молчанов Н.Н. - СПб.: Изд-во СПбГУ, 1994. - 104 с.

298) Монтгомери Д.К. Планирование эксперимента и анализ данных / Дуглас К. Монтгомери ; пер. с англ., под ред. С.Б. Барон. - Л.: Судостроение, 1980. – 384 с.

299) Морфология и морфогенез хронического гастрита у больных алкоголизмом [Лебедев С.П., Махов В.М., Виноградова Л.Г. и др.] // Арх. патологии. – 1984. – Т. XLIV, № 2. – С. 44 – 50.

300) Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Марсель Мулдер ; пер. с англ. под ред. Ю.П. Ямпольского и В.П. Дубяги. – М.: Мир, 1999. – 513 с.

301) Мурташин А.М. Идентификация примесей в этаноле / Мурташин А.М., Белобрагин В.Я., Карповская С.А. // Башкирский хим. журн. - 1998. - Т. 5. - № 2. - С. 56-58.

302) Мурташин А.М. Хрома-то-масс-спектрометрическое определение природы этанола / Мурташин А.М. // Проблемы идентификации алкогольсодержащей продукции. Сб. тр.- М., 2001. - С. 92-109.

303) Мухин А.С. Алкогольная болезнь печени : автореф. дис. на соискание науч. степени д-ра мед. наук : спец. 14.00.02 / Мухин А.С. – М., 1980. – 31 с.

304) Нагурная Н.А. Совершенствование технологии очистки пищевого спирта от примесей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.07 / Киевск. техн. ин-т пищ. пр-сти. – К., 1983. – 21 с.

305) Накопление спирта, примесей и биомассы при сбраживании мелассы гибридными дрожжами / [Куц А.М., Суходол В.Ф., Шевченко А.М., Мальцев П.М.] // Изв. вузов. Пищ. техн. – 1976. – №3. - С. 77-82.

306) Налимов В.В. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / В.В. Налимов, Н.А. Чернова. - М.: Наука, 1965. - 340 с.

307) Налимов В.В. Логические основания планирования эксперимента / В.В. Налимов, Т.И. Голикова. [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Металлургия, 1980. – 152 с.

308) Налимов В.В. Применение математической статистики при

анализе веществ / Налимов В.В. – М.: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1960. – 430 с.

309) Напої лікєро-горілчані. Правила приймання і методи випробування : ДСТУ 4164:2003. - [Чинний від 2004-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 34 с. - (Національний стандарт України).

310) Напої лікєро-горілчані. Технічні умови : ДСТУ 4257:2003. – [Чинний від 2004-10-01]. - К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 10 с. - (Національний стандарт України).

311) Напої слабоалкогольні. Загальні технічні умови : ДСТУ 4258:2003. - [Чинний від 2004-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 11 с. - (Національний стандарт України).

312) Напої слабоалкогольні. Технічні умови : ТУ У 15.9.31798944-002-2004– К.: Мінагрополітики України, 2004. – (Технічні умови України).

313) Настояї спиртові із рослинної сировини для лікєро-горілчаного виробництва. Загальні технічні умови : ДСТУ 4705:2006. - [Чинний від 2006-12-26]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 10 с. - (Національний стандарт України).

314) 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.

315) Нечаев А.П. Пищевые добавки : [учебники и учеб. пособ. для студ. высш. учеб. завед.] / Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. - М.: Колос, Колос-Пресс, 2002. - 256 с.

316) Николадзе Г.И. Технология очистки природных вод : [учеб. для вузов] / Николадзе Г.И. - М.: Высш. шк., 1987. - 479 с.

317) Николадзе Г.И. Водоснабжение / Г.И. Николадзе, Т.А. Сомов. - М: Стройиздат, 1995. - 688 с.

318) Нифантьев И.Э. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса : метод. разработка / Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2006. – 200 с.

319) Новые идеи в планировании эксперимента / [под ред. В.В. Налимова.] – М.: Наука, 1979. – 334 с.

320) Новые подходы в переработке твердого органического сырья / [Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е.]. - Красноярск: ИХПОС СО РАН, 1991. - 371 с.

321) Новые марки активных углей для водочного производства / А.Н. Макеева, Н.А. Шубина, В.М. Мухин [и др.] // Прогрессивные технологии и современное оборудование - важнейшие составляющие успеха экономического развития предприятий спиртовой и ликероводочной промышленности : междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23-24 апр. 2003 г. : тезисы докл. - М.: Пищевая промышленность, 2003. - С. 152-157.

322) Новые направления научно-исследовательских работ по интенсификации процессов получения спирта, ликероводочных изделий, повышения их качества и безопасности / Н.Н. Симонова, А.Г. Лиакумович, Н.К. Романова [и др.] // Научно-технический прогресс в спиртовой и ликероводочной отрасли промышленности : материалы 3-й междунар. науч.-практ. конф., Москва, 19-20 апр., 2001 г. - М.: Пищевая пр-ть, 2001. - С. 207-220.

323) Новые активные угли для ликёроводочного производства / [В.М. Мухин, В.А. Поляков, А.Н. Макеева, Н.А. Шубина] // Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2003. - № 3. – С. 36-37.

324) Новый метод идентификации образцов спиртовой и ликероводочной продукции / В.А. Поляков, В.С. Чередниченко, И.М. Абрамова [и др.] // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 43. – С. 8-10.

325) Нужный В.П. Алкогольная смертность и токсичность алкогольных напитков / В.П. Нужный, С.А. Савчук // Партнеры и конкуренты. Лабораториум. – 2005. - № 5. – С. 18-26.

326) Нужный В.П. Токсичность алкогольной продукции и возможность её оценки с использованием экспресс-методов / Нужный В.П. // Научно-технический прогресс в спиртовой и ликероводочной отрасли промышленности : материалы 3-й междунар. науч.-практ. конф., Москва, 19-20 апр. 2001 г. - М.: Пищевая пр-сть, 2001. - С. 191-196.

327) Нужный В.П. Токсикологическая характеристика этилового спирта, алкогольных напитков и содержащихся в них примесей / Нужный В.П. // Вопросы наркологии. - 1995. - № 3. - С. 65-74.

328) Нужный В.П. Алкогольная смертность и токсичность алкогольных напитков / В.П. Нужный, С.А. Савчук // Партнеры и

конкуренты. Лабораториум. – 2005. - № 7. – С. 24–31.

329) Нужный В.П. Алкогольная смертность и токсичность алкогольных напитков / В.П. Нужный, С.А. Савчук // Партнеры и конкуренты. Лабораториум. – 2005. - № 8. – С. 15-21.

330) Нужный В.П. Современные аспекты проблемы токсичности алкогольной продукции: мифы и реалии / Нужный В.П. // Прогрессивные технологии и современное оборудование - важнейшие составляющие успеха экономического развития предприятий спиртовой и ликероводочной промышленности : материалы 4-ой междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23-24 апр. 2003 г. - М.: Пищевая пр-сть, 2003. - С. 183-191.

331) Нужный В.П. Алкогольная смертность и токсичность алкогольных напитков / В.П. Нужный, С.А. Савчук // Партнеры и конкуренты. Лабораториум. – 2005. - № 6. – С. 27-31.

332) 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.apc.relarn.ru/articles/2007/023.pdf>.

333) О порядке расследования, учета и проведения лабораторных исследований в учреждениях санитарно-эпидемиологической службы при пищевых отравлениях : № 1135-73. - [Действующий от 1973-12-20]. - М.: 1973. - (Главный государственный санитарный врач СССР).

334) Органолептические показатели некоторых летучих примесей, содержащихся в этиловом спирте и продуктах его ректификации / [Кирычкова В.Т., Процюк Т.Б., Ющенко Н.М., Стабников В.Н.] – В сб.: Пищевая промышленность. – К.: Техника, 1975. – Вып. 21. – С. 61-64.

335) Осипов В.И. Микроструктура глинистых пород / Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. - М.: Недра, 1989. - 211 с.

336) Основы импульсной ЯМР-спектроскопии : методические разработки к практикумам / [состав. К.П. Брыляков]. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2002. - 20 с.

337) Остапчук Н.В. Основы математического моделирования процессов пищевых производств /Н.В. Остапчук - 2-е изд., доп. и перераб. - К.: Высшая школа, 1991. -368 с.

338) Очистка водки от альдегидов / Н.Е. Безруков, Е.Г. Буховец, А.В. Казначеев [и др.] // Производство спирта и ликероводочных

изделий. – 2005. - № 1. – С. 32-33.

339) Панфилов В.А. Оптимизация технологических систем кондитерского производства: Стабилизация качества продукции / В.А. Панфилов - М.: Пищевая промышленность, 1980. -248с.

340) Парагульгов О.Д. СУАР гарантирует высокое качество алкогольной продукции / Парагульгов О.Д., Гусева Н.И., Багдасарян К.Г. // Виноделие и виноградарство. - 2004. - № 2. – С.15-16.

341) Пархоменко Е.Л. Качество инновационного продукта: монография / Пархоменко Е.Л., Герасимов Б.И., Пархоменко Л.В.; под ред. Б.И. Герасимова. Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. - 116 с.

342) Патент США № US3914442 МПК C12H 1/04. Stabilization of vodka / Servadio G.J. et al. – Опубл. 21.10.1975.

343) Пауков В.С. Межорганные отношения при алкогольной интоксикации / В.С. Пауков, А.И. Угрюмов, Н.Ю. Беляева // Арх. патологии. – 1991. – Т. 53, № 3. – С. 3 – 10.

344) Пауков В.С., Беляева Н.Ю., Воронина Т.М. Алкоголизм и алкогольная болезнь // Тер. архив. – 2001. – № 3. – С. 65 – 67.

345) Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства: [учеб. пособ.] / Пен Р.З. – Красноярск: Изд-во КГУ, 1982. – 192 с.

346) Пермяков Н.К. Эндотоксин кишечной микрофлоры в патологии печени / Н.К. Пермяков, М.Ю. Яковлев, А.А. Миронюк // Арх. патологии. – 1989. – Т. 51, № 9. – С. 3 – 9.

347) Петров А.Н. Тенденции в использовании активных углей в ликеро-водочной отрасли / А.Н. Петров, Н.В. Лимонов // Ликероводочное производство и виноделие. – 2005. - № 67. – С. 8-9.

348) Петров А.Н. Комментарии к стандартам для водок с пониженным уровнем токсичности / Петров А.Н. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2005. - № 11. – С. 19.

349) Петров А.Н. Тенденции в использовании активных углей в ликеро-водочной отрасли / А.Н. Петров, В.Ф. Олонцев, Н.В. Лимонов // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 57. – С. 5-7.

350) Петров А.Н. Регенерация древесных активных углей / А.Н. Петров, Н.В. Лимонов // Ликероводочное производство и виноделие. – 2005. - № 68. – С. 6-7.

351) Петропавловская Н.В. Смеситель с устройством типа «шнек в трубе» / Н.В. Петропавловская, С.Г. Козин // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 9. – С. 4-5.

352) Петропавловская Н.В. Мембранная обратноосмотическая технология в области водоподготовки / Н.В. Петропавловская // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 2. – с. 9.

353) 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.

354) 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>.

355) Пищевые кислоты и их соли определяют вкус и функциональные свойства напитков / Веко о напитках. - 2000. - № 1. - С. 24-25.

356) Планирование экспериментов / [под ред. Г.К. Круга]. – М.: Наука, 1965. – 364 с.

357) Погорелов А.Г. Сравнительный анализ результатов физико-химической и биологической экспертизы этилового спирта / [Погорелов А.Г., Маевский Е.И., Погорелова В.Н., Возняк В.М.] // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 40. – С. 12-13.

358) Подготовка технологической воды и её влияние на качество водок / В.А. Поляков, И.И. Бурачевский, А.Н. Макеева [и др.] // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 86-89.

359) Получение и использование математической модели для управления сложными производственными процессами / [под ред. Г.К. Круга]. – М.: ГОСНИТИ, 1963. – 338 с.

360) Польшалина Г.В. Основы дегустации и сертификации водок и ликеро-водочных изделий / Г.В. Польшалина, И.И. Бурачевский. – М.: Колос, 1999. – 48 с.

361) Полякова И.В. Тенденции развития ассортимента водок / Полякова И.В., Янсон В.А., Даниловцева А.Б. // Прогрессивные технологии и современное оборудование - важнейшие составляющие успеха экономического развития предприятий спиртовой и ликероводочной промышленности : 4 междунар. науч.-практ. конф.,

23-24 апр. 2003 г. : тезисы докл. - М.: Пищевая промышленность, 2003. - С. 212-222.

362) Попл Дж. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения : монография / Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн : пер. с англ. под ред. Н.Д. Соколова. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 592 с. (Редакция литературы по вопросам химии).

363) Попов Е.Ю. Новые комплексные пищевые добавки для ликероводочных изделий / Попов Е.Ю. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2005. - № 8. – С. 5.

364) Попов Е.Ю. Новинка на рынке алкогольной продукции – водки с пониженным уровнем токсичности / Попов Е.Ю. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2005. - № 9. – С. 7.

365) Попов Е.Ю. Новые стандарты для новых водок / Попов Е.Ю. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2005. - № 11. – С. 18-19.

366) Портной С.В. Активные угли ОАО «Сорбент» для ликероводочной промышленности / С.В. Портной // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 53. – С. 5.

367) Правила безпеки для спиртового та лікєро-горілочного виробництва : ДНАОП 1.8.10.-1.11-97. – [Действующий от 1997-04-22]. – К.: УкрНДІхарчпром, ТОВ «НТЦхарчпром», 1997. – 362 с.

368) 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.

369) Прилуцкий В.И. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия / В.И. Прилуцкий, В.М. Бахир. - М.: ВНИИИМТ, 1997.- 228 с.

370) Прилуцкий В.И. Окислительно-восстановительный потенциал для характеристики противокислительной активности различных напитков и витаминных компонентов / В.И. Прилуцкий // Электрохимическая активация в медицине, сельском хозяйстве, промышленности: I Международный симпозиум. - М., 1997. - 120 с.

371) Применение установок «серебряной фильтрации» в технологии приготовления водок / И.И. Бурачевский, С.С. Морозова, Е.В. Устинова [и др.] // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 90-95.

372) Применение методов ионной хроматографии для

усовершенствования контроля качества питьевой воды – важного сырьевого компонента ликероводочного производства / [Медриш М.Э., Абрамова И.М., Пылыгина Г.В., Шевченко Л.А.] // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 148–156.

373) Проблема денатурирующих добавок к этиловому спирту в связи с исследованием образцов нелегальной алкогольной продукции / [В.П. Нужный, С.А. Савчук, И.А. Тюрин, С.К. Белов] // Токсикологический вестник. – 2004. - № 3. – С. 7-13.

374) Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов : ГОСТ 10444.15-94. - [Действующий от 1996-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 7 с. - (Государственный стандарт СССР).

375) Продукты пищевые. Метод определения железа : ГОСТ 26928-86. – [Действующий от 1988-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 4 с. - (Государственный стандарт СССР).

376) Промисловість України у 2007-2010 роках : статистичний збірник / [за ред. Л.М. Овденко]. – К.: Державна служба статистики України, 2011. – 306 с.

377) Протодьяконов М.М. Методика рационального планирования экспериментов / М.М. Протодьяконов, Р.И. Тедер. – М.: Наука, 1970. – 76 с.

378) Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии : [учеб. для вузов] / А.И. Скобло, Ю.К. Молоканов, А.И. Владимиров, В.А. Щелкунов. [3-е изд.]. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр». 2000. – 677 с.

379) Разложение гербицидов [под ред. П. Керки, Д.Кауфмана]. - М.: Мир, 1971. - 237 с.

380) Разумовский С.Д. Озон в процессах восстановления качества воды / Разумовский С.Д. // ЖВХО им. Менделеева. - 1990. - Т. 35, № 1. - С. 77-88.

381) Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. - М.: Наука, 1974. - 322 с.

382) Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта: ГОСТ 3639-79. – [Чинний від 1982-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 14 с.

383) Ратушный А.С. Оценка качества кулинарной продукции.

Вопросы прикладной каллиметрии / А.С. Ратушный, В.Г. Топольник. - М.: Русская кулинария, 1991. – 182 с.

384) Реброва О.Ю. Статистический анализ медицинских данных. Применение пакета прикладных программ Statistica / Реброва О.Ю. - М.: Медиа Сфера, 2002. – 312 с. - (Научное и учебное издание).

385) Резонансні явища : підручник / [М.Ф. Буланий, О.В. Коваленко, С.О. Омельченко та ін.]. – Д.: АРТ-ПРЕС, 2006. – 424 с.

386) Рид Р. Свойства газов и жидкостей : справочное пособ. / Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. ; пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. - Л.: Химия, 1982. - 592 с.

387) Роздрібна торгівля України у 2011 році : статистичний збірник / [під заг. керівн. В.О. Піщейка]. – К.: Державна служба статистики України, 2012. – 177 с.

388) Роздрібна торгівля України у 2012 році : статистичний збірник / [під заг. керівн. В.О. Піщейка]. – К.: Державна служба статистики України, 2013. – 173 с.

389) Роздрібна торгівля України у 2000-2010 роках : статистичний збірник / [під заг. керівн. В.О. Піщейка]. – К.: Державна служба статистики України, 2011. – 191 с.

390) Розенталь Н. Водка национальный продукт №1 / Нина Розенталь // Торговое дело. - 2004. №8-9. - С. 106 - 109.

391) Российская лактулоза - XXI век. Научные основы производство и использование / Под ред. Акад. РАСХН А.Г. Храмцова. – М.: МИИТ, 2000. – 110 с.

392) Рощина Т.М. Адсорбционные явления и поверхность / Т.М. Рощина // Соросовский образовательный журнал. – 1998. - № 2. – С. 89-94.

393) Рудольф В.В. Производство безалкогольных напитков: справочник / Рудольф В.В., Орещенко А.В., Яшнова П.М. - СПб.: Профессия, 2000. – 360 с.

394) Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ / [Фисенко В.П., Арзамасцев Е.В., Бабаян Э.А. и др.] – М.: ЗАО «ИИА «Ремедиум», 2000. – 400 с.

395) Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ : [под общей ред. Р.У. Хабриева]. – М.: ОАО «Издательство «Медицина», 2005. – 832 с.

396) Румянцев А.Г. Эндотоксин в клинике и эксперименте / Румянцев А.Г., Касаткин В.Н., Канаева Е.С. // Журнал МЭИ. – 1994. –

№ 3. – С. 110 – 114.

397) Сабурова Н.А. Биологически активные добавки в производстве алкогольных напитков / Сабурова Н.А., Епихина Н.В., Елагина А.Е. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 7. – С. 5.

398) Савчук М.Я. Исследование влияния условий сбраживания мелассы на качество спирта: Дис. ... канд. техн. наук: 05.18.07. – К., 1971. – 221 с.

399) Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / Самойлов О.Я. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 185 с.

400) Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: энциклопедия / Лариса Анатольевна Сарафанова. [2-е изд., испр. и доп.]. - СПб: ГИОРД, 2004. - 808 с.

401) Сарафанова Л.А. Применение пищевых добавок в индустрии напитков / Лариса Анатольевна Сарафанова. - СПб.: Профессия, 2007. - 240 с.

402) Селективная Фурье-спектроскопия ЯМР и ее приложение к исследованию процессов молекулярной динамики / [Черныш Ю.Е., Бородкин Г.С., Лукьянов Б.С. и др.]. – Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2002. – 144 с.

403) Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил ; [пер. с англ. Донской Н.А., Тарасевича Б.Н.] ; под ред. Мальцева А.А. – М.: Изд-во «Мир», 1977. – 590 с. (Редакция литературы по химии).

404) Системные исследования технологий переработки продуктов питания / О.Н. Сафонова, Ф.В. Перцевой, О.А. Гринченко [и др.] Под общей ред. О.Н. Сафоновой. - Харьков. ХГАТОП, 2000. - 200 с.

405) Скрипник К.И. Растительное сырьё ликеро-водочного производства / К.И. Скрипник, И.И. Бурачевский, Н.А. Оганезова. - М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1974. – 36 с.

406) Славущая Н.И. Методы корректировки купажей ликеро-наливочных изделий / Славущая Н.И. // Совершенствование технологии производства, улучшение качества и ассортимента ликеро-наливочных изделий: материалы Всесоюзного семинара ликерных мастеров ликеро-водочной промышленности, (Курск, 27-29 марта 1967 г.) – М.: 1967. С. 51 – 74.

407) Слива Ю.Д. Образование кротонового альдегида при

ректификации и термообработке этилового спирта / Слива Ю.Д., Цыганков П.С., Суходол В.Ф. // Изв. вузов. Пищ. техн. – 1968. – №1. – С. 111-113.

408) Слипченко А.В. Современное состояние методов окисления примесей воды и перспективы хлорирования / Слипченко А.В., Кульский Л.А., Мацкевич Н.С. // Химия и технология воды. - 1990. - Т. 12, № 4. - С. 326-349.

409) Современный толковый словарь русского языка / Гл. ред. С.А. Кузнецов. – М.: Ридерз Дайджест, 2004. - 960 с.

410) Современный эксперимент: подготовка, проведение, анализ результатов : [учеб. для высш. учебн. завед.] / В.Г. Блохин, О.П. Глудкин, А.И. Гуров, М.А. Ханин ; под ред. О.П. Глудкина. – М.: Радио и связь, 1997. -232 с.

411) Современные методы обеззараживания природных вод / [Цинберг М.Б., Межетовская П.П., Хамидуллина Ф.Ф., Рахальский Ю.М.]. - М.: ВНИИЭгазпром, 1990. - 34 с.

412) Содержание высших спиртов в мелассных бражках в зависимости от применяемых рас дрожжей / [Суходол В.Ф., Куц А.М., Мовчан И.Д., Шевченко А.М.] // Изв. вузов. Пищ. техн. – 1975. - №3. - С. 64-68.

413) Соколов А. Рынок на пороге насыщения: [Анализ рынка крепкого алкоголя в Украине] / Александр Соколов // Брутто. - 2007. № 2. - С. 28 - 34.

414) Соколов В.И. Основы расчета и конструирования машин и аппаратов пищевых производств: [учеб. для втузов] / Соколов В.И. - М.: Машиностроение, 1983. –447 с.

415) Соколов В.Н. Микромир глинистых пород / В.Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. – 1996. - № 3. – С. 56-64.

416) Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе : ГОСТ 12597-67. – [Действующий от 1967-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 6 с. - (Государственный стандарт СССР).

417) Сорбенты. Метод определения насыпной плотности : ГОСТ 16190-70. – [Действующий от 1971-07-01]. - М.: Изд-во стандартов, 1985. – 7 с. - (Государственный стандарт СССР).

418) Сорбенты. Метод определения фракционного состава : ГОСТ 16187-70. - [Действующий от 1971-07-01]. - М.: Изд-во стандартов, 1985. – 6 с. - (Государственный стандарт СССР).

419) Состояние системы цитохрома Р-450 печени у крыс с разной

предрасположенностью к развитию экспериментального алкоголизма / [Хлопушина Т.Г., Кампов–Полевой А.Е., Лысенкова Е.М. и др.] // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 1986. – № 4. – С. 425 – 426.

420) Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / Александр Александрович Спиридонов. - М.: Машиностроение, 1981. – 184 с.

421) Спирт етиловий ректифікований і спирт етиловий – сирець. Правила приймання і методи випробування : ДСТУ 4181:2003. – [Чинний від 2003-05-16]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 30 с. - (Національний стандарт України).

422) Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия : ГОСТ Р 51652-2000. – [Действующий от 2001-07-01]. – М.: ВНИИПБТ, 2004. – 13 с. - (Государственный стандарт России).

423) Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови : ДСТУ 4221:2003. – [Чинний від 2003-10-14]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004. – 14 с. - (Національний стандарт України).

424) Справочник по типовым программам моделирования / [Ивахненко А.Г., Коппа Ю.В., Степашко В.С. и др.] ; под. ред. А.Г. Ивахненко. – К.: Техника, 1980. – 184 с.

425) Справочник по товароведению продовольственных товаров / [Родина Т.Г., Николаева М.А., Елисеева Л.Г. и др.] ; под ред. Т.Г. Родиной. – М.: Колосс, 2003. – 608 с.

426) Срок годности пищевых продуктов: Расчет и испытание [Текст] / Под ред. Р. Стеле. – СПб.: Профессия, 2006. – 480 с.

427) Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта / Всеволод Николаевич Стабников. [2-е изд.]. - М.: Пищевая промышленность, 1969. – 456 с.

428) Стабников В.Н. Этиловый спирт / Стабников В.Н., Ройтер И.М., Процюк Т.Б. - М., 1976. - 346 с.

429) 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.

430) Старіш О.Г. Системологія : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / О.Г. Старіш - К. : Центр учебной литературы, 2005. - 232 с.

431) Статистические методы в экспериментальной физике / [Идье В., Драйард Д., Джеймс Ф. и др.] ; пер. с англ. В.С. Курбатова ; под ред. А.А. Тяпкина. – М.: Атомиздат, 1976. – 335 с.

432) Статистичний щорічник України за 2009 рік : статистичний бюлетень / [за ред. Осауленка О.Г.]. – К.: Державний комітет статистики України, 2010. – 566 с.

433) Статистичний щорічник України за 2011 рік : статистичний бюлетень / [за ред. Осауленка О.Г.]. – К.: Державний служба статистики України, 2012. – 558 с.

434) Статистичний щорічник України за 2010 рік : статистичний бюлетень / [за ред. Осауленка О.Г.]. – К.: Державний служба статистики України, 2011. – 559 с.

435) Сташинов Г.Ю. Новая схема автоматического производства водки стабильного качества / Г.Ю. Сташинов // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 49. – С. 2-4.

436) Степнов М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: справочник / Степнов М.Н. – М.: Машиностроение, 1985. – 232 с.

437) Стражеско Д.Н. Каталитическое действие активных углей и их пористая структура / Стражеско Д.Н., Ларина А.А., Ставицкая С.С. // Адсорбация и адсорбенты. - К., Наукова думка, 1977, вып. 5, С. 11–14.

438) Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками / Ф. Стренк ; пер. с польск. под ред. И.А. Щупляка. - Л.: Химия, 1975. – 384 с.

439) Суходол В.Ф. Примеси этанола / В.Ф. Суходол, Л.Н. Приходько // Изв. вузов. Пищ. техн. - 1983. - №5. - С. 23-29.

440) Сырцова Е.Д. Математические методы в планировании и управлении строительным производством : [учеб. пособ. для вузов] / Екатерина Дмитриевна Сырцова. - М.: Высшая школа, 1972. – 336 с.

441) Сырьё и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов : ГОСТ 30178-96. – [Действующий от 1997-03-26]. – М.: Изд-во стандартов, 1996. – 16 с. - (Государственный стандарт СССР).

442) Сырьё и продукты пищевые. Методы определения кадмия : ГОСТ 26933-86. – [Действующий от 1986-06-27]. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 10 с. - (Государственный стандарт СССР).

443) Сырьё и продукты пищевые. Метод определения мышьяка : ГОСТ 26930-86. – [Действующий от 1987-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 6 с. - (Государственный стандарт СССР).

444) Сырьё и продукты пищевые. Метод определения меди : ГОСТ 26931-86. – [Действующий от 1986-12-01]. – М.: Изд-во

стандартов, 1986. – 13 с. - (Государственный стандарт СССР).

445) Сырьё и продукты пищевые. Метод определения ртути : ГОСТ 26927-86. – [Действующий от 1986-12-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 15 с. - (Государственный стандарт СССР).

446) Сырьё и продукты пищевые. Методы определения свинца : ГОСТ 26932-86. – [Действующий от 1986-12-01]. - М.: Изд-во стандартов, 1986. – 11 с. - (Государственный стандарт СССР).

447) Таблицы спиртометрические : справочное пособ. / [Янчевский В.К., Олийничук С.Т., Кравчук З.Д., Ковальчук В.П. и др.]. - К: УкрНИИспиртбіопрод. – 2002. – 592 с.

448) Тамбовец Е. Пошли по миру / Елена Тамбовец // Food & Drinks. - 2006. - № 11. - С. 56 - 68.

449) Тамбовец Е. Если бы водка была на одного... : [Обзор украинского рынка водки, 2004-2005 гг.] / Елена Тамбовец // Food & Drinks. - 2005. - № 11. - С. 86 - 98.

450) Тапилина В.С. Качество жизни населения и потребление алкоголя в современной России / Тапилина В.С. // ЭКО. – 2005. - № 9. – С. 15-29.

451) Тараканов П.А. Способ временных остановок угольных колонок без потерь / П.А. Тараканов, В.И. Степанов // Ликероводочное производство и виноделие. – 2002. - № 27. – С. 8-9.

452) Тарасов А.В. «Серебряная фильтрация» - новое направление в технологии производства высококачественных водок / А.В. Тарасов, Ю.Ф. Завьялов, Р.Г. Месхи // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 39. – С. 1-3.

453) Твисс Б. Управление научно-техническими нововведениями / Твисс Б.; сокр. пер. с англ. К.Ф. Пузыня. - М.: Экономика, 1989. - 271 с.

454) ехнологическая инструкция по ликеро-водочному производству. - М.: ВНИИПБ, 1973. - 276 с. - (Нормативный документ Минпищепрома СССР. Технологическая инструкция).

455) Технологічна інструкція по лікero-горілчаному виробництву : ТІ У 18.4466-94. - К.: УкрНДІспиртбіопрод, 1994. – 320 с.

456) Технологічний регламент на виробництво горілок і лікero-горілчаних напоїв : ТР У 18.5084-96. - К.: УкрНДІспиртбіопрод, 1996. – 330 с.

457) Технологічний регламент на виробництво горілок для експорту : ТР У 18.4180-93. - К.: УкрНДІспиртбіопрод, 1993. – 148 с.

458) Технологія спирту [Маринченко В.О., Домарецький В.А., Шиян П.Л. и др.] ; під ред. В.О. Маринченка. - Вінниця: Поділля - 2000, 2003. - 496 с.

459) Технология спирта / [Яровенко В.Л., Маринченко В.А., Смирнов В.А. и др.]; под ред. В.Л. Яровенко. – М.: Колос, «Колос-Пресс», 2002. - 465 с.

460) Тихомиров В.Г. Технология пивоваренного и безалкогольного производств / Тихомиров В.Г. - М.: Колос, 1998. – 448 с.

461) Томилин В.В. Острые отравления метанолом / Томилин В.В., Сидоров П.И., Соловьев А.Г. // Судебно-медицинская экспертиза. - 1992.- № 2. - С. 35-38.

462) Топольник В.Г. Комплексна оцінка якості кулінарної сировини за фізико-хімічними характеристиками / Віра Григорівна Топольник // Вісник ДонДУЕТ. – 2002. - № 1 (13). - Технічні науки. – С. 60-66.

463) Топольник В.Г. Квалиметрия в ресторанном хозяйстве: монография / В.Г. Топольник, А.С. Ратушный. - Донецк: ДонНУЭТ, 2008. - 243 с.

464) Топольник В.Г. Фізико-хімічні показники води для лікеро-горілчаного виробництва / В.Г. Топольник, Н.В. Урганова, В.О. Ржезак, К.К. Пейков, О.В. Кузьмін // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. пр.– Донецьк: ДонНУЕТ, 2007. - Вип. 16. – С. 186-192.

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

466) Топольник В.Г. Розробка методу кількісної оцінки якості спирту в лікеро-горілчаному виробництві / В.Г. Топольник, Н.Б. Федорова, О.В. Кузьмін // Вісник ДонДУЕТ. – 2006. - № 1 (29). - Технічні науки. – С. 111-118.

467) Топольник В.Г. Стабільність показників якості спирту етилового ректифікованого для лікеро-горілчаного виробництва / В.Г. Топольник, Н.Б. Федорова, О.В. Кузьмін // Проблеми розвитку та упровадження систем управління якістю в регіоні: 3 регіон. наук.-практ. і студ. конф., Донецьк, трав. 2006 р. : тез. доп. – Донецьк: ДонНТУ, 2006. – С. 108-113.

468) Топольник В.Г. Планування експериментального

дослідження з пошуку оптимальних умов приготування водно-спиртових розчинів у лікєро-горілчаному виробництві / [В.Г. Топольник, О.В. Кузьмін, В.В. Кузьмин, О.М. Ловягін] // Вісник ДонДУЕТ. – 2008. - № 1 (37). - Технічні науки. – С. 104-109.

469) 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.

470) Топольник В.Г. Математическое моделирование основных показателей качества процесса создания сортировки в ликєро-водочном производстве / В.Г. Топольник, О.В. Кузьмін // Проблеми розвитку та упровадження систем управління якістю в регіоні: 5 регіон. наук.-практ. і студ. конф., Донецьк, трав. 2008 р. : тез. доп. – Донецьк: ДонНТУ, 2008. – С. 164-168.

471) Топольник В.Г. Розробка методу кількісної оцінки якості активного вугілля для обробки водно-спиртованої рідини в лікєро-горілчаному виробництві / В.Г. Топольник, О.В. Кузьмін // Вісник ДонДУЕТ. – 2005. -№ 1 (25). – Технічні науки. – С. 46-50.

472) Топольник В.Г. Комплексная оценка качества водки / В.Г. Топольник, О.В. Кузьмин // Стратегічні напрямки розвитку підприємств харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі : міжнар. наук.-практ. конф., 19 листоп. 2008 р. : [присвячена 70-річчю з дня народження д-ра техн. наук, проф., чл.-кор. ВАСГНІЛ Беляєва М.І. : тези] : у 2-х ч. - Харків : ХДУХТ, 2008. Ч.1. – С. 371-372.

473) Трезвая экономика (Экономическая модель противодействия алко- и наркозависимости) : [под ред. Л.С. Ржаницыной]. - М.: ООО "Солтэкс", ООО "Невский Простор", 2005. - 96 с.

474) Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах / Б. Тремийон; пер. с франц. К.В. Чмутова и Н.А. Кремера. – М.: Мир, 1967. – 432 с.

475) Угли активные. Метод определения суммарного объема пор по воде : ГОСТ 17219-71. – [Действующий от 1973-01-01]. - М.: Изд-во стандартов, 1987. – 4 с. - (Государственный стандарт СССР).

476) Угли активные. Метод определения массовой доли золы. ГОСТ 12596-67. - [Действующий от 1967-07-01]. - М.: Изд-во

стандартов, 1999. – 4 с. - (Государственный стандарт СССР).

477) Уголь активный древесный дроблённый. Технические условия : ГОСТ 6217-74. - [Действующий от 1976-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 1989. – 12 с. - (Государственный стандарт СССР).

478) Україна у цифрах у 2012 році : статистичний збірник / [за ред. О.Г. Осауленка]. – К.: Державна служба статистики України, 2013. – 248 с.

479) Управление инновациями. 17-модульная программа для менеджеров «Управление развитием организации». Модуль 7 / [Гунин В.Н., Баранчеев В.П., Устинов В.А., Ляпина С.Ю.].– М.: Инфра-М, 1999. – 328 с.

480) Успенский А.Е. Биологические маркеры употребления алкоголя / Успенский А.Е. // Врачебное дело. – 1986. – № 6. – С. 128 – 135.

481) Фараджеева Е.Д. Влияние микропримесей на органолептическую оценку водок / Е.Д. Фараджеева, С.Ф. Караберов // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2006. - № 3. – С. 15-16.

482) Федоренко В.И. Современные системы водоподготовки для пищевых производств / Федоренко В.И. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 5. – С. 1-6.

483) Федоренко В.И. Влияние качества исходной воды на эксплуатацию мембранных систем водоподготовки / Федоренко В.И. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2001. - № 17. – С. 8-9.

484) Федоренко В.И. Мембранные фильтрыэлементы для современных систем водоподготовки / В.И. Федоренко, В.М. Сидоренко // Ликероводочное производство и виноделие. – 2000. - № 9. – С. 1-3.

485) Федоренко В.И. Контрольное фильтрование водок перед розливом / В.И. Федоренко // Ликероводочное производство и виноделие. - 2000. - №4. - С. 1 - 3.

486) Федоренко В.И. Контрольное фильтрование водок. Вопросы эксплуатации / В.И. Федоренко, А.А. Горшков // Ликероводочное производство и виноделие. - 2001. - №4. - С. 5.

487) Федоренко В.И. Установки каскадного фильтрования малой производительности / В.И. Федоренко, А.А. Горшков // Ликероводочное производство и виноделие. - 2002. - №1. - С. 6.

488) Федоренко В.И. Сравнительный анализ фильтрыэлементов

для каскадного фильтрования ликероводочных изделий и вин / В.И. Федоренко // Ликероводочное производство и виноделие. - 2002. - №9. - С. 5 - 7.

489) Федоров В.В. Теория оптимального эксперимента / Федоров В.В. – М.: Наука, 1971. – 312 с.

490) Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в неорганической и координационной химии. Растворы и жидкости / Федотов Мартин Александрович. – М.: Физматлит, 2009. – 384 с.

491) Фенелонов В.Б. Пористый углерод / Фенелонов В.Б. - Новосибирск: ИКСОРАН, 1995. - 513 с.

492) Фертман Г.И. Исследование влияния O_2 на свойства водно-этанольных растворов / Г.И. Фертман, Б.П. Луцкая // Ликероводочная промышленность. - М.: ЦИНТИ Пищепром. - 1973. - № 3. - С. 15-17.

493) Фертман Г.И. Технология продуктов брожения : [учеб. пособие для техникумов] / Г.И. Фертман, М.И. Шойхет. – М.: Высш. школа, 1976. - 343 с.

494) Ферментная характеристика печени крыс в онтогенезе при хронической алкогольной интоксикации / [Тушельян В.А., Сороковая Е.К., Саввина Л.В. и др.] // Вопр. мед. химии. – 1982. – № 4. – С. 96 – 101.

495) Физика визуализации изображений в медицине / [Бамбер Дж., Тристам М., Лич М. и др.] : монография в 2-х т. Т. 2: Пер. с англ. под ред. Л.В. Бабина, А.П. Сарвазяна; под ред. С. Уэбба. – М.: Мир, 1991. – 408 с.

496) Физико-химический и микроэлементный состав технологической воды и водок и его влияние на стабильность водок в процессе хранения / В.А. Поляков, И.И. Бурачевский, С.С. Морозова [и др.] // Теоретические и практические аспекты развития спиртовой, ликероводочной, ферментной, дрожжевой и уксусной отраслей промышленности. - М.: ВНИИПБТ, 2006. - С. 60-68.

497) Физико-химический и микроэлементный состав технологической воды и водок / В.А. Поляков, И.И. Бурачевский, С.С. Морозова [и др.] // Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2006. - № 2. – С. 21-23.

498) Фрог Б.Н. Водоподготовка: [учебн. пособ. для вузов] / Б.Н. Фрог, А.П. Левченко. – М.: Изд. МГУ, 1996. – 680 с.

499) Хазанов А.И. К вопросу об алкогольных поражениях печени / А.И. Хазанов // Российские медицинские вести. – 1998. – № 1. – С. 40 –

44.

500) Хамелийинк Х. Влияние подкислителей на вкус карамели и срок ее годности / Хамелийинк Х. // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки. - 1999. - № 2. - С. 40-41.

501) Харченко Н.В. Родонежская Е.В. Современные взгляды на проблему алкогольной болезни печени / Н.В. Харченко, Е.В. Родонежская // Сучасна гастроентерологія. – 2004. – № 4. – С. 5 – 12.

502) Хауссер К.Х. ЯМР в медицине и биологии: структура молекул, томография, спектроскопия in-vivo / К.Х. Хауссер, Х.Р. Кальтбитцер ; [пер. с нем. Рожковой З.З.] ; под ред. Рябченко С.М. – К.: Наукова думка, 1993. – 259 с.

503) Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения / Хванг С.-Т. ; пер. с англ. под ред. Дытнерского Ю.И. – М.: Химия, 1981. – 464 с.

504) Хикс И.Р. Основные принципы планирования эксперимента / Хикс И.Р. – М.: Мир, 1967. – 406 с.

505) Химическая энциклопедия : в 5-ти т. / Гл. ред. И.Л. Кнунянц. - М.: Сов. Энциклопедия, 1988. - Т. 2. - 1990. – 671 с.

506) Химический энциклопедический словарь / [гл. ред. Кнунянц И.Л.]. - М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – 792 с.

507) Цыганков П.С. Ректификационные установки спиртовой промышленности / Цыганков П.С. – М.: Легкая и пищ. пром-сть, 1984. – 336 с.

508) Чекрыгина И.М. СВЧ технологии в производстве экстрактов и ароматических веществ / [Чекрыгина И.М., Еремин А.Д., Карлов А.Ф., Лузгин Г.В.] // Ликероводочное производство и виноделие. – 2001. - № 6. – С. 3.

509) Чередниченко В.С. Влияние технологических факторов на органолептические показатели спирта / Чередниченко В.С. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 52. – С. 8-9.

510) Чередниченко В.С. Влияние технологических факторов на органолептические показатели спирта / В.С. Чередниченко // Ликероводочное производство и виноделие. – 2004. - № 54. – С. 10-11.

511) Шабаров Ю.С. Органическая химия : В 2-х кн.: ч.1. Нециклические соединения: учеб. для вузов / Шабаров Ю.С. – М.: Химия, 1994. – 496 с.

512) Шарапов О.Д. Системный анализ : навч.-метод. посіб. для самост. вивч. дисц. / О.Д. Шарапов, В.Д. Дербенцев, Д.Е. Семьонов -

К. : КНЕУ, 2003. - 150 с.

513) Шевченко М.А. Возможности использования хлора для очистки природных и сточных вод / М.А. Шевченко, П.Н. Таран // Химия и технология воды. - 1984. - Т. 6, № 6. - С. 537-546.

514) Шептулин А.А. Поражение пищеварительной системы при алкоголизме / Шептулин А.А. // Клиническая медицина. – 1986. – № 8. – С. 114 – 118.

515) Шишков Ю.И. Биохимический механизм действия новых алкопротекторов / Шишков Ю.И. // Производство спирта и ликероводочных изделий. - 2003. № 3. - С. 39 - 42.

516) Шобингер У. Фруктовые и овощные соки: научные основы и технологии / Шобингер У. ; пер. с нем. под общ. науч. ред. А.Ю. Колеснова, Н.Ф. Берестеня и А.В. Орещенко. - СПб.: Профессия, 2004. – 640 с.

517) Шуберт С.А. Озонирование как метод улучшения качества воды / Шуберт С.А., Демин И.И., Драгинский В.Л. // Водоснабжение и сан. техника. - 1985.- № 1. - С. 2-3.

518) Шумпетер Й. Теория экономического развития / Шумпетер Й. - М.: Прогресс, 2000 - 563 с.

519) Шустров Ю.В. Применение патронных фильтров при производстве напитков / Ю.В. Шустров // Ликероводочное производство и виноделие. - 2001. - №11. - С. 6 - 7.

520) Эйзенберг Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 280 с.

521) Электроактивированная вода – источник жизни и здоровья / [Куртов В.Д., Фурманов Ю.А., Махровская Н.К., Давиденко И.П.]. – К.: НПФ ЭкоВод, 2003. – 74 с.

522) Электрохимия мембран и обратный осмос / [Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э.]. - Л.: Химия, 1991. - 192 с.

523) Элленгорн С.М. Российская водоочистка для ликероводочных производств / Элленгорн С.М. // Ликероводочное производство и виноделие. – 2003. - № 44. – С. 14.

524) Эмсли Дж. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения : [монография]. Т.1 / Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф ; [пер. с англ. Квасова Б.А., Константинова Ю.С., Устынюка Ю.А., Федина Э.И.] ; под ред. Быстрова В.Ф., Шейнкера Ю.Н. – М.: Изд-во «Мир», 1968. – 630 с. (Редакция литературы по химии).

525) Эмсли Дж. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения : [монография]. Т.2 / Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л.

Сатклиф ; [пер. с англ. Константинова Ю.С., Петросяна В.С., Устынюка Ю.А., Федина Э.И.] ; под ред. Быстрова В.Ф., Шейнкера Ю.Н. – М.: Изд-во «Мир», 1969. – 468 с. (Редакция литературы по химии).

526) Энциклопедия по безопасности и гигиене труда : в 4 т. ; пер. с англ. под ред. А.П. Починок. [4-е изд.] – М.: М-во труда и социал. развития РФ, 2001. – Т. 3: Отрасли и профессии. – 1311 с.

527) Эрнст Р. ЯМР в одном и двух измерениях : монография / Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ; [пер. с англ. под ред. К.М. Салихова]. – М.: Мир, 1990. – 711 с.

528) Юнкеров В.И. Математико-статистическая обработка данных медицинских исследований / В.И. Юнкеров, С.Г. Григорьев. – СПб.: ВМедА, 2002. – 266 с.

529) Ядерный магнитный резонанс. Теория и практика. Ч.1 : учеб. пособ. / [сост. Бельская Н.П., Ельцов М.Г., Понизовский М.Г.]. – Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2010. – 105 с.

530) Якість води. Визначення рН (ISO 7890-3:1998, МОД) : ДСТУ 4077-2001. - [Чинний від 2002-12-13]. – К.: УкрНДІССІ, 2003. – 12 с. - (Національний стандарт України).

531) Якість води. Визначання нітрату. Частина 3. Спектрометричний метод із застосуванням сульфосаліцилової кислоти (ISO 7890-3:1998, МОД) : ДСТУ 4078-2001. – [Чинний від 2003-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2002. – 12 с. - (Національний стандарт України).

532) Яковченко В.А. Диагностическая значимость иммунологических показателей у больных алкоголизмом / Яковченко В.А. // Лабор. дело. – 1989. – № 9. – С. 54 – 55.

533) ЯМР-спектроскопия : [учеб. пособие] / С.В. Гуденко, А.В. Максимычев, А.М. Перепухов, В.В. Родин. – М.: МФТИ, 2011. – 128 с.

534) Яровенко В.Л. Справочник по производству спирта. Сырьё, технология и техноконтроль / [Яровенко В.Л., Устинников Б.А., Богданов Ю.П., Громов С.И.]. – М.: Легкая и пищевая пр-ть, 1981. – 336 с.

535) Abraham R.J. Modelling ¹H NMR spectra of organic compounds : Theory, applications and NMR prediction software / Raymond J. Abraham, Mehdi Mobli. – Wiltshire: John Wiley & Sons Ltd, 2008. – 380 p.

536) Albert K. On-line LC-NMR and related techniques / Klaus Albert. – Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2002. – 290 p.

537) Alexander J.W. Is early enteral feeding of benefit // Intensive Care Med. – 1999. – Vol. 25. – P. 129 – 130.

538) Analysis and purification methods in combinatorial chemistry / [edited by Bing Yan]. – New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2004. - 466 p. (Chemical analysis : A series of monographs on analytical chemistry and its applications – volume 163).

539) Arnold J.T. Chemical effects on nuclear induction signals from organic compounds / Arnold J.T., Dharmatti S.S., Packard M.E. // The journal of chemical physics. – 1951. - №19. – p. 507.

540) Arnold J.T. Early perceptions in nuclear magnetic resonance (NMR) // Encyclopedia of nuclear magnetic resonance : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 6490 p. – V. 1 – pp. 192-198.

541) Bakhmutov V.I. Practical NMR relaxation for Chemists / Vladimir I. Bakhmutov. - Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2004. – 202 p.

542) Bart J. Stripline-based microfluidic devices for high-resolution NMR spectroscopy : proefschrift ter verkrijging van de graad van doctor / Jacob Bart. – Kampen, 2009. – 179 p.

543) Barton C.C., Ganey P.E. and Roth R.A. Development of liver injury in rats treated with aflatoxin B₁ and endotoxin, and protection by neutrophil depletion // Toxicol. Sci. – 1999. – № 48. – P. 55.

544) Batey R., Cao Q., Madsen G., Pang G., Russell A., Clancy R. Decreased tumor necrosis factor- α and interleukin- α production from intrahepatic mononuclear cells in chronic ethanol consumption and upregulation by endotoxin // Alcohol. Clin. Exp. Res. – 1998. – № 22. – P. 150 – 156.

545) Bautista A.P. Chronic alcohol intoxication primes Kupffer cells and endothelial cells for enhanced CC-chemokine production and concomitantly suppresses phagocytosis and chemotaxis // Front Biosci. – 2002. – № 7. – P. 117 – 125.

546) Bautista A.P. Chronic alcohol intoxication induces hepatic injury through enhanced macrophages inflammatory protein-2 production and intercellular adhesion molecule-1 expression in the liver // Hepatology. – 1997. – № 25. – P. 335 – 342.

547) Bautista A.P. Impact of alcohol on the ability of Kupffer cells to produce chemokines and its role in alcoholic liver disease // J Gastroenterol. Hepatol. – 2000. – № 15. – P. 349 – 356.

548) Bautista A.P. Acute ethanol binge followed by withdrawal

regulates production of reactive oxygen species and cytokine-induced neutrophil chemoattractant and liver injury during reperfusion after hepatic ischemia // *Antioxid. Redox Signal.* – 2002. – № 4. – P. 721 – 731.

549) Becker E.D. NMR at the NIH: Inception and growth over four decades / Edwin D. Becker // *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance* : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 6490 p. – V. 1 – pp. 207-210.

550) Becker E.D. The development of NMR / Edwin D. Becker, Cherie L. Fisk, C.L. Khetrpal // *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance* : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 6490 p. – V. 1 – pp. 1-154.

551) Becker E.D. High resolution NMR : Theory and chemical application / Edwin D. Becker. [third edition]. – San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, 2000. – 424 p.

552) Becker E.D. Hydrogen bonding / Edwin D. Becker // *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance* : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 6490 p. – V. 4. – pp. 2409-2414.

553) Bianchi G., Buganesi E., Ronchi M. et al. Glutathione kinetics in normal man and in patients with liver cirrhosis // *J. Hepatology.* - 1997. - Vol. 26. - № 3. - P. 606 – 613.

554) Bloch F. Nuclear induction / Bloch F, Hansen W.W., Packard M. // *Physical review.* – 1946. – v. 69. - p. 127.

555) Braun T., Navratil J.D., Farag A. B. Polyurethane Foam Sorbent in Separation Science. Boca Raton: CRC Press. - 1985. - 220 p.

556) Breitmaier E. Structure elucidation by NMR in organic chemistry : A practical guide / Eberhard Breitmaier. 3rd ed. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2002. – 258 p.

557) Chen J. Nonlinear methods for high resolution spectral analysis and their applications in nuclear magnetic resonance experiments : dissertation of doctor of philosophy in chemistry / Jianhan Chen. – Irvine, 2002. – 241 p.

558) Chosay J.G., Essani N.A., Dunn C.J., Jaeschke H. Neutrophil margination and extravasation in sinusoids and venules of the liver during endotoxin-induced injury // *Am. J. Physiol.* – 1997. – Vol. 272. – P. 1195 – 1200.

559) Claridge T.D.W. High-resolution NMR techniques in organic chemistry / Timothy D.W. Claridge ; editors J.E. Baldwin, R.M. Williams.

– Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, Singapore, Sidney, Tokyo: Elsevier, 1999. - 382 p. (Tetrahedron organic chemistry series – volume 19).

560) Clutton, D.W. (1979) The production of gin and vodka. *Brewers Guardian*, 108 (10), 25 - 30.

561) Davalos M., Rolando N. Alcoholic hepatitis // *Rev. Gastroenterol. Peru.* – 1998. – Vol. 18, № 2. – P. 151 – 164.

562) Deaciuc I.V., D'Souza N.B., Burikhanov R., Lee E.Y., Tarba C.N., McClain C.J., de Villiers W.J. Epidermal growth factor protects the liver against alcohol-induced injury and sensitization to bacterial lipopolysaccharide // *Alcohol. Clin. Exp. Res.* – 2002. – Vol. 26, № 6. – P. 864 – 874.

563) Faith, N. and Wisniewski, I., *Classic Vodka*, 1997, Prion Books, London.

564) Ferris T.D. The concentration dependence of the proton chemical shift and the deuterium quadrupole coupling parameter for binary solutions of ethanol / Thomas D. Ferris, Manfred D. Zeidler, Thomas C. Farrar // *Molecular physics.* – 2000. - Vol. 98, №11. – pp. 737-744.

565) Friedman L., Keefee E. Ed. by *Hand book of Liver Disease.* – Churchill Livingstone. – 1998. – P. 85 – 95.

566) Fujimoto M., Uemura M., Nakatani Y., Tsujita S., Hoppo K., Tamagawa T., Kitano H., Kikukawa M., Ann T., Ishii Y., Kojima H., Sakurai S., Namisaki T., Noguchi R., Higashino T., Ishimura K., Takaya A., Fukui H. Plasma endotoxin and serum cytokine levels in patients with alcoholic hepatitis: relation to severity of liver disturbance // *Alcohol. Clin. Exp. Res.* – 2000. – № 24. – P. 48 – 54.

567) Godfrey, A (1979) *Enzymes in the distilling industry*, *Brewers Guardian*, 108 (7), 47 - 51.

568) Gottlieb H.E. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities / Hugo E. Gottlieb, Vadim Kotlyar, Abraham Nudelman // *The journal of organic chemistry.* – 1997. - №62 (21). – pp. 7512-7515.

569) Han D.W. Advance on hepatic failure mechanism research // *Chin. J. Hepatol.* – 1995. – № 3. – P. 134 – 137.

570) Harrington E.C. The desirable function//*Industrial Quality control/* 1965/21 №10 pp. 124-131.

571) Holland, B., Welch, A.A., Unwin, I.D., Buss, D.H., Paul, A.A., Southgate, D.A.T. (1991) McCance and Widdowson's *The Composition of Foods*, 5th edn. Royal Society of Chemistry and Ministry of Agriculture,

Fisheries and Food, London.

572) Holzgrabe U. NMR spectroscopy in pharmaceutical analysis / U. Holzgrabe, I. Wawer, B. Diehl / [edited by B. Diehl]. – Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2008. – 501 p.

573) Hydrogen bonding in alcoholic beverages (distilled spirits) and water-ethanol mixture / Nose A., Hamasaki T., Hojo M. [and other] // Journal of agricultural and food chemistry. – 2005. – № 53 – pp. 7074-7081.

574) Jacobsen N.E. NMR spectroscopy explained : Simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology / Neil E. Jacobsen. – New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2007. - 668 p.

575) Keeler J. Understanding NMR spectroscopy / James Keeler. – Wiltshire: John Wiley & Sons Ltd, 2002. – 209 p.

576) Kogelschatz U. Advanced ozone generation // Process Technologies for water treatment / Ed. S. Stucki. - N.Y.: Plenum Press, 1988. - P. 87-118.

577) Kolkman A.J. NMR spectroscopy in drug discovery. Application and development of NMR based methodologies for P450BM3 drug metabolism, metabolite identification and mixture analysis : proefschrift ter verkrijging van de graad van doctor / Ard Jan Kolkman. – Almelo, 2013. – 237 p.

578) Kono H., Bradford B.U., Rusyn I., Fujii H., Matsumoto Y., Yin M., Thurman R.G. Development of an intragastric enteral model in the mouse: studies of alcohol-induced liver disease. Using knockout technology // J. Hepatobi Pancr eat Surg. – 2000. – № 7. – P. 395 – 400.

579) Kumider J. Skład chemiczny zanieczyszczeń etanolu fermentacyjnego w procesie rektyfikacji // VAM. Ser. Chem., 1978. – №32. – 114 S.

580) Liddel U. Temperature dependent magnetic shielding in ethyl alcohol / Uner Liddel, Norman F. Ramsey // Journal of chemical physics. – 1951. - №.19. – p. 1608.

581) Lieber C.S. Alcohol and the liver: 1994 update // Gastroenterology. – 1994. – Vol. 106. – P. 1085 – 1089.

582) Maarse, H., Visseher, C.A. (1989) Volatile compounds in food. Qualitative and quantitative data. TNO-CIVO Food Analysis Institute, Zeist, The Netherlands, pp. 878 - 879.

583) Macomber R.S. A complete introduction to modern NMR spectroscopy / Roger S. Macomber. – New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley & Sons, Inc., 1998. – 378 p.

584) Manthous C.A., Hall J.B., Samsel B.W. Endotoxin in human diseases // *Chest*. – 1993. – Vol. 104, № 5. – P. 1572 – 1581.

585) Martin G.J. Ode to ethanol / Gerard J. Martin, Maryvonne L. Martin // *Encyclopedia of nuclear magnetic resonance* : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 6490 p. – V. 1 – pp. 489-490.

586) Mathurin P., Deng Q.G, Keshavarzian A., Choudhary S., Holmes E.W., Tsukamoto H. Exacerbation of alcoholic liver injury by enteral endotoxin in rats // *Hepatology*. – 2000. – Vol. 32. – P. 1008 – 1017.

587) *Methods for structure elucidation by high-resolution NMR. Application to organic molecules of moderate molecular weight* / [edited by Gy. Batta, K.E. Köver, Cs. Szantaz, Jr.]. – Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo: Elsevier, 1997. – 357 p. (Analytical spectroscopy library – volume 8).

588) Meusinger R. NMR-Spektren richtig ausgewertet : 100 Übungen für Studium und Beruf / Reinhard Meusinger. – Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer, 2010. – 191 p.

589) Mitchell T.N. NMR- from spectra to structures : An experimental Approach / Terence N. Mitchell, Burkhard Costisella. 2nd ed. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2007. – 207 p.

590) *Modern NMR spectroscopy in education* / [editors] D. Rovnyak, R. Stockland Jr. – Washington: American chemical society, 2007. – 316 p. (ACS symposium series 969).

591) Nanji A.A., Su G.L., Laposata M., French S.W. Pathogenesis of alcoholic liver disease–recent advances // *Alcohol. Clin. Exp. Res.* – 2002. – Vol. 26, № 5. – P. 731 – 736.

592) Neal R.A. Assessing Toxicity of Drinking Water Contaminants. An Overview // *Ibid.* - 1990. – Vol. 82. - № 10. - P. 44-47.

593) *NMR quantum information processing* / [Oliveira I.S., Bonagamba T.J., Sarthour R.S. and other]. – Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2007. – 250 p.

594) *NMR imaging in chemical engineering* / [edited by] Siegfried Stapf, Song-I Han.– Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. – 620 p.

595) *NMR chemical shift of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist* / Fulmer G.R., Miller A.J.M., Sherden N.H. [and other] // *Organometallics*. – 2010. - №29. – p. 2176-2179.

596) Nuzhnyi V.P. Chemical composition, toxic, and organoleptic

properties of non-commercial alcohol samples // Moonshine Markets: issues in unrecorded alcohol beverage production and consumption / Ed. A. Haworth, R. Simpson. – N.Y.: Brunner-Routledge. 2004. – P.177-199.

597) Nukanen L. Suomaleinen Hiekki Aroma of Bur, wine and distilled alcoholic beverages // Berlin: Aked. – Verl., 1983. – 413 p.

598) Nykänen, L., and H. Suomalainen. 1983. Formation of aroma compounds by yeast, p. 3-16. In L. Nykänen, and H. Suomalainen (ed.), Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages. Reidel, Dordrecht, The Netherlands.

599) Piendl V.A. Die Bedeutung der alkoholischen Begleistoﬀe // Brauwelt, 1978. – Vol. 118, №38. – P. 1388–1393.

600) Process analytical technology / [edited by] Katherine A. Bakeev. 2nd ed.– Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. – 557 p. (Spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries).

601) Richards S.A. Essential practical NMR for organic chemistry / S.A. Richards, J.C. Hollerton. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. – 216 p.

602) Roberts J.D. Organic chemistry applications // Encyclopedia of nuclear magnetic resonance : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 6490 p. – V. 5 – pp. 3386-3400.

603) Sanders J.K.M. Modern NMR spectroscopy : A workbook of chemical problems / Jeremy K.M. Sanders, Edwin C. Constable, Brian K. Hunter. – Oxford, New York, Toronto. – Oxford University Press, 1989. – 119 p.

604) Savorani F. A case study development of chemical indexes, originated from the application of chemometric methods to the nuclear magnetic resonance (NMR), in the assessment of the quality and of the geographical origin of vegetable products : PhD final dissertation, dottorato di ricerca in scienze degli alimenti – XIX ciclo : settore scientifico-disciplinare chim. 06 / Francesco Savorani. – A.A., 2006-2007. – 156 p.

605) Schneider W.G. Early research on high-resolution proton magnetic resonance / William G. Schneider // Encyclopedia of nuclear magnetic resonance : 9 volume set / [editors in chief] D.M. Grant, R.K. Harris. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. – 6490 p. – V. 1 – pp. 613-615.

606) Signal treatment and signal analysis in NMR / [edited by D.N. Rutledge]. – Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo:

Elsevier, 1996. – 548 p. (Data handling in science and technology – volume 18).

607) Simpson, A.C. (1977) Gin and vodka. In *Alcoholic Beverages*, (ed.) Rose, A.H. Academic Press, London, p. 537.

608) Simpson, A.C. (1984) Advances in the spirits industry. In *Alcoholic Beverages*, (eds) Birch, G.G. and Lindley, M.G. Elsevier Applied Science, London, pp. 51 - 67.

609) Simpson J.H. *Organic structure determination using 2-D NMR spectroscopy* / Jeffrey H. Simpson. – Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, Oxford, New York, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sidney, Tokyo: Elsevier, 2008. - 362 p. (A problem-based approach).

610) *Structurability: A collective measure of the structural differences in vodkas* / Hu N., Wu D., Cross K. [and other] // *Journal of agricultural and food chemistry*. – 2010. – № 58 – pp. 7394-7401.

611) Ter Heide, R. (1986) The flavour of distilled beverages. In *Food Flavours, Part B., The Flavour of Beverages*, (eds) Morton, I.D. Elsevier, Amsterdam, p. 239.

612) Thorp K. *Bibliography of ozone technology* // Illinois: Illinois Technol. Inst. -1955. - Vol. 2.

613) Warwicker, L.A. (1963) In stability in spirits. III - Gin and Vodka. *J. Sci. Food Agric.*, 14, 371 - 376.

614) Weber U. *NMR spectroscopy : Modern spectral analysis* / Ursula Weber, Herbert Thiele. - Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH, 1998. - 393 p.

Наукове видання

Кузьмін Олег Володимирович, канд. техн. наук

**УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА
АЛКОГОЛЬНОЇ ПРОДУКЦІЇ**

Монографія
(російською мовою)

Технічний редактор *О.М. Дідур*

Підписано до друку 06.06.2014 р. Формат 60 x 84 / 16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman. Друк - ризографія. Ум. друк. арк. 30,5.
Обл.-вид. арк. 28,8. Тираж 300 прим. Зам. № 80

Донецький національний університет економіки і торгівлі
імені Михайла Туган-Барановського
83050, м. Донецьк, вул. Щорса, 31
Редакційно-видавничий відділ ННПТ
83023, м. Донецьк, вул. Харитонова, 10. Тел.: (062) 297-60-50

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготівників і
розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 3470 від 28.04.2009 р.