

## SCIENTIFIC SUBSTANTIATION FOR USING THE TECHNOLOGY OF CARBONATE MINERAL WATERS STABILIZATION BY ASCORBIC ACID DURING THEIR PACKAGING

O. Nikipelova, A. Kisilevska, L. Solodova, L. Zaytseva

*State Institute "Ukrainian Research Institute for Medical Rehabilitation and Resort Therapy of Ministry of Health of Ukraine"*

---

**Key words:**

*Mineral water  
Stabilized ascorbic acid  
Production of mineral  
Waters  
Iron*

---

**Article history:**

Received 26.12.2013  
Received in revised form  
13.01.2014  
Accepted 23.01.2014

---

**Corresponding author:**

O. Nikipelova  
**Email:**  
npnuht@ykr.net

---

**ABSTRACT**

Scientifically substantiated the possibility of stabilizing technology vuhleksylyh mineral waters ascorbic acid in their prepackaging an example of natural health mineral table water "Polyana Kvasova" (well № 7-RZ), "Svalyava" (well № 26), "Luzhanskaya" (well № 3-RZ) (highly carbonated) bottled in PET and glass bottles, which produces JSC "Svaljavian mineral water" . Presented by the use of those technologies technological solution. The complexity of stabilization of the chemical composition of mineral waters is data that ferrous iron and carbon dioxide containing water and those that are important for their therapeutic use is unstable, leading to nekondytsiynosti products. SI "UkrRSIMRandR HSM of Ukraine" written analysis technologies stabilize ascorbic acid directly to the wells MW. A physical-chemical analysis of all critical points flowsheet packaging, conducted field studies of physical and chemical treatment data on all critical points flowsheet packaging. Found that the use of technology stabilize ascorbic acid directly at the well in prepackaging MW leads to stabilization of the chemical composition of MW; meet the water requirements of GOST 878-93.

---

## НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ СТАБІЛІЗАЦІЇ МІНЕРАЛЬНИХ ВУГЛЕКИСЛИХ ВОД АСКОРБІНОВОЮ КИСЛОТОЮ ПРИ ЇХ ФАСУВАННІ

О.М. Нікіпелова, А.Ю. Кисилевська, Л.Б. Солодова, Л.С. Зайцева

*Державна установа «УкрНДІ медичної реабілітації та курортології МОЗ України»*

*У статті науково обґрунтовано можливість застосування технології стабілізації мінеральних вуглекислих вод аскорбіновою кислотою при їх фасуванні на прикладі сильногазованих мінеральних природних лікувально-*

столових вод «Поляна Квасова» (свердловина (свр.) № 7-РЗ), «Свалява» (свр. № 26), «Лужанська» (свр. № 3-РЗ), фасованих у PET- і склопляшки, що виробляє ВАТ «Свалявські мінеральні води». Запропоновано технологічне рішення використання цієї технології.

**Ключові слова:** мінеральна вода, стабілізація аскорбіновою кислотою, виробництво мінеральних вод, залізо.

Фасовані мінеральні води (МВ) все частіше застосовуються у позакурортних умовах. При фасуванні важливим є збереження в повній мірі їхніх лікувальних властивостей, обумовлених газонасиченістю, іонним складом, вмістом мікроелементів, а також організація технологічного процесу фасування для забезпечення відповідності складу фасованих вод нативній воді із свердловини, використання матеріалів, які будуть слугувати тривалий термін, не піддаючись агресивній дії мінеральних вод. Лише при дотриманні цих умов можна розраховувати на отримання продукції відповідної якості.

Особливо це стосується МВ, які містять специфічні біологічно активні компоненти та сполуки (залізо та розчинені гази, наприклад, діоксид вуглецю).

Головним постачальником сполук заліза в МВ є процеси хімічного вивітрювання та розчинення гірських порід [1, 2]. Залізо реагує з мінеральними й органічними сполуками МВ, утворюючи складний комплекс сполук, які знаходяться у воді в розчиненому, колоїдному та завислому стані. Серед імовірних станів заліза у водах поширеними є сполуки  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  [3], наприклад, сполуки з фульво- та гуміновими кислотами. В підземних водах, за відсутності розчиненого кисню, залізо знаходиться у формі іонів  $Fe^{2+}$ . За наявності вільного кисню  $Fe^{2+}$  нестійке та легко переходить в окисне (1):



Процес окиснення  $Fe^{2+}$  у багатьох випадках можливий за участі мікроорганізмів (залізобактерій).

При фасуванні МВ, які містять сполуки заліза, набувають жовтого кольору. У МВ може утворитися бурий осад гідроксиду заліза, що надає готовій продукції нетоварного вигляду, оскільки  $Fe(OH)_3$ , який утворюється при цьому, є дуже малорозчинним —  $[DP = 3,2 \cdot 10^{-38}]$ .

Залізо, що міститься у МВ, засвоюється значно краще, ніж те, яке входить до складу ліків, тому важливо зберегти залізо в МВ у двовалентній формі. При виробництві МВ необхідно чітко дотримуватися технологічних умов, оскільки невеличка помилка призводить до метаморфізації  $Fe^{2+}$  у  $Fe^{3+}$  — випадіння осаду, що може призвести до виробництва некондиційної продукції та зайвих витрат. Частіше для унеможливлення утворення осаду у фасованій продукції МВ піддають аерації (тривале відстоювання у відкритих ємностях), що призводить до окиснення  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  та утворення осаду  $Fe(OH)_3$ . Але при цьому відбувається дегазація води, в результаті чого існуюча рівновага зміщується в бік утворення карбонату кальцію. Цьому також сприяє осад  $Fe(OH)_3$ , який адсорбує діоксид вуглецю ( $CO_2$ ) і, таким чином, спричиняє зменшення його вмісту.

Застосування такого технологічного процесу є хибним і суттєво впливає на хімічний склад МВ. Більш складним, але правильним, є стабілізація сполук  $\text{Fe}^{2+}$ . Літературні дані [4] свідчать, що стабілізація солей  $\text{Fe}^{2+}$  досягається регулюванням рН середовища, внесенням антиоксидантів або комплексотворювачів. Частіше це харчові кислоти. Найбільш раціональним методом стабілізації заліза за допомогою кислот є стабілізація за допомогою аскорбінової кислоти (АК) [3].

У виробництві фасованих залізистих МВ такий спосіб практикують [5]. Але його не використовували при виробництві фасованих мінеральних гідрокарбонатних вод, що містять залізо, і які є вуглекислими («Свалява», «Лужанська», «Поляна Квасова»). ВАТ «Свалявські мінеральні води» (м. Свалява, Закарпатська обл.) при фасуванні цих МВ використовує АК безпосередньо для стабілізації фізико-хімічного складу.

У природному стані вуглекислі МВ утримують розчинений  $\text{CO}_2$ , вміст якого коливається в межах від 1,5 до 3 г/дм<sup>3</sup>, та незначну кількість сполук заліза (максимальний вміст заліза в «Полянні Квасовій» становить 2 мг/дм<sup>3</sup>, в «Лужанській» — 5 мг/дм<sup>3</sup>, «Сваляві» — до 8 мг/дм<sup>3</sup>). Розчинений діоксид вуглецю забезпечує рівновагу хімічного складу цих мінеральних вод, а сполуки заліза таким чином виступають у ролі індикатора якості технологічного рішення процесу фасування.

Технологічне рішення засновано на стабілізації природного стану МВ безпосередньо на свердловинах у момент підйому вод на поверхню та при подальшому переміщенні вод по технологічному ланцюгу в герметичних умовах з надлишковим тиском вуглекислоти.

Видобута із свердловини МВ подається через установку, де проходить рівномірна подача розчину АК в МВ методом вприскування з урахуванням відсотку газового фактора. Концентрація АК розраховується за вмістом заліза в МВ та його витрат на 1 м<sup>3</sup> води. Розчин АК готується на МВ. Після дозуючої установки МВ подаються в герметичні збірники або в автоцистерни, виконані із корозійностійких матеріалів і обладнаних системою підтримки надлишкового тиску, що забезпечує  $\text{CO}_2$ . Транспортування МВ «Лужанська» та «Свалява» до цеху фасування здійснюється автоцистернами з подальшою їх перекачкою у накопичувальний збірник цеху через стаціонарний трубопровід. подача МВ «Поляна Квасова» в цеховий збірник здійснюється безпосередньо від свердловини до цеху.

З накопичувача в герметичних умовах МВ надходять на механічну одностадійну фільтрацію. Після неї МВ проходять процес охолодження на протиточному пластинчатому теплообміннику до температури 7—10 °С.

У процесі підготовки МВ до фасування їх штучно насичують  $\text{CO}_2$  на сатураційній установці (0,4—0,6 % за масою).

Фасування МВ здійснюється на лінії розливу італійського виробництва в нові скляні пляшки місткістю 0,5 дм<sup>3</sup> та PET-пляшки місткістю 1,5 дм<sup>3</sup>, які видуваються безпосередньо на лінії фасування. Перед цим скляні пляшки обробляються дезінфікуючим засобом нейтральної дії й обполіскуються питною водою. PET-пляшки обробці не підлягають.

Наповнені МВ пляшки герметично закупорюються: скляні пляшки — алюмінієвими ковпачками, РЕТ-пляшки — поліетиленовими.

Комплекс досліджень включав:

а) аналізування технології стабілізації АК при фасуванні МВ за всіма критичними точками технологічної схеми фасування;

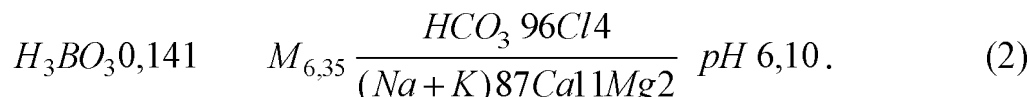
б) польові фізико-хімічні дослідження МВ на всіх критичних точках технологічної схеми фасування — МВ із свердловини, МВ після установки стабілізації АК, резервуар, готова продукція одразу ж після фасування;

в) стаціонарні дослідження МВ у лабораторіях інституту.

Комплекс таких досліджень проводився окремо для кожної з МВ, а також для кожної тари — РЕТ-пляшки та склопляшки.

*МВ „Свалява”, фасована у РЕТ-пляшки місткістю 1,5 дм<sup>3</sup>*

За результатами повного фізико-хімічного аналізу МВ «Свалява» (сильногазована), розлита у РЕТ-пляшки місткістю 1,5 дм<sup>3</sup>, борна гідрокарбонатна натрієва, рН — 6,1 од. рН, значення окиснювально-відновного потенціалу Eh + 330 мВ, вміст діоксиду вуглецю становить 0,44 мас. %. Склад води відповідає такій формулі (2):



Результати моніторингу фізико-хімічного складу МВ на всіх критичних точках технологічного ланцюгу представлено у табл. 1.

**Таблиця 1. Результати моніторингу якості МВ «Свалява» (РЕТ-пляшки), за критичними точками технологічного ланцюга фасування**

Характеристика	Уміст, мг/дм <sup>3</sup>			
	до стабілізації	після стабілізації АК	резервуар	готова продукція
CO <sub>2</sub> *	2900,00	2770,03	2536,50	4943,20
CO <sub>2</sub> **	—	—	—	4400,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> *	4148,0	4117,5	4087,0	4087,0 **
Fe <sup>2+</sup> *	2,40	2,50	2,30	2,50
Fe <sub>заг</sub> (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ) **	2,70	2,60	2,60	2,75
рН, од.рН	6,30 ***	6,30 ***	—	6,05 **
Eh, мВ	+240 ***	+210 ***	—	+260 **

**Примітка** тут і далі: 1. \* — безпосередньо на місці; 2. — \*\* — зберігання води — 12 днів (стаціонарні дослідження); 3. \*\*\* — зберігання води — 2 дні.

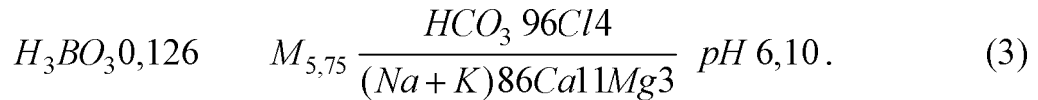
Як видно з табл. 1, фізико-хімічні властивості МВ, застабілізованої АК, загалом зберігаються. Логічно, що вміст CO<sub>2</sub> у резервуарі дещо нижчий (він втрачається при транспортуванні), а в готовій продукції підвищується. Це пояснюється сутністю самого технологічного процесу фасування — до пляшок при фасуванні додається CO<sub>2</sub>, який виконує роль додаткового обов'язкового консерванту. Вміст гідрокарбонат-іонів дещо коливається через незначні коливання компонентів, що відбуваються у процесі відкачки МВ.

Але головним чинником стабілізації хімічного складу є стабільний вміст Fe<sup>2+</sup>. Отже, АК діє як стабілізатор, дозована кількість АК розрахована

правильно (виходячи з вмісту заліза кожен день за методикою [5]). рН води у готовій продукції нижче, ніж води на свердловині, адже до пляшки при фасуванні додається додаткова кількість CO<sub>2</sub>, який і викликає зміщення рН у бік кислого середовища. Після стабілізації АК окиснювально-відновний потенціал знижується.

*МВ «Свалява», фасована у склопляшки місткістю 0,5 дм<sup>3</sup>*

За результатами досліджень склад МВ відповідає такій формулі (2):



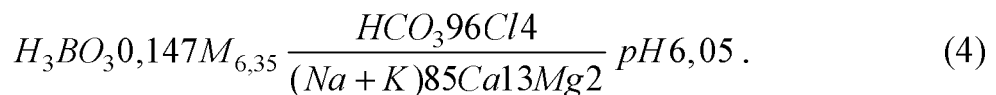
**Таблиця 2. Результати моніторингу якості МВ «Свалява» (скляні пляшки), за критичними точками технологічного ланцюга фасування**

Характеристика	Уміст, мг/дм <sup>3</sup>			
	до стабілізації	після стабілізації АК	резервуар	готова продукція
CO <sub>2</sub> *	2848,85	2686,55	1945,85	5020,84
CO <sub>2</sub> **	—	—	—	4040,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> *	4117,5	4117,5	4087,0	4087,0**
Fe <sup>2+</sup> *	2,70	2,70	2,60	2,60
Fe <sub>зар</sub> (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> )**	2,40	2,50	2,30	2,45 (2,35+0,05)
рН, од.рН	6,1***	6,05**	—	6,10**
Eh, mV	+250***	+200***	—	+260**

Аналіз даних, наведених у табл. 2, дає змогу стверджувати, що в МВ «Свалява», фасованій у склопляшки, відбуваються процеси, аналогічні фасованій МВ у PET-пляшки.

*МВ «Лужанська», фасована у PET-пляшки місткістю 1,5 дм<sup>3</sup>*

За результатами досліджень склад МВ (4) можна виразити такою формулою:

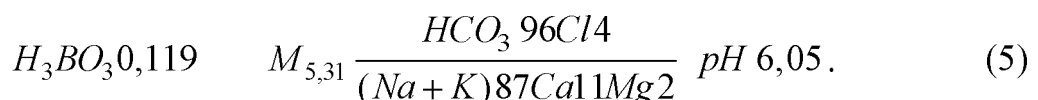


**Таблиця 3. Результати досліджень якості МВ «Лужанська» (PET-пляшки), за критичними точками технологічного ланцюга фасування, мг/дм<sup>3</sup>**

Характеристика	Готова продукція
CO <sub>2</sub> *	4500,00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3721,00
Fe <sup>2+</sup> ***	1,40
рН, од.рН ***	6,05
Eh, mV ***	+255,00

*МВ «Лужанська», фасована у склопляшки місткістю 0,5 дм<sup>3</sup>*

За результатами досліджень склад МВ виражається такою формулою (5):



## ХАРЧОВА ХІМІЯ

**Таблиця 4. Результати моніторингу якості МВ «Лужанська» (склопляшки), за критичними точками технологічного ланцюга фасування**

Характеристика	Уміст, мг/дм <sup>3</sup>			
	до стабілізації	після стабілізації АК	резервуар	готова продукція
CO <sub>2</sub> *	2223,45	2574,55	2125,65	5110,34
CO <sub>2</sub> **	—	—	—	4320,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> *	3812,5	3812,5	3812,5	3782,0 ***
Fe <sup>2+</sup> *	1,40	1,30	1,25	1,30
Fe <sub>заг</sub> (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ) **	1,30	1,35	—	1,20 **
pH, од.pH	6,3 ***	6,35 ***	—	6,05 **
Eh, mB	+250 ***	+200 ***	—	+240 **

*МВ «Лужанська», фасована у PET-пляшки місткістю 1,5 дм<sup>3</sup>*

За результатами досліджень склад МВ виражається такою формулою (6):

$$H_3BO_3 0,228 \quad M_{10,37} \frac{HCO_3 \quad 88Cl12}{(Na + K)94Ca4Mg2} \quad pH \quad 6,25. \quad (6)$$

**Таблиця 5. Результати моніторингу якості МВ «Поляна Квасова» (PET-пляшки), за критичними точками технологічного ланцюга фасування**

Характеристика	Уміст, мг/дм <sup>3</sup>			
	до стабілізації	після стабілізації АК	резервуар	готова продукція
CO <sub>2</sub> *	3061,20	2458,80	1588,90	4069,20
CO <sub>2</sub> **	—	—	—	4040,00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> *	6588,0	6588,0	6466,0	6466,0 **
Fe <sup>2+</sup> *	0,90	0,90	0,90	0,90
Fe <sub>заг</sub> (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ) **	—	—	—	0,90
pH, од.pH	6,55 ***	6,65 ***	—	6,25 **
Eh, mB	+290 ***	+250 ***	—	+330 **

Як видно з табл. 5, уміст CO<sub>2</sub> у резервуарі знизився. Але це відбулося в результаті природного коливання діоксиду вуглецю.

*МВ «Лужанська», фасована у склопляшки місткістю 0,5 дм<sup>3</sup>*

За результатами досліджень склад МВ виражається такою формулою (7):

$$H_3BO_3 0,207 \quad M_{10,37} \frac{HCO_3 \quad 88Cl12}{(Na + K)94Ca4Mg2} \quad pH \quad 6,30. \quad (7)$$

**Таблиця 6. Результати моніторингу якості МВ «Поляна Квасова» (склопляшки), за критичними точками технологічного ланцюга фасування**

Характеристика	Уміст, мг/дм <sup>3</sup>			
	до стабілізації	після стабілізації АК	резервуар	готова продукція
CO <sub>2</sub> *	2176,8	1983,80	1641,38	4224,70
CO <sub>2</sub> **	—	—	—	3670,00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> *	6820,0	6893,0	6893,0	6893,0 **
Fe <sup>2+</sup> *	0,85	0,90	0,90	0,90
Fe <sub>заг</sub> (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> ) **	—	—	—	0,80 (0,70 + 0,10)
pH, од.pH	6,55 ***	6,65***	—	6,30 **
Eh, mB	+290 ***	+250 ***	—	+330 **

Отже, аналізуючи всі отримані дані, можна констатувати, що загалом технологія стабілізації АК працює — вона призводить до стабілізації хімічного складу МВ; МВ відповідають вимогам ДСТУ 878-93 [6].

Слід зазначити, що у МВ «Свалява» та «Поляна Квасова» (склопляшки), почався процес окислення  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$ , хоча впродовж нетривалого зберігання він незначний. Але при більш тривалому зберіганні слід очікувати, що більша частина  $Fe^{2+}$  перейде у  $Fe^{3+}$ , а це призведе до некондиційності продукції. З цього можна зробити висновок, що саме скляна тара та спосіб закупорювання дещо впливає на швидкість процесу окиснення. Слід відмітити, що процес переходу заліза до більш окисненої форми відбувся у МВ, яка містила найбільшу кількість заліза — «Свалява», та у воді, яка є найбільш лужною — «Поляна Квасова» (нейтралізує АК та інгібує процес стабілізації).

ВАТ «Свалявські мінеральні води» надано рекомендації щодо врахування цих даних при розрахунку кількості АК для кожної води. Очевидно, що для МВ «Свалява» та «Поляна Квасова» аскорбінової кислоти необхідно більше за розрахункову кількість. При дотриманні даної технології та з урахуванням даних рекомендацій вважаємо можливим застосування технології стабілізації аскорбіновою кислотою при фасуванні МВ «Поляна Квасова», «Свалява», «Лужанська» у PET- та склопляшки.

### Висновки

Мінеральні природні лікувально-столові води «Поляна Квасова», «Свалява», «Лужанська» містять такі біологічно активні компоненти й сполуки, як двовалентне залізо та діоксид вуглецю. Складність стабілізації хімічного складу даних МВ полягає у тому, що саме ці важливі для лікувального використання МВ сполуки є нестабільними, що призводить до некондиційності продукції. Виробником цих МВ було розроблено технологію стабілізації МВ аскорбіновою кислотою.

ДУ «УкрНДІМРтаК МОЗ України» проаналізовано технологію стабілізації аскорбіновою кислотою безпосередньо на свердловинах МВ. Здійснено фізико-хімічний аналіз за всіма критичними точками технологічної схеми фасування; проведено польові фізико-хімічні дослідження даних вод на всіх критичних точках технологічної схеми фасування. Встановлено, що застосування технології стабілізації аскорбіновою кислотою безпосередньо на свердловині при фасуванні МВ призводить до стабілізації хімічного складу МВ — води відповідають вимогам ДСТУ 878-93.

Подальшим етапом досліджень повинно бути встановлення терміну придатності до споживання даних мінеральних вод, стабілізованих аскорбіновою кислотою, а також порівняння стабільності якості МВ, фасованих у PET- та склопляшки, при зберіганні.

### Література

1. Карпова, А.П. Железистые воды // Гидрогеология и геохимия лечебных минеральных вод // Труды ЦНИИКиФ. — М., 1982. — С. 78—91.
2. Кисилевська, А.Ю. Залізо в мінеральних водах / Медична реабілітація, курортологія, фізіотерапія. — 2004. — № 2(38). — С. 46

3. *Минеральные воды* / под общ. ред. Беленького С.М. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. — 145 с.

4. *Леонова В.Г.* К вопросу стабилизации соединений железа в минеральных водах / В.Г. Леонова, С.М. Беленький, Ю.А. Клячко // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. М.: Медицина, 1976. — № 4. — С. 79 — 83.

5. *Яшнова Н.М.* Технологическая инструкция по обработке и розливу питьевых минеральных вод: ТИ-18-6-57-84 / Н.М. Яшнова, С.М. Беленький, В.Г. Леонова; Научно-производственное объединение пиво-безалкогольной промышленности (НПО ПБП) — М., 1986. — 64 с.

6. ДСТУ 878-93. Води мінеральні питні. Технічні умови. Держстандарт України. — Київ, 1993. — 88 с.

## **НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ СТАБИЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УГЛЕКИСЛЫХ ВОД АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ ИХ ФАСОВКЕ**

**О.М. Никипелова, А.Ю. Кисилевская, Л.Б. Солодова, Л.С. Зайцева**

*Государственное учреждение «УкрНИИ медицинской реабилитации и курортологии МОЗ Украины»*

*В статье научно обоснована возможность применения технологии стабилизации минеральных углекислых вод аскорбиновой кислотой при их фасовании на примере минеральных природных лечебно-столовых вод «Поляна Квасова» (скв. № 7-РЗ), «Свалява» (скв. № 26), «Лужанская» (скв. № 3-РЗ) (сильногазированных), фасованных в PET- и стеклобутылки, которые производятся ОАО «Свалявские минеральные воды». Представлено технологическое решение использования этой технологии.*

**Ключевые слова:** *минеральная вода, стабилизация аскорбиновой кислотой, производство минеральных вод, железо.*