

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ И СПИРТСОДЕРЖАЩИХ НАПИТКОВ НА ВИНОГРАДНОЙ ОСНОВЕ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Введение

Анализ развития техники и технологии производства плодово-ягодных напитков, вина и крепких алкогольных напитков за последние годы указывает на значительные достижения фундаментальной науки в области познания основных явлений и закономерностей процессов, происходящих как при традиционной технологии получения напитков, так и при новых, более совершенных приемах. Однако имеется еще много нерешенных вопросов, которые сдерживают все более растущие потребности производства. В частности, надежной технологии обработки напитков, обеспечивающей их стабильность к кристаллическим помутнениям, в настоящее время нет, что говорит о чрезвычайной сложности проблемы. Задачи, выдвигаемые современным производством, могут быть решены лишь на основе оптимизации технологических схем существующих процессов, а также создания принципиально новых технологий, материалов и источников энергии. Одним из возможных направлений в повышении качества напитков является создание принципиально новых средств интенсификации и модернизации имеющихся технологий за счет использования электрохимических методов обработки, которые уже сегодня заняли прочное место в арсенале различных промышленных процессов [1–3].

Исторически сравнительно большее развитие и применение в электрохимических процессах разделения получил электродиализ, создающий уникальные возможности целенаправленного регулирования ионного состава жидкостей и снижения в воде общего солесодержания. В настоящее время широко применяется в химической, нефтехимической, фармацевтической, микробиологической, атомной, электронной, пищевой промышленности, медицине, водоподготовке и других отраслях [4–9].

Общая характеристика процесса электродиализа

Электродиализ – процесс обработки раствора в поле постоянного электрического тока, при котором ионы растворенных веществ избирательно переходят через мембраны, селективные к этим ионам. Очистка жидких многокомпонентных систем электродиализом основана на разделении ионизированных веществ под действием градиента напряжения, создаваемого в растворе по обе стороны мембран.

При этом необходимо сразу отметить отличие электродиализа от весьма близкого к нему по физико-химическим свойствам и характеристикам процесса электро-электродиализа. В процессе электро-электродиализа (двухсекционная ячейка с одной мембраной) миграция ионов через проницаемую перегородку или ионселективную мембрану (катионитовую или анионитовую, либо биполярную) под действием электрического поля сопровождается реакциями окисления-восстановления на электродах (один из них обязательно находится в обрабатываемой жидкости). Если при электродиализе имеет место прежде всего процесс изменения концентрации ионов, то электро-электродиализ позволяет за счет электролиза не только изменять концентрацию ионов, но и образовывать (это принципиально) новые химические продукты за счет окислительно-восстановительных реакций, проходящих на электродах. При электродиализе (как минимум трехсекционная ячейка с двумя мембранами) в отличие от других электрохимических методов (электрофлотации, электрокоагуляции и др.) электродные зоны не имеют контакта с обрабатываемой жидкостью (за счет применения мембран) и, следовательно, нет электролиза обрабатываемой жидкости. Этот метод не использует непосредственно реакции, которые реализуются на электродах. Поэтому электродиализ является методом мягкого воздействия на ионный состав обрабатываемого продукта. Более того, электродиализную обработку напитков часто проводят в атмосфере инертного газа, что практически исключает

контакт его с кислородом воздуха [10]. В литературе представлены опубликованные в первой половине прошлого века единичные работы по электро-электродиализной обработке соков, сусел и вин, касающиеся регулирования общей и летучей кислотности и рН напитков [11, 12], а также современные работы Хироси Танака в Японии по искусственному ускорению «старения» молодого вина за считанные секунды с применением этого метода [13] и другие работы, в частности связанные с применением при обработке вина материалов электродов с малым перенапряжением выделения водорода [14]. Однако в настоящей обзорной статье они не рассматриваются как не имеющие отношения к процессу электродиализа в чистом виде.

В общем случае электродиализные установки состоят из мембранного (пакета мембран и разделительных рамок фильтр-прессного типа), гидравлического (набора насосов, трубопроводов и запорной аппаратуры) и электрического модулей (выпрямителя для преобразования переменного тока в постоянный, пульта управления, пускателей и сигнальных устройств).

При электродиализе существуют два основных вида процесса обработки жидкости: периодический, в котором напиток прогоняется в замкнутом цикле через набор мембран до получения заданной концентрации целевого продукта, а также непрерывный, при котором осуществляется однократный пропуск обрабатываемой жидкости через электродиализный аппарат. Оба они имеют определенные преимущества и недостатки, и какой из них использовать, решается в каждом конкретном случае с учетом целого комплекса физико-химических характеристик обрабатываемого напитка, конструкционных и электрических характеристик электродиализных аппаратов.

Различные возможности взаимного расположения мембран и электродов в электродиализаторе

Самый простой электродиализатор состоит из трех камер и двух мембран: рабочей (в ней происходит в нашем случае обработка сока, вина) и двух электролизных (в них расположены катод и анод и реализуется процесс электролиза применяемого раствора электролита). Однако реализуемый в промышленных условиях электродиализатор, содержащий сотни мембран, трехкамерный электродиализатор не моделирует, так как в нем отсутствуют камеры с промывочной жидкостью, принимающей или отдающей ионы, которые проходят через мембраны под действием электрического тока. Такой процесс в простейшем случае может быть реализован в лабораторных условиях в шестикамерном электродиализаторе, включающем две камеры обессоливания (очистка пищевой рабочей жидкости), две камеры концентрирования (промывочные жидкости) и две электролизные камеры. Элементарная ячейка в промышленном образце повторяется сотни раз. В таком электродиализаторе осуществляется циркуляция трех независимых, несмешивающихся потоков жидкостей: электролита, промывочной жидкости и обрабатываемого рабочего раствора. Обратим внимание на отсутствие в таком аппарате прямого контакта обрабатываемой пищевой жидкости с электродами, продуктами электролиза, а также с применяемыми химическими реагентами для приготовления промывочных растворов.

При этом имеются четыре возможности взаимного расположения мембран и электродов в электродиализаторе.

Первая возможность заключается в том, что анодная камера отделяется от диализной анионселективной мембраной, а катодная – катионселективной. Это позволяет, прилагая напряжение на электродах, заставлять анионы мигрировать из диализной ячейки электродиализатора в анодную камеру, а катионы – в катодную. При этом ионы из электродных камер не могут проникнуть в электродиализную камеру. Таким образом, в данных условиях может происходить только обеднение ионами рабочего диализного раствора при одновременном обогащении ионами раствора электролита в анодной и катодной камерах.

Второй вариант выглядит так: у анодной камеры располагают катионселективную мембрану, а у катодной – анионселективную. Отрицательно заряженные ионы могут мигрировать из катодной камеры в диализную ячейку, а положительно заряженные ионы – из анодной камеры. Из диализной ячейки ионы мигрировать не могут, так как через одноименно заряженные мембраны они проникать не могут. Это приводит к тому, что в электродиализной ячейке происходит обогащение раствора противоположными ионами, а в электродных ячейках – обеднение электролита соответственно положительными или отрицательными ионами.

Третья возможность заключается в использовании только анионселективных мембран. В этом случае в диализной ячейке и в катодной камере имеет место обеднение растворов анионами, а в анодной камере – обогащение. Катионы не имеют возможности в этих условиях проникать через мембраны и выключаются из процесса миграции.

В четвертом варианте используются только катионселективные мембраны в электродиализаторе. При этом в диализной ячейке и анодной камере происходит обеднение жидкости катионами, а в анодной камере, наоборот, обогащение катионами. Анионы не способны покинуть ячейки.

Все приведенные рассуждения характерны для электродиализа с монополярными мембранами (отличающимися по знаку заряда, возникающему на ионообменной мембране в результате электролитической диссоциации ионообменных групп: монополярные катионитовые и монополярные анионитовые). Однако в

литературе представлено много работ, в которых описаны примеры использования в электродиализном процессе биполярных мембран (биполярные мембраны состоят из двух слоев – катионитового и анионитового, ламинированных вместе) в сочетании с монополярными. В этом случае количество вариантов протекания электродиализа резко расширяется.

Целенаправленное использование природы и характера чередования мембран, расположения электродов позволяет в процессе электродиализной обработки напитков регулировать рН и кислотность сусел и вин, ионный состав напитков, удалять избыток ионов тяжелых металлов, калия и кальция, осуществлять десульфитацию сусел, а также исправлять дефекты, пороки и недостатки вин, улучшать их органолептические характеристики и др.

Мембраны в электродиализном процессе

Следует обратить внимание на тот факт, что целесообразность применения электродиализа в технологии производства различного типа напитков в лабораторных условиях была доказана в 60-х годах прошлого века. Но эти работы не нашли промышленного применения. В конечном итоге задержка развития электродиализа связана с отсутствием высокоэффективных мембран для винодельческой промышленности и сокового производства.

Примером служит ряд требований, предъявляемых к мембранам, используемым для тартратной стабилизации вина [15]:

- снижение рН вина должно быть не более 0,3 единицы рН;
- снижение кислотности должно быть менее 0,12 г/л;
- содержание неионных компонентов вина не должно изменяться (в частности, полифенолов и полисахаридов);
- диффузия малых молекул (таких как этанол) должна быть незначительной и не приводить к сокращению алкоголя в вине выше 0,1% объемных;
- мембраны должны очищаться с применением веществ, разрешенных для использования в подготовке пищевых продуктов;
- катионообменные мембраны должны быть селективными и направленными на выход преимущественно ионов K^+ и Ca^{++} ;
- анионообменные мембраны должны быть нацелены преимущественно на выход тартрат-ионов;
- мембраны не должны чрезмерно изменять физико-химический состав и сенсорные свойства вина.

В более общем плане мембраны должны удовлетворять следующим требованиям:

- изготавливаться из веществ, допущенных для приготовления полимерных материалов, пригодных для применения в пищевой промышленности;
- при растворении не отдавать в раствор вещества в количествах, опасных для здоровья людей, и которые влияют на вкус и запах продукта;
- при использовании не должны иметь химического взаимодействия с компонентами соков и вин и способствовать образованию новых соединений, которые могут быть токсичными в обработанной продукции;
- должны обладать высокой селективностью и механической прочностью, малой проницаемостью для молекул воды, хорошей электрической проводимостью и химической стойкостью.

Применение электродиализа в соковом производстве и виноделии

Отметим, что электродиализ нашел в настоящее время широкое применение в промышленной обработке воды как сырья для пищевой промышленности, в частности в виноделии и соковом производстве. Однако в сообщении не будем останавливаться на этом вопросе из-за ограниченности объема статьи и сошлемся лишь на ряд монографических работ, дающих достаточно полное представление о состоянии проблемы в этой области [8, 9, 16].

В конце шестидесятых и начале семидесятых годов прошлого века появилась серия работ по электродиализной обработке виноградного сока. Причем описан целый спектр решаемых проблем с помощью электрохимического метода. Так, немецкий исследователь К. Вухерпфенниг с сотрудниками показал возможность применения электродиализа для тартратной стабилизации виноградного сока, повышения и снижения кислотности сока и вин [17–19]. Ими показано, что стабильность виноградного сока достигается либо снижением концентрации в жидкости только ионов калия или анионов винной кислоты, либо ионов калия одновременно с анионами винной кислоты. Для удаления кислот предложено использовать в качестве промывочной жидкости растворы щелочи КОН, а для удаления минеральных веществ – кислотосодержащие промывочные жидкости (лимонная кислота). В этом случае анионы сока замещаются гидроксильными ионами, а катионы – водородными ионами, в результате чего имеют место регулирование общей кислотности напитка и изменение рН. Эти результаты подтверждены в производственных условиях на укрупненной лабораторной установке, содержащей 15 камер с виноградным соком, при различной расстановке мембран

Рен Пулерк относительно электродов с применением различных типов промывочных жидкостей. При этом кислотность сока можно снизить с 7,6 до 0,5 г/л, что одновременно приводит к повышению рН с 3,12 до 5,23.

В Молдавии Э.М. Шприцман и др. [20] для стабилизации виноградного сока применили электродиализный аппарат с двумя вариантами сочетания мембран (в первом использовали только катионо- и анионообменные мембраны МК-40 и МА-40, а во втором добавлена и биполярная мембрана). Сок обрабатывали при плотности тока от 6–8 мА/см² и удельной производительности аппарата 12–60 л/м² мембраны в 1 ч. Показано, что стабильность виноградного сока в отношении выпадения винного камня достигается при рН 3,2 и содержании калия и винной кислоты соответственно 1100 мг/л и 5,5 г/л. Эти пределы условно названы зоной стабильности виноградного сока. Сок, содержащий винную кислоту и ионы калия вышеуказанных пределов, нестабилен к выпадению кристаллического осадка в виде винного камня. Однако более низкое содержание указанных компонентов приводит к опреснению сока и нарушает гармоничность вкуса.

Полученные результаты по электродиализной обработке сока в лабораторных условиях подтвердили правильность указанных данных максимального содержания калия и винной кислоты, предупреждающих помутнение виноградного сока. Проведенные экспериментальные исследования М.И. Зеленской [21] в производственных условиях на консервном заводе с использованием серийной электродиализной установки с последовательно чередующимися мембранами МК-40 и МА-40 (в каждом из последовательно и параллельно подсоединенных четырех электродиализных блоков находилось по 200 камер) показали, что стабильность к выпадению винно-кислого калия в виноградный сок достигается при температуре от 0 до 2 °С, рН 3,2–3,5, содержании ионов калия 900–950 мг/л и винной кислоты 5,5 г/л, что согласуется с результатами по электродиализной обработке сока в лабораторных условиях, полученных при оптимальных режимах процесса.

Интересные работы по электродиализной стабилизации виноградного сока проведены во Франции Р. Одино с сотрудниками [22–24], который описал физико-химические процессы, имеющие место при тарtratной стабилизации виноградного сока и вина с применением моно- и биполярных мембран. В лабораторных условиях изучен процесс одновременного удаления из сока винной кислоты, спирта и ионов металлов кальция, натрия и железа и отмечено, что количество извлекаемых веществ зависит от электрических параметров и конструктивных особенностей аппарата. Одновременно был изучен процесс загрязнения ионселективных мембран при электродиализной обработке виноградного сока и суслу, что снижает их производительность [25]. Проведенные в лабораторных условиях исследования показали, что основным компонентом, приводящим к засорению мембран, являются полифенольные вещества напитка.

В 1991 г. Р. Одино описал возможность получения концентрированной винной кислоты с применением электродиализной обработки вторичных продуктов виноделия, содержащих винную кислоту, в двух вариантах [26]:

- с применением катионо- и анионообменных мембран, а также с использованием в качестве промывочной жидкости серной кислоты и битартрата калия;

- с применением биполярных мембран в сочетании с монополярными, а также с использованием в качестве промывочной жидкости битартрата калия и КОН.

В первом случае удалось получить продукт с содержанием винной кислоты 125 г/л, а во втором – 180 г/л (исходное содержание битартрата калия составляло в обоих случаях 15 г/л).

Жан-Луи Эскудиер и др. показали целесообразность применения электродиализа для деионизации, кислотопонижения и концентрирования виноградного суслу [27]. Это создает возможность для точной подготовки состава суслу, предназначенного для брожения, без введения каких-либо посторонних химических веществ. Такая электродиализная обработка суслу перед концентрированием для деминерализации снимает опасность выпадения кристаллического осадка.

В России М. Исламов с сотрудниками [28] предложили применять в качестве промывочной жидкости растворы органических комплексообразователей при удалении из пищевых жидкостей (в том числе и виноградного сока) электродиализом ионов тяжелых металлов, отрицательно влияющих на качество и стабильность продукта. В частности, при использовании трилона Б в качестве промывочной жидкости при электродиализной обработке виноградного сока удается избирательно удалять на 75–90% ионы тяжелых металлов. Остальной ионный состав сока остается при этом практически без изменения.

Необходимо отметить, что применение электродиализа с целью регулирования состава виноградного сока и его стабилизации в промышленном масштабе не реализовано, что связано, по нашему мнению, с отсутствием в то время высококачественных ионселективных мембран, а также с небольшим количеством работ в этом направлении.

Однако наибольшая часть исследований посвящена применению этого метода для обработки виноградного вина. На первом плане стоит вопрос стабилизации вина от винного камня. Первые работы в этом направлении были начаты в Италии в 1970 году В. Бодди [29]. В 1972 году Э.М. Шприцман с сотрудниками

опубликовал результаты исследований по снижению концентрации ионов калия в вине и модельных растворах с использованием анион- и катионселективных мембран в меняющейся расстановке [30]. В качестве промывной жидкости они использовали разбавленную соляную кислоту, раствор хлорида натрия. Сначала авторы изучили снижение содержания калия при электродиализе раствора с различной силой тока и одинаковой продолжительностью воздействия. Они показали, что содержание ионов калия в процессе электродиализной обработки вина падает в соответствии с количеством проходящего электрического тока. При этом обращает на себя внимание тот факт, что замена ионов калия на ионы водорода приводит к снижению рН раствора на 0,5 единицы. Если же вместо соляной кислоты в качестве промывочной жидкости использовать раствор хлорида натрия, то эффекта снижения рН удастся избежать, так как в этом случае идет замена ионов калия на ионы натрия. Поэтому с помощью электродиализа можно производить точное количественное регулирование содержания калия, а также замену ионов калия на ионы натрия.

В последующем Вухерпфенниг с сотрудниками в Германии [17–19, 31, 32], Р.А. Акопов в России [33] экспериментально подтвердили возможность электродиализной стабилизации вина против выпадения винного камня. Используя эти работы, можно сделать вывод, что с помощью электродиализа удастся снизить содержание ионов калия и винной кислоты до желаемых значений. Кроме того, из вина можно удалять ионы тяжелых металлов и сернистую кислоту.

Авторы [34] опубликовали серию работ о применении электродиализа для регулирования кислотности (как понижения, так и повышения) в вине и других напитках. Исследованы также основные факторы, влияющие на электродиализный процесс, такие как напряжение, порядок циркуляции рабочей и вспомогательных жидкостей и др. Они также обрабатывали различные вина и соки в полупромышленном масштабе и показали возможность непрерывного обмена катионов на водородные ионы и анионов на гидроксильные ионы для подкисления и раскисления напитков. Подобного рода работы успешно продолжают в Германии и ныне. К примеру, в 1999 году опубликована работа М.-Р. Бах и др. по электродиализной очистке вин [35]. Было обработано электродиализом 19 сортов вин различного происхождения и качества с целью тартратной стабилизации и показано, что кроме калия эффективно удаляются из вин электродиализом кальций, натрий, магний. При этом сенсорных изменений в винах не наблюдается.

Во Франции опубликованы работы Жан-Луи Эскудиера, М. Мутуне, Б. Сэнт-Пьера и др. [36–40] об использовании электродиализа для обработки виноградного сусла и вина. Представлены результаты по тартратной стабилизации вин электродиализной обработкой, описаны основные принципы метода, его экономические аспекты и перспективы применения, которые показали, что в первую очередь экстрагируются из жидкости ионы калия. Ионы органических кислот экстрагируются быстрее из сусла, обработанного адсорбентами. Интенсивность потока экстрагируемых ионов значительно ослабляется, если степень деминерализации, определяемая по снижению электропроводности, превышает 70–75%.

Серия работ по электродиализной стабилизации вина проведена в Португалии [41–43], в которых, в частности, сравнивалась эффективность стабилизации вина двумя технологиями: обработкой холодом и электродиализом. Показано, что с точки зрения только химических и органолептических показателей обе технологии дают примерно одинаковые показатели.

Процесс электродиализа был слишком дорогим для применения в промышленных условиях. Но в 90-е годы французам в сотрудничестве с японскими производителями мембран все-таки удалось создать электродиализный процесс, использовать его для винной стабилизации и сделать эффективным и экономичным. С 1992 по 1998 год во Франции Национальным Институтом агрономических исследований (ИНРА) и компанией Eurodia Industrie на основе новейших достижений в области ионного обмена и мембранной технологии разработана технология электродиализной тартратной стабилизации вина STARS (Selective TArtrate Removal System) [44].

В 1997 году во Франции были проведены промышленные испытания электродиализной технологии вин для тартратной стабилизации (Г. Био, А. Сиодлак [10]). Установка производительностью 450 дал в час с ионообменными мембранами фирмы EURODIA и BOCCARD работала на винзаводе с марта по ноябрь 1996 года (при работе электродиализатора использовался инертный газ). Всего за этот период удалось обработать 75 типов вин общим объемом 120 000 дал (20% белых вин, 22% розовых вин, 58% красных вин). При этом использовались три режима электрической обработки вин электродиализом, где сила тока в системе менялась от 10 до 17 ампер, а напряжение – от 20 до 45 вольт.

При проведении испытаний было показано, что применение электродиализа приводит к изменению рН, концентрации винной кислоты, свободного SO_2 , общего SO_2 , CO_2 , Fe^{3+} и других параметров, что обеспечивает тартратную стабилизацию вин. Органолептическая оценка вин после электродиализной обработки не показала сколь-нибудь принципиального отличия по сравнению с необработанными винами. Более того, в большинстве случаев вина после электродиализной обработки имели улучшенные органолептические показатели. По их расчетам стоимость электродиализной обработки вина по сравнению с контактными процессами в 1,2 – 1,6 раза ниже (в зависимости от объема переработанного материала).

В конце 2003 года Eurodia поставляет специальное электродиализное оборудование, которое успешно работает на винодельческих заводах во Франции, Италии, Испании, Австралии, США. Показано, что система STARS имеет по сравнению с процессом охлаждения ряд преимуществ:

- не удаляет другие компоненты вина, кроме тартрат-ионов;
- меньшее воздействие на сенсорные качества вина (не имеет негативного воздействия на вкус и букет вина);
- существенное сокращение времени обработки вина;
- резкое сокращение энергетических затрат (стоимость энергоресурсов составляет от одной пятой до одной шестой части тех, которые нужны для охлаждения).

Однако в области крепких алкогольных напитков, полученных из винограда, в коньячном производстве имеются лишь единичные работы по электродиализной обработке коньяка (в области производства крепких алкогольных напитков электродиализ в настоящее время используется в основном для деминерализации вод [8,12]). В Молдавии А.М. Романов с сотрудниками [45, 46] исследовал некоторые физико-химические закономерности процесса электродиализной деметаллизации коньяка, оптимизировал основные электрические, электрохимические и гидродинамические параметры снижения концентрации ионов тяжелых металлов и кальция в коньяках. Разработаны рекомендации по использованию в производственных условиях электродиализных аппаратов для деметаллизации коньяка с получением устойчивых положительных результатов. Здесь необходимо учитывать тот факт, что крепкие алкогольные напитки с содержанием спирта 15–50 об.% обладают низкой электропроводностью. Это приводит к необходимости, в случае использования электродиализа для обработки таких систем, применения специальных приемов (установление дополнительных пар электродов в наборе мембран, использование гранулированных ионообменных смол в качестве засыпки между мембранами, применение в межмембранном пространстве ионопроводящего спейсера и др.).

Влияние электродиализной обработки на качество виноградного сока и вин

Всякая обработка напитков предусматривает удаление нестойких или находящихся в избытке компонентов в количестве, обеспечивающем стабилизацию и создание вкусовой гармонии. В любом случае воздействие на напитки связано с изменением его состава. Это относится как к традиционным приемам (обработка холодом, осветляющими и оклеивающими средствами, мелом, сульфитация и др.), так и к электродиализу. Сущность же вопроса состоит в том, насколько глубоко затрагивается при этом комплекс веществ, характеризующих качество и биологическую ценность напитка. Техническая конструкция электродиализных установок обусловлена применением различных материалов: мембран, сепараторов, рам, электродов и др. Вещества из аппаратуры, используемые в производстве напитков, могут переходить в конечный продукт. Однако при электродиализе в реальных условиях происходит лишь поверхностное соприкосновение большой массы продукта с малой и поверхностью вышеперечисленных материалов, что не дает возможности растворения их в количествах, превышающих безопасный для здоровья людей барьер. Были проанализированы [47–55] изменения в винах и соках после электродиализной обработки концентрации первичных, вторичных и третичных аминов, суммы мигрирующих органических веществ с двойными и сопряженными связями, общее содержание сахаров, нелетучих органических кислот, дубильных, красящих и ароматических веществ и этанола, коллоидов, аминокислот, минеральных веществ, в частности кальция, магния, меди. Помимо интегральных показателей в вытяжках определяли содержание мономеров, используемых при синтезе ионообменных смол (этилхлоргидрина, полиэтиленполиамина, дивинилбензола, стирола), а также формальдегида – продукта деструкции полиэтилена.

Химические, санитарно-гигиенические и физиологические исследования соков и вин в лабораторных и производственных условиях после электродиализной обработки, проведенные в целом ряде европейских стран, показали, что вкусовых и обонятельных изменений в продукте не происходит и нет никаких оснований для беспокойства [55].

В 2000 году на 40-й сессии Международного бюро по виноделию, прошедшей в Париже с участием 25 стран, было принято решение о целесообразности применения электродиализных мембран для исправления и стабилизации вин и рекомендовано применение этого метода на практике (за это решение проголосовали Алжир, Австрия, Австралия, Бельгия, Кипр, США, Финляндия, Франция, Испания, Марокко, Молдавия, Нидерланды, Португалия, Россия, Швеция, Тунис, Уругвай, Югославия) [56].

Электродиализный процесс был признан Международной организацией виноделия и вин «передовым опытом» и утвержден для коммерческого использования в рамках Европейского союза для обработки всех типов вин [44].

Заключение

Анализируя опубликованную на сегодняшний день литературу по применению электродиализа в виноделии и соковом производстве на базе винограда, можно констатировать, что электродиализные технологии и установки для их реализации приобретают все более возрастающее значение. Внедрение этой

электроmemбранной технологии в практику стало возможно благодаря развитию науки о полимерах, использованию синтетических полимерных мембран, совершенствованию технологии и способов их модификации, выяснению основных закономерностей взаимосвязи их структурных характеристик и условий эксплуатации со свойствами, определяющими трансмембранный перенос.

В заключение отметим некоторые направления развития работ по электродиализной обработке напитков, при успешном решении которых, на наш взгляд, могли бы расшириться возможности и области применения этого интересного и полезного электрохимического процесса.

1. Использование электролиза без образования газов с применением биполярных мембран [57].

При обычном электролизе воды с выделением водорода и кислорода на газообразование теряется примерно половина электрической энергии.

2. Применение импульсного тока в электродиализаторах. Проведение электродиализа в импульсном режиме позволит получить значительно большую рабочую плотность тока по сравнению со стационарным режимом и, следовательно, увеличить производительность установок. Необходимо отметить, что при нестационарном режиме электродиализа значительно снижаются затраты электроэнергии на процесс.

3. Широкое использование обратимого электродиализа. Последний будет способствовать осуществлению обращения движения очищаемой жидкости за счет изменения полярности приложенного электрического поля, что препятствует осадкообразованию на поверхности мембраны.

4. Создание электродиализных установок нового поколения, в частности с использованием электродных материалов повышенного качества и реверсивных источников тока, позволит снизить риск отложения на мембране нерастворимых солей и тем самым увеличить срок службы мембран в аппаратах.

5. Проводить обоснованное сочетание электродиализа с другими эффективными процессами, в частности с нанофильтрацией, ионным обменом и др.

6. Разработка серии мембран новых поколений со строго заданной структурой, что позволит при выборе определенных режимов разделения повысить их проницаемость и избирательность по целевым компонентам с достижением стабильности функциональных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Эфендиев О.Ф., Чижиков В.И.* Электрообработка жидкостей в пищевой промышленности. М.: Пищевая промышленность, 1977. 150 с.
2. *Романов А.М., Дрондина Р.В., Матвеевич В.А., Сырбу В.К., Хмельницкая Т.М.* Очистка подземных вод от токсичных компонентов электрохимическими методами. Кишинев: Штиинца, 1988. С. 180.
3. *Грановский М.Г., Лавров И.С., Смирнов О.В.* Электрообработка жидкостей. Л.: Химия, 1976. 216 с.
4. *Гребенюк В.Д.* Электродиализ. Киев: Техника, 1976. 160 с.
5. *Гребенюк В.Д., Пономарев М.И.* Электроmemбранное разделение смесей. Киев: Наукова думка, 1992. 183 с.
6. *Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С.* Электрохимические процессы в водоподготовке. Киев: Техніка, 1987. 222 с.
7. Технологические процессы с применением мембран (под редакцией Р. Лейси и С. Леба). М.: Мир, 1976. 370 с.
8. *Брык М.Т., Цапюк У.А., Тверда А.А.* Memбранная технология в пищевой промышленности. Киев: Техніка, 1990. 246 с.
9. *Вурдова Н.Г., Фомичев В.Е.* Электродиализ природных и сточных вод. М.: АСВ, 2001. 144 с.
10. *Biau G., Siodlak A.* Conception, realization et utilization d'une unite industrielle de stabilisation tartrique. Revue Francaise d'Oenologie. 1997. № 162. P. 18–20.
11. *Панашеску И.С., Ботошанский М.М., Негру А.И., Романов А.М.* Современное состояние и перспективы развития методов электрообработки пищевых продуктов // Электронная обработка материалов. 1984. № 2. С. 80–84.
12. *Скурихин И.М.* Химия коньячного производства. М.: Пищевая промышленность, 1968. 241 с.
13. *Tanaka Hiroshi.* Method fogenier modifying health beverage and liquors using electrolysis and electrodiagnosis. Patent abstracts of Japan 2004-073056. Publ. 11.03.2004.
14. *Агеева Н.М., Дрибинский А.В., Лошкарев Г.Л., Луковцев В.П.* Способ обработки вина. Пат. 2064015 Россия. МКИ С12 Н 1/02. Опубл. 20.7.96. Бюл. № 20.
15. *Escudier J.-L.* New physical techniques for the treatment of wine: electrodiagnosis. Vinidea.net-Wine internet technical journal, 2002, № 4, article 4 of 5.
16. *Рябчиков Б.Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 301 с.
17. *Wucherpennig K.* Allg. Deutsche Weinfachz. **26**, 681. 1974.

18. *Wucherpfennig K.* Die Verhinderung der Weinsteinausscheidung beim Konzentrieren von Traubensaft mit Hilfe der Elektrodialyse. *Flussiges Obst.*, 1974. **41**, № 6, p. 226–235.
19. *Wucherpfennig K., Bretthauer G.* Über den Einfluss einer Elektrodialysebehandlung auf die Aromastoffe vom Wein. *Wein- Wissenschaft.* 1975. **30**, № 2, p. 61–81.
20. *Шприцман Э.М., Гаврилюк В.С., Поповский В.Г., Зеленская М.И.* Применение электродиализа для тарtratной стабилизации виноградного сока // Консервная и овощесушильная промышленность. 1976. № 4. С. 15–17.
21. *Зеленская М.И.* Электродиализный метод тарtratной стабилизации виноградного сока // Консервная и овощесушильная промышленность. 1982. № 10. С.34–36.
22. *Audinos R., Roson J.P.* Etude de quelques parametres de l'electrodialyse utilise pour eliminer certains composants du vin et de jus de raisin. *Congres Mediteraneau de chimique. Manifestasion 204 de la Federation Europeenne de Genie Chimique. Societat Espanola de Quimica Industrial, Barsezona*, 1978.
23. *Audinos R., Roson J.P., Jouret C.* Application de l'electrodialyse a l'eliminati on de certains composants du jus de raisin et du vin. *Essas de laboratoire. Connais. vigne et vin.* **13**, 1979. № 3, p. 229–239.
24. *Audinos R., Lurton L., Moutounet M.* Advantage of electro dialysis to produse sweetening products from grape. *Sci. Alim.* **5**, p. 619–637. 1985.
25. *Audinos R.* Fouling of ion-selective membranes during electro dialysis of grape must. *J. Membr. Sci.* 1989. **41**, p. 115–126.
26. *Audinos R., Paci S.* Deux procedes Electromembranaires pour obtenir des solutions d'acide tartrique pur centre. *Electrochimie et Environnement. Journees d'etudes 17-18 avril 1991. Ecole Superieure d'Electricite a Gif-sur-Yvette.* p.61–63.
27. *Escudier J.-L., Moutounnet M., Bariller J.-M., Benard P., Couttereau Ph., Audinos R., Daumas C.* *Reu. fr. Üenol.* 1985. **25**, № 99, p. 39–44.
28. *Исламов М.Н.* Новый способ удаления тяжелых металлов из пищевых жидкостей // Химические проблемы пищевой технологии: Сб. тезисов докладов регионального научно-технического совещания. Красно-дар, 1990. С.118.
29. *Boddi V.* Brevet italien № 9760 A/70 du 25 nov. 1970.
30. *Шприцман Э.М., Шаниро Б.С., Андреев В.В.* Регулирование ионного состава вин методом электродиализа // Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии. 1972. № 3. С. 26–30.
31. *Wucherpfennig K.* Possibilitès d'application de procedès utilisant des membranes pour la stabilization des vines. (Ultrafiltration, osmose inverse, electro dialyse). *Ann. technol. agr.* 1978, **27**, № 1, p. 319–331.
32. *Wucherpfennig K., Millies K.D.* Über den Einfluss der Elektrodialysebehandlung auf den Schwermetallgehalt von Weinen. *Weinberg und Keller.* 1976, **23**, № 6, p. 241–256.
33. *Акопов Р.А., Тохманчи Н.С., Лозовик Г.Я., Салдадзе К.М.* Виноделие и виноградарство СССР. 1975. № 7. С. 16–20.
34. *Wucherpfennig K.* *Bull. OIV.* **53**, № 589, p. 187–208.
35. *Bach M.-P., Scholten G., Friedrich G.* Tartrat stabilization with electro dialysis in comparison to the contact process. *Wein-Wiss.* **54**(4).1999, p. 143–156.
36. *Escudier J.-L., Saint-Pierre B., Batlle J.-L., Moutounet M.* Procède et dispositif automatique de stabilization tartrique de vins. *French Patent FR 2709308-A1.* 1993.
37. *Moutounet M., Escudier J.-L., Saint-Pierre B.* L'electrodialyse, adaptation a la stabilization tartrique des vins. In *Les acquisitions recents dans les traitements physiques du vin* (pp. 103–115). *Lavoisier Tec.and Doc., Paris*, 1994.
38. *Saint-Pierre B., Batlle J.-L., Escudier J.-L., Moutounet M.* Obtention de la stabilite tartrique des vins au moyen d'un procede d'electrodialyse controle, In *Proceedings of 5 eme Symposium International d'Oenologie, Bordeaux, France*, 1995.
39. *Saint-Pierre B., Battle J., Escudiere J., Moutounet M.* Electro dialysis principle, tech. aspects are discussed. *Oenol. 95 Symp. Int. Oenol. 5 th 1995* (publ. 1996).
40. *Escudier J.-L., Moutounet M., Saint-Pierre B., Batlle J.-L.* Stabilisation tartrique des vins par membranes: resultats et developements technologiques. In *Proceedings of 11eme Coloque Viticole et Oenologique, Montpellier, France*, 1997.
41. *Strathman H.* Electro dialysis. In *Bungay, P.M., Lonsdale, H.K., Pinho, M.N. (Eds), Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications. NATO Asi Series C Mathematics and Chemical Science. Reidel Publishing Company.* 1986.
42. *Cameira dos Santos P.J., Pereira O.M., Gonçalves F., Tomas Simões J., de Pinho M.N.* Ensaio de estabilizaçã o tartárica em vinhos portugueses: Estudo comparative da electrodiálise e de um método traditional. *Ciência Téc. Vitiv.* 2000. **15**(2), p. 95–108.

43. *Gonçalves F., Cameira dos Santos P.J., Barros P., Pinheiro J.A., Pinho M.N.* Application de l'électrodialyse à la stabilisation tartrique de vin de Porto. Comparaison avec le procédé de froid par stabilisation longue, In Proceedings of 6e Symposium International d'Oenologie, Bordeaux, France, Oenologie 99 (Coord Aline Lonvaud-Funel: 535-539, Ed Tec and Doc.Paris, 1999.
44. *Blackburn D., C.DiManno.* New choice for tartaric stability. Practical Winemaking Januare/Februare. 2004: p. 70–74.
45. *Leva S., Baraboi B., Romaneov A., Romanov V.* Procedeu de tratare a băuturilor alcoolice tari. Brevet de invenție. MD 2310 G2 . 2003.11.30.
46. *Романов А.М., Лева С.Г., Зеленцов В.И., Романов В.М., Барабой Б.М.* Деметаллизация коньяков методом электродиализа с целью стабилизации // IV Международная выставка- конференция «Виноградарство и экология». 3–5 февраля 2005 г. г. Одесса, с. 113.
47. *Postel W;Prasch E.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. I. Mitteilung: Absenkung der Kalium- und Weinsaeurekonzentration zur Erzielungder Weinsteinstabilitaet Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.) 1977. **113**, p. 1277–1283.
48. *Postel W;Prasch E.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. II. Mitt. Einfluss verschiedener Verfahrensparameter, insbesondere der elektrischen Stromstaerke und der Behandlungsdauer Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.). 1977. **113**, p. 1410–1415.
49. *Postel W;Prasch E.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. III. Mitteilung. Veraenderungen der Weinhaltstoffe Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.) **114**, 28-32, 1978.
50. *Postel W; Prasch E.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. IV. Mitt.: Einfluss auf die kationischen Mineralstoffe des Weines Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.). 1978. **114**, p. 122–126.
51. *Postel W;Prasch E.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. V. Mitteilung: Einfluss auf die organischen und anorganischen Saeuren des Weines. Weinwirtsch. (Nuestadt/Wstr.). 1978. **114**, p. 229–235.
52. *Postel W;Prasch E;Ziegler L.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse. VI. Mitteilung: Einfluss auf die Stickstoffsubstanzen des Weines Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.).1978.**114**, p. 508–513.
53. *Postel W;Prasch E;Ziegler L.* Untersuchungen zur Weinsteinstabilisierung von Wein durch Elektrodialyse.VII. Mitteilung: Einfluss auf die fluechtigen Substanzen und phenolischen Verbindungen. Weinwirtsch. (Neustadt/Wstr.) 1978. **114**, p. 636–641.
54. *Wucherpfennig K., Badior S.* Vergleichende sensorische Beurteilung von Weinen die mit Hilfe verschiedener verfahren gegen Weinsteinausfall stabilisiert wurden. Weinberg und Keller. 1976.**23**, № 10, p. 407–418.
55. *Зеленская М.И., Соболева И.М., Коднер М.С.* Влияние электродиализной обработки на качество виноградного сока // Виноделие и виноградарство СССР. 1983. № 4. С. 20–22.
56. *Sous-Comission Conventiionnelle d'Unification des Methodes d'Analyse et d'Appreciation des Vins.* 40e Session. Bulletin de l'O.I.V. 2000. **3**, p. 611–658.
57. *Strathman H., Kroll J.J., Rapp H.-J., Eigenberger G.* J.Membr. Sci. 1997. **125**, p. 123.

Поступила 24.04.07

Summary

The review of works devoted to application of electro dialysis in production of soft drinks and alcoholic worts from grapes is given.