

Василечко В. О., Скоробогатий Я. П., Грищук Г. В.

ВОДА ЯК НЕВІД'ЄМНИЙ ПРОДУКТ ХАРЧУВАННЯ І СИРОВИНА В ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Анотація. Висвітлені проблеми якості питної води і води як сировини у харчовій промисловості в контексті світового досвіду. Зроблений детальний аналітичний огляд сучасних технологій поліпшення якості води. Показана можливість застосування закарпатських цеолітів як природних наноматеріалів у системах водоочищення та під час аналізу вод.

Ключові слова: питна вода, вода – сировина, природні цеоліти, очищення вод, контроль вод

Vasylechko V., Skorobogaty Ya., Gryshchouk G.

WATER AS AN ESSENTIAL FOODSTUFF AND RAW MATERIAL IN THE FOOD INDUSTRY

Summary. The problems of quality of drinking water and water as raw material in the food industry through the context of world experience are highlighted. A detailed analytical review of modern technology for quality water improvement is carried out. There has been shown the possibility of using the Transcarpathian zeolites as natural nanomaterials in water purification systems and during the water analysis.

Keywords: drinking water, water-raw material, natural zeolites, water purification, water control

1. Вступ

Одним з найбільш дорогіших і життєво необхідних ресурсів на нашій планеті є природний водний цикл. До природних вод належать поверхневі води суші, морські та океанічні, підземні, атмосферні опади. Вода завжди асоціює з магічною силою. Не випадково, світлові синьо-жовті касетони “Я крапля в океані – океан злити неможливо” були поширені у різних містах України під час революції гідності. Спец. кореспондент на Євромайдані журналу “Вода і водоочисні технології” Оксана Денис у статті “Водні мотиви Майдану” [1] стосовно цього касетону влучно зазначила: “Так, кожен з нас – це крапля води, яку можна розмазати пальцями. Але якщо це велика кількість крапель, зібраних разом, – то це вже океан, непереборна стихія, над якою не владний ніхто”.

Питна вода – головний продукт споживання. Без їжі людина може існувати кілька тижнів, а без води – лише кілька днів. Для підтримки життєдіяльності організму людини потрібно приблизно 2 л води на добу. Вода стає стратегічною сировиною. Розвивається міжнародна торгівля питною водою. Зокрема, вже декілька років надзвичайно чиста джерельна вода з турецьких гір регулярно доставляється танкерами в Ізраїль. Ціна питної води на світовому ринку наближається до ціни нафти [2].

Можливість одержання кількісних показників доброякісності води на підставі хімічних досліджень вперше була офіційно визнана Брюссельським гігієнічним конгресом ще у 1853 [3]. На той час було не більше 5–10 показників, які характеризували якість води [4] і тривалий час визнавалися

універсальними. На початку ХХ століття вважалося доцільним відмовитись від нормування якості питної води на підставі універсальних граничних величин хімічного складу, запропонованих Брюссельським гігієнічним конгресом, і перейти до місцевих регіональних граничних регламентів. Однак, в кінці ХХ століття спостерігається повернення до універсальних значень гранично допустимих концентрацій (ГДК) для багатьох поширених хімічних забруднювачів вод. Зокрема, список пріоритетних забруднювачів вод, який був прийнятий Європейським Союзом у 1982 р., налічує 132 речовини, серед яких є токсичні сполуки, що можуть утворюватись під час дезінфекції води [5]. Згідно директиви ЄС з якості питної води 98/83 від 1998 р. [6] ставляться значно жорсткіші вимоги до вмісту органічних домішок, зокрема до ароматичних вуглеводнів та хлорорганічних речовин. В 2010 р. в Україні введені в дію нові Державні санітарні норми та правила “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною” (ДСанПН 2.2.4-171-10) [7], які на сьогоднішній день є основним документом стосовно встановлення вимог до безпечності та якості питної води. Розробники ДСанПН 2.2.4-171-10 в значній мірі врахували вимоги директиви ЄС [6] а також дані порівняльного аналізу національних стандартів якості води в Україні та країнах Європи, США і Росії.

Вода у великих кількостях використовується в харчовій промисловості, яка є найбільш прогресивною і конкурентоздатною галуззю української економіки, а під час виробництва напоїв вода є базовою сировиною. Напої вітчизняного виробництва

експортуються в країни Європи, Америки, Росію, Австралію. Без сумніву, високої якості продукції харчової промисловості можна досягнути при використанні якісної води. Враховуючи специфіку харчових технологій, а також смакові характеристики продуктів, вимоги стосовно показників сировинної води є, зазвичай, жорсткішими супроти питної води. Проте, для води як сировини в харчовій промисловості, немає єдиного уніфікованого нормативного документу, що породжує певні протиріччя стосовно вимог до її якості.

Техногенне навантаження на водні екосистеми в Україні досягло критичних значень. Особливо це відчутно у Донецькому і Придніпровському регіонах. У північному та західному регіонах високе навантаження відчувають Львівська, Івано-Франківська та Київська області. На півдні країни найбільше підпадають під техногенний вплив Одеська область та АР Крим [8]. На сьогоднішній день взагалі дуже гострою є проблема з прісною водою в окупованому Росією АР Криму, оскільки значно обмежене постачання цього природного ресурсу на півострів з материкової частини України. Оскільки в Україні переважну кількість питної води одержують з води відкритих водойм після відповідної підготовки [9, 10], то якість питної води, до певної міри, залежить від якості поверхневих вод України.

В сучасних технологіях водопідготовки, зокрема в харчовій промисловості, широко використовуються сорбенти, з допомогою яких воду можна очищати від токсичних органічних та неорганічних речовин, радіонуклідів, мікроорганізмів. Серед сорбентів, які застосовуються для очищення води, є активоване вугілля, іонообмінні смоли, глинисті мінерали (бентоніт, глауконіт), кремнеземи, адсорбенти модифіковані амінополікарбоксіильними кислотами, базальтовий гравій, кварцевий пісок, доломіт, кальцій карбонат, манган (IV) оксид, антрацит, сланці, шунгіт [11–14].

Проте, всі зусилля спрямовані на поліпшення якості води будуть малоефективними без ретельного сучасного аналітичного контролю вод. На практиці під час аналізу води часто необхідно попередньо концентрувати слідові кількості речовин. Для цього найчастіше застосовують метод твердофазової екстракції з використанням таких сорбентів, як активоване вугілля, модифіковані високодисперсні кремнеземи, карбосили, іонообмінні смоли, пінополіуретани [15–19].

В останні роки і в способах очищення, вод і в твердофазовій екстракції щораз більше застосовують природні цеоліти [13, 14, 20–27], які мають ряд переваг у порівнянні з іншими сорбентами. В ЛНУ ім. Івана Франка та Львівській комерційній академії проводяться системні дослідження сорбційних властивостей закарпатських цеолітів з метою використання цих природних алюмосилікатів під час аналітичного контролю вод та в системах водоочищення.

Мета статті – висвітлення проблем якості питної води і води як сировини, в харчовій промисловості у контексті світового досвіду; показ можливості застосування природних закарпатських

цеолітів в системах водоочищення та під час аналізу вод.

2. Проблеми якості питної води

У плані гармонізації міжнародних та українських стандартів безпечності та якості питної води введення в дію нових ДСанПН 2.2.4-171-10 [7], без сумніву, є знаковою подією в Україні. Супроти попереднього ДСанПН 2.2.4.4-036-96 [28], у новому документі ГДК для Mn, Ni, Fe, бензолу та 1,2-дихлоретану знижені до значень, які наведені в директиві ЄС [6]. Відраділим є й те, що нормативи подані диференційовано стосовно різних видів питної води: водопровідної, з колодязів та каптажів джерел, а також фасованої з пунктів розливу та бюветів. Проблеми гармонізації міжнародних та українських стандартів якості питної води в значній мірі лежать в площині аналітичного контролю вод. Саме тому ми хочемо наголосити на недоліках та неточностях, які є у нових ДСанПН 2.2.4-171-10 [7].

Відомо, що в Україні більшість лабораторій, в яких проводиться контроль якості води, є недостатньо оснащені сучасним аналітичним обладнанням. З огляду на це, видається дивним, чому в ДСанПН 2.2.4-171-10 для визначення Co, Ni, Cr, Cd, Sb, Ca, Mg і Na рекомендована лише єдина методика на основі методу атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ДСТУ ISO 11885-2005) [29]. Без сумніву, метод індуктивно-зв'язаної плазми є одним із найчутливіших і найселективніших в аналізі води на вміст металів. Однак в Україні, окрім провідних наукових установ, атомно-емісійні спектрометри з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП–АЕС) є лише в декількох аналітичних лабораторіях. Переважна більшість хіміко-аналітичних лабораторій санітарно-епідеміологічних служб, водоканалів, установ екобезпеки, які згідно українського законодавства повинні здійснювати контроль природних та питних вод, не оснащені такими сучасними і дуже дорогим обладнанням. Тому незрозуміло, чому в новому ДСанПН 2.2.4-171-10 серед методик визначення багатьох металів не знайшлося місця атомно-абсорбційним та спектрофотометричним методикам, які, до речі, залишаються базовими діючими міжнародних стандартів [2].

У ДСанПН 2.2.4-171-10 одиниці виміру для загальної жорсткості помилково наведені у ммоль/дм³ замість ммоль-екв/дм³. Оскільки загальна жорсткість обумовлена розчинними солями Ca²⁺ і Mg²⁺, то ця помилка має принципове значення, тому що, начебто в новому документі збільшується допустиме значення жорсткості води у 2 рази, що є абсурдним. На жаль, вже з'явилися наукові публікації вітчизняних авторів, які, посилаючись на ДСанПН 2.2.4-171-10, неправильно оцінюють якість води стосовно жорсткості. Хоча загальна жорсткість не відноситься до санітарно-токсикологічних показників води, але нехтувати значенням цього параметру води, а відповідно і вмістом Ca та Mg у питній воді не можна. Систематичне споживання питної води з підвищеними жорсткістю і солевмістом може приз-

вести до нирковокам'яної хвороби та серцево-судинної патології [30]. Високу жорсткість має водопровідна вода Донецька, Тернополя, Харкова, Луганська. Особливо високе значення загальної жорсткості (до 12 мг-екв/л, що майже вдвічі перевищує допустиму норму) фіксують у воді централізованого питного водопостачання м. Алчевська Луганської обл. [30]. Водопостачання м. Львова здійснюється з 17 водозаборів, розташованих у різних регіонах Львівщини. Тому жорсткість львівської води, як, зрештою, й інші показники, можуть суттєво відрізнятися залежно від місця відбору проби. Зокрема, загальна жорсткість водопровідних вод з вулиць Заводської, Кльоновича (центр), Таджицької (Майорівка) та Дублян, а також питної води із свердловин (Винники) та колоночної води з вул. Варшавської перевищує існуючі нормативи. Наближається до ГДК жорсткість водопровідної води з вулиці Вернадського (Сихів). Водночас значення загальної жорсткості водопровідних вод з вулиць Дорошенка (центр), Левицького та Поперечної є невисоким і знаходиться в межах 3,4–3,9 ммоль-екв/дм³ [31]. Оскільки основна частка жорсткості львівських вод припадає на тимчасову жорсткість, то її можна усунути при кип'ятінні. Однак необхідно зважати на те, що разом з існуючими санітарно-хімічними показниками безпечності та якості питної води встановлені показники (загальна жорсткість та лужність, йод, калій, кальцій, магній, натрій, сухий залишок, фториди) фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води [7]. Тому надмірне пом'якшення питної води є неприпустимим. Нестача кальцію та магнію у воді може бути однією з причин формування стоматологічної патології. Іони магнію приймають участь у діяльності ферментів, зокрема карбоксилази живих організмів. Кальцій та Магній разом з Натрієм і Калієм незамінні елементи життєдіяльності клітин живих організмів. Іони кальцію впливають на діяльність нервової системи, приймають участь у побудові скелета, обміні речовин, а також – у процесі згортання крові [32]. Згідно з [7], вміст магнію та кальцію у питній воді повинен бути в межах від 10 до 50 мг/л і від 25 до 75 мг/л відповідно. Водночас, у половині проаналізованих питних вод м. Львова та його околиць концентрація магнію є меншою за 10 мг/л [31], а у питній воді багатьох біогеохімічних зон Закарпатської області концентрація Mg є взагалі мізерною (в окремих водах вміст Mg становить лише 0,16 мг/л) [33]. Необхідно зазначити, що під час використання побутових фільтрів водопровідної води, які містять іонообмінні матеріали, з води вилучаються необхідні для організму елементи – Ca, Mg і F. Щодо фторидів, фізіологічна повноцінність питної води забезпечується, якщо їх концентрація є не більшою за 1,2 мг/л, але не меншою за 0,7 мг/л [7]. При тривалому споживанні води з високим вмістом фторидів виникає флюороз [30, 34], а постійне вживання води з низькою концентрацією фторидів (< 0,7 мг/л) може сприяти виникненню і розвитку карієсу зубів [33, 34]. Відомо [34], що фтор, який міститься в харчових продуктах, засвоюється організмом гірше, ніж фтор з

води. Для вод західного регіону України характерним є низький вміст фтору та йоду [31, 33]. Особливо насторожує дуже низький вміст фторидів (0,05 мг/л) у водопровідній воді м. Львова [31] та у питній воді багатьох зон Закарпаття [33].

Серед токсичних важких металів поширеним забруднювачем вод є марганець. Цей метал частіше зустрічається в артезіанських водах. Проте водопровідні води також можуть містити підвищені концентрації марганцю. Зокрема, згідно проведених досліджень у 2010 р. [10], дуже високий вміст марганцю (0,15–0,165 мг/л) був виявлений у водопровідній воді Деснянського, Голосіївського, Святошинського і Шевченківського районів м. Києва. Підвищений вміст у воді марганцю негативно впливає на вищу нервову систему людини, спостерігається зниження активності ферментів холінеразу церулоплазміну крові, збільшується відсоток мітотичної активності клітин кісткового мозку. Марганець не виводиться з організму людини природним шляхом. Нині у світовій практиці вимоги до вмісту марганцю у питній воді стають жорсткішими. Згідно директиви ЄС з якості питної води [6] ГДК для марганцю становить 0,05 мг/л. Таке ж значення ГДК для цього токсичного металу фігурує в нових ДСанПІН 2.2.4-171-10 [7].

Якість питної води значною мірою залежить від технології знезараження води. Найпоширенішими методами дезінфекції води є хлорування та озонування. Проте і хлорування, й озонування води створюють низку проблем. Відомо, що вода завжди містить певні кількості органічних речовин. В Україні підготовка води до пиття має свою специфіку. Річ у тім, що для цієї мети у 90 % випадків використовуються поверхневі води, котрі, як правило, мають високий вміст органічних сполук як природного (фульво- і гумінові кислоти) так і антропогенного походження. Під час хлорування води у питній воді внаслідок взаємодії хлору з органічними речовинами можуть утворюватись токсичні хлорорганічні сполуки (хлороформ, чотирихлористий вуглець, перхлоретилен, хлорфеноли, галогеноцтові кислоти та ін.) [31, 36–38]. Деякі з цих речовин володіють канцерогенною і мутагенною активністю, спричиняють захворювання печінки, нирок, серцево-судинної системи. Тому необхідний постійний аналітичний контроль питної води, яка піддається хлоруванню, на вміст хлорорганічних речовин і насамперед – хлороформу. Вміст хлороформу у водопровідній воді не повинен перевищувати 60 мкг/л, а у фасованій, з пунктів розливу та бюветів – 6 мкг/л [7].

Під час озонування води продуктами взаємодії озону з органічними речовинами можуть бути такі токсичні речовини, як альдегіди, зокрема формальдегід, феноли та деякі інші прості органічні сполуки, перекисні сполуки. Окрім того, при озонуванні води багато органічних забруднень піддаються деструкції, внаслідок чого збільшується кількість сполук, які біорозкладаються, у воді підвищується концентрація так званого “асимілюючого органічного вуглецю”, який легко засвоюється мікроорганізмами, сприяючи їх життєдіяльність. Це створює

сприятливі умови для повторного бактеріального забруднення очищеної води у водопровідній мережі.

В Україні лише 10 млн населення користується відносно якісною питною водою, зокрема, мешканці Чернігова, Полтави, Львова, Тернополя, Івано-Франківська та, частково, Києва [9]. Саме ці міста повністю або частково забезпечуються підземною водою, яка практично не містить органічних сполук, а тому під час дезінфекції води токсичні речовини не утворюються або ж утворюються в кількостях, які, зазвичай, не перевищують значення ГДК. Зокрема, водопровідна вода Чернігова та більшості районів Львова не містить (або ж містить допустимі концентрації) хлороганічних речовин [31, 36, 38]. Водночас водопровідна вода м. Черкас, де населення споживає воду з поверхневого вододжерела, містить підвищені концентрації хлороганічних сполук, зокрема середньобагаторічний показник вмісту хлороформу дорівнює ~ 170 мкг/л, що становить 2,5 ГДК [36–38]. Тому сучасні технології дезінфекції води (особливо це стосується вод з поверхневих вододжерел) повинні передбачати очищення води від органічних забруднень ще до моменту хлорування чи озонування.

З другої половини ХХ сторіччя в світі швидко зростає виробництво та споживання розфасованих (бутильованих) питних вод. В 1958 р. у США утворена Міжнародна асоціація бутильованої води (IBWA). Спеціалістами IBWA розроблені нормативи для бутильованої питної води IBWA Model Code, які включають контроль всіх стадій виробничого процесу від вибору джерела питної води для розливу до постачання її споживачу. Вимоги до бутильованої питної води також встановлені в стандарті Комісії FAO–ВОЗ Кодекс Аліментаріус CODEX STAN 227–2001 [2].

В Україні бутильована вода, як альтернативне водопостачання, використовується з 90-х років ХХ сторіччя. Однак зі збільшенням темпів виробництва та споживання фасованих вод виникло цілий ряд проблем, які стосуються якості питної води. Найважливішою з них є забезпечення допустимих мікробіологічних показників, які залежать від хімічного складу, температури, термінів зберігання бутильованих вод і виду тари. Оскільки бутильована питна вода віднесена до харчової продукції, то вимоги міжнародних стандартів в галузі безпеки продовольства повинні неухильно дотримуватись у виробничій діяльності. Саме тому в нових ДСанПІН 2.2.4–171–10 [7] відображені вимоги до фасованих вод, які загалом відповідають міжнародним нормам.

Актуальною є проблема гігієнічної регламентації застосування полімерних матеріалів у водопостачанні. Полімерні матеріали, що застосовуються в практиці господарсько-питного водопостачання і перебувають в контакт з харчовими продуктами, можуть бути джерелом надходження в організм людини таких токсичних речовин, як ацетон, дибутилфталат, діоктилфталат, метанол, стирол, фенол, формальдегід [39]. Тому, згідно [7] дітям до 3 років можна споживати фасовану питну

воду, якщо вона фасується в скляну тару, а також не обробляється реагентами, не містить консервантів та не є штучно мінералізованою.

Авторами праці [40] показано, що під час виробництва бутильованих вод необхідне поєднання високих технологій з дезінфекцією всіх ланок технологічного ланцюгу, що запобігає можливості розмноження мікроорганізмів у воді під час її зберігання. Мікроорганізми можуть використовувати продукти деструкції полімерів, з яких виготовлена тара, як живильний субстрат. Технології виробництва бутильованих вод повинні бути направлені на максимальне очищення води від мікроорганізмів та органічних речовин. З метою надання тарі бактерицидних властивостей, запропоновано [40] попередньо обробляти її розчином похідної полігексаметиленгуанідину. Однак, тут виникає питання стосовно можливих продуктів деструкції самого полігексаметиленгуанідину. На нашу думку, широке використання цього бактерицидного нітрогенвмісного матеріалу можливе лише після ретельного хіміко-аналітичного дослідження вод на предмет наявності чи відсутності можливих продуктів його розкладу, серед яких можуть бути і токсичні речовини. Саме тому, згідно нових вимог [7], на етикетці питної води фасованої зазначається перелік уведених консервантів. Води питні фасовані не повинні вміщувати ароматизаторів, підсолоджувачів та інших харчових чи харчосмакових речовин.

В останні роки у містах України, зокрема у Львові, поширеним явищем є постачання населення питною водою шляхом транспортування її з місць відбору автоцистернами. Здебільшого постачальники підбирають воду із задовільними органолептичними показниками, низьким вмістом заліза та низьким значенням тимчасової жорсткості (відсутність осаду під час кип'ятіння води). Проте такий прагматичний підхід до показників якості води не завжди гарантує справжню якість води. Нами встановлено, що окремі води з автоцистерн, які постачають питну воду у м. Львів, мають неприпустимо низьке значення загальної жорсткості (на межі виявлення методу визначення жорсткості). Водночас фізіологічна повноцінність питної води забезпечується, якщо її значення є в межах (1,5–7,0) ммоль-екв/л [7]. Спекуляції стосовно якості привозної питної води можуть бути пов'язані з неправильним використанням консервантів. Згідно [7], термін зберігання питної води у транспортних ємностях (автоцистернах) не повинен перевищувати 6 год. Очевидним є те, що ця вимога часто порушується. Термін зберігання питної води може бути збільшено тільки за результатами санітарно-епідеміологічних досліджень за умов додаткового її знезараження перед розливом у тару споживача методами, що не забруднюють питну воду залишковими концентраціями реагентів. В нових ДСанПІН 2.2.4–171–10 [7] зазначено «Для консервування питної води фасованої та пунктів розливу можуть використовуватись діоксид вуглецю, срібло, тощо». На нашу думку таке формулювання в частині «тощо» може якраз і породжувати різні спекуляції стосовно використання консервантів.

3. Вода – сировина в харчовій промисловості

Основою багатьох національних стандартів на продовольчі продукти, в тому числі на продукти, під час виробництва яких використовується питна вода, є стандарти Кодекс Аліментаріус та Директива ЄС 89/398/ЄЕС щодо зближення законодавства країн членів, що застосовуються до продуктів харчування, призначених для споживання в окремих випадках [41]. Через специфіку різних харчових технологій для води як сировини в харчовій промисловості немає єдиного нормативного документу, що породжує певні проблеми на шляху гармонізації міжнародних та українських стандартів.

Під час виробництва напоїв вода є базовою сировиною. В Україні документами, які регламентують якість технологічної води для виробництва напоїв, зокрема алкогольних, є галузеві нормативні документи [42]. Під час розробок таких галузевих нормативних документів за основу беруться нові ДСанПІН 2.2.4–171–10 [7]. Вода, яка використовується під час виробництва соків і соковмісних напоїв, додатково повинна відповідати наступним нормативним документам:

Необхідність прийняття Державних гігієнічних нормативів “Допустимі рівні вмісту радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr у продуктах харчування та питній воді” обумовлена тим, що після аварії на Чорнобильській АЕС значна частина території України є забрудненою саме ізотопами ^{137}Cs і ^{90}Sr , період піврозпаду яких становить ~ 30 років.

Таким чином, беручи за основу ДСанПІН 2.2.4–171–10 [7], інші державні нормативні документи, а також спеціальні стандарти своєї галузі, виробники напоїв в Україні розробляють власні технологічні регламенти виробництва, зокрема і стосовно технологічної води. Ці документи є комерційною таємницею підприємства і не можуть публікуватися [42]. Проте, попри певну конфіденційність показників якості води як харчової сировини окремих виробництв виділяють усереднені нормативи показників якості води, яку використовують під час виробництва напоїв [43]. В табл. 1 подані нормативи якості питної водопровідної води згідно ДСанПІН 2.2.4–171–10 та води, яка використовується для приготування напоїв.

Таблиця 1

Нормативи якості питної водопровідної води і води для приготування напоїв

Назва	Одиниця вимірювання	Нормативне значення			
		ДСанПІН 2.2.4-171-10	Вода для приготування		
			горілки	пива	б/а напоїв
Запах	бали	2	0	0	0
Смак та присмак	бали	2	0	0	0
Забарвленість	град	20(35)	5	10	10
Каламутність	мг/л	1,0(3,5)	0,005(за оптичною густиною)	0/1,0	1,0
Водневий показник	од. рН	6,5–8,5	–	6,0–6,5	3,0–6,0
Загальна жорсткість	мг-екв/л	1,5–7,0 (10,0)	0,1	2,0–4,0	0,7
Загальна лужність	мг-екв/л	0,5–6,5	1,5–2,0	0,5–1,5	1,0
Натрій + калій	мг/л	200	100–120	200	200
Залізо	мг/л	0,2	0,05	0,1	0,2
Алюміній	мг/л	0,2(0,5)	0,1	0,5	0,1
Сульфати	мг/л	250(500)	50	100–150	100–150
Хлориди	мг/л	250(350)	40–60	100–150	100–150
Нітрати	мг/л	50	22,0	10,0	10,0
Перманганатна окиснюваність	мг O_2 /л	5	2,0	2,0	2,0
Сухий залишок	мг/л	1000(1500)	250–350	500	500

– ДСТУ 4283.2:2007 “Соки та сокові продукти”;

– Інструкція І 4.4.4.077 “Інструкція про порядок санітарно-технічного контролю консервів на виробничих підприємствах, оптових базах, в роздрібній торгівлі та на підприємствах громадського харчування”;

– ГН 6.6.1.1-130 “Державні гігієнічні нормативи. Допустимі рівні вмісту радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr у продуктах харчування та питній воді”.

Згідно ДСТУ 4283.2:2007 вода, яка використовується для приготування соків, повинна мати відповідні органолептичні, хімічні та мікробіологічні характеристики, які не будуть негативно впливати на якість соку. Загальна жорсткість води не повинна перевищувати 1 мг-екв/л, загальний сухий залишок не повинен перевищувати 150 мг/л.

Як видно з даних табл. 1, вимоги до окремих компонентів технологічної води є жорсткішими супроти питної води. Зокрема, навіть не дуже високі значення жорсткості (1–3 мг-екв/л) і лужності (2–3 мг-екв/л) води призводять до того, що безалкогольні і алкогольні напої стають нестійкими та неприємними на смак [43]. Окрім того, під час взаємодії солей кальцію і магнію з пектиновими й дубильними речовинами фруктово-ягідних настоїв можуть утворюватись нерозчинні сполуки. З метою запобігання осадотворення рекомендують підтримувати значення жорсткості води в межах 0,2–0,4 мг-екв/л [42]. Достатньо сильно на якість напоїв впливають загальна мінералізація вихідної води, вміст міді та заліза, каламутність, забарвленість і вміст органічних домішок у воді. Згідно [42], під

час пивоваріння до якості води ставляться такі основні вимоги:

- значення загальної жорсткості < 4 мг-екв/л;
- співвідношення Ca/Mg від 1/1 до 3/1;
- значення загальної лужності води в межах 0,5–1,5 мг-екв/л;
- співвідношення $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- > 1$;
- вміст натрію < 100 мг/л;
- мікробіологічна чистота.

Жорсткі вимоги до якості води як сировини в харчовій промисловості вимагають застосування нових сучасних технологій очищення води, що, без сумніву, приведе до подорожчання кінцевої продукції. Особливо це відчутно під час виробництва горілчаних виробів, оскільки горілка на 60 % містить воду. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є розміщення підприємств по виробництву горілчаних виробів в регіонах, які забезпечені якісною водою в достатній кількості. На думку Стадницького Ю.І. [44], в Україні таким регіоном є Карпати, де зосереджено дуже багато якісних водних джерел, придатних для виробництва високоякісної горілки. Проте, попри гарні перспективи розвитку горілчаної галузі в Українських Карпатах існують екологічні ризики, які неминуче виникатимуть під час спорудження та функціонування промислових підприємств [44]

4. Можливість застосування природних закарпатських цеолітів у системах водоочищення та під час аналізу вод

В Україні у водопідготовці для потреб харчової промисловості здебільшого використовується активоване вугілля, рідше – силікагель, алюмосилікагель, оксиди і гідроксиди деяких металів, глини, синтетичні полімерні сорбенти [12]. У листопаді 2011 р. в Києві відбувся семінар “Сучасні технології і матеріали для водопідготовки в харчовій промисловості”. Учасниками семінару були спеціалісти з 25 підприємств харчової промисловості України – виробників лікєро-горілчаних, пиво-безалкогольних напоїв та мінеральної води. Значна увага була зосереджена на іонообмінних смолах, акцентовано на їх перевагах та недоліках. Значний інтерес викликала доповідь з оберненоосмотичних технологій очищення води. Мембранні оберненоосмотичні технології дозволяють значно спростити схему підготовки води і доведення її якості до технологічних нормативів по конкретному продукту. Проте такі технології є енергоємними і потребують значних капіталовкладень.

Під час водопідготовки необхідний ретельний аналітичний контроль води. Проте, використання найсучасніших аналітичних методів та обладнання не завжди забезпечує визначення токсичних речовин на рівні ГДК. Так, чутливість методу ІЗП-АЕС стосовно Cd та Sb становить 0,01 і 0,1 мг/л [29], а ГДК для цих металів, згідно [7], рівне 0,001 і 0,005 мг/л відповідно. Селективність цього сучасного методу під час аналізу вод також є далеко не ідеальною. Під час визначення багатьох хімічних елементів методом ІЗП-АЕС спостерігається заважаючий вплив Fe, який завжди в менших або біль-

ших кількостях є у природних та питних водах. Тому орієнтований перелік методик проведення регламентованих досліджень показників якості води може бути орієнтиром для розробки нових методик аналізу питної води. Директива ЄС також не регламентує аналітичні методи для визначення небезпечних забруднювачів у питній воді.

У багатьох випадках під час аналізу води необхідно проводити попередню підготовку зразків, яка, зокрема, включає розділення, концентрування та вилучення домішок. Одним із шляхів розв’язання проблем підготовки проб води до аналізу є метод твердофазової екстракції, який успішно конкурує з іншими видами екстракції. Як сорбенти у твердофазовій екстракції найчастіше використовують активоване вугілля, модифіковані високодисперсні кремнеземи, карбосили, іонообмінні смоли, пінополіуретани. Згідно міжнародного стандарту ISO 9562 галогенорганічні сполуки, під час аналізу води, попередньо сорбують на активованому вугіллі [2].

В останні роки для очищення води, а також в методі твердофазової екстракції щораз більше використовують природні цеоліти як ефективні сорбенти. Завдяки строго визначеним розмірам пор і внутрішніх порожнин, природні цеоліти є ефективними сорбентами для багатьох органічних і неорганічних речовин, зокрема важких металів. Характеристикою цих природних наноматеріалів є механічна міцність, стійкість до агресивних середовищ, здатність сорбувати слідові кількості речовин, висока сорбційна ємність і селективність, можливість модифікації і регенерації, термічна стійкість, дешевизна, доступність. Сумарні запаси природних цеолітів Українського Закарпаття становлять понад 1 млрд. тонн, з них більше 900 млн. тонн припадає на Сокирницьке родовище клиноптилолітів. На території Хустівського р-ну Закарпатської обл. функціонує ТзОВ “Сокирницький цеолітовий завод”. Застосування закарпатського клиноптилоліту регламентовано технічними умовами ТУ 14.5–00292540.001–2001.

Вивчена можливість використання природних закарпатських цеолітів (клиноптилоліту та морденіту) в аналітико-екологічному контролі вод на вміст металів і хлорорганічних речовин, а також як фільтрів для очищення вод та технологічних розчинів. В статичних та динамічних умовах досліджено сорбційні властивості природних форм цеолітів, термічно-, кислотномодифікованих морденіту і клиноптилоліту, Na-форми клиноптилоліту, а також клиноптилоліту модифікованого 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН) стосовно слідових кількостей Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Mn, Zn, Ag, Co, Sr і CHCl_3 . Визначення всіх цих речовин у питній воді регламентоване ДСанПІН 2.2.4–171–10. Під час аналітичного контролю водопровідної води на вміст хлорорганічних речовин визначення хлороформу є першочерговим. Підвищений вміст хлорорганічних речовин у питній воді спостерігається, як правило, при неправильному режимі хлорування і при дезінфекції поверхневих вод з високими концентраціями гумінових кислот або органічних речовин антропогенного походження.

Показано, що при зміні рН досліджуваних вод, а також умов модифікації цеолітів, можна суттєво впливати на їх сорбційну ємність та селективність. Запропоновані селективні методики концентрування Cd, Pd, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn, Sr, Co, Ag і хлороформу з водних розчинів. Сорбційна ємність закарпатських цеолітів стосовно важких металів є в межах 1–65 мг/г. Ефективними десорбентами важких металів є розчини мінеральних кислот, солей лужних та лужноземельних металів. Сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно хлороформу становить 7,4 мг/г. Десорбцію хлороформу здійснюють диетиловим етером або н-гексаном. Оптимальні умови концентрування металів та хлороформу подані в табл. 2.

Розроблені методики апробовані на численних прикладах аналізу природних та питних вод західного регіону України, зокрема під час аналізу водопровідної води м. Львова на вміст хлороформу та важких металів [31].

Висока сорбційна ємність закарпатських цеолітів, здатність сорбувати як низькі, так і високі концентрації, наявність ефективних десорбентів дають

підставу також пропонувати ці сорбенти для очищення вод та технологічних розчинів харчової промисловості від токсичних іонів Cd(II), Pb(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), а також хлороформу і радіоактивного ізотопу Sr-90. Оскільки відомо, що Ag-клиноптилоліт має сильну антибактеріальну і антивірусну дію, то зразки закарпатського клиноптилоліту із сорбованим сріблом можуть бути використані як фільтри для одночасного очищення вод від токсичних речовин і патогенних мікроорганізмів.

Раніше [26, 27] нами запропоновано використання закарпатських цеолітів, як сорбентів, в очищенні відпрацьованих технологічних розчинів та стічних вод підприємств легкої промисловості, зокрема ткацьких та чинбарських виробництв від іонів Cr(III), Zn(II) та Pb(II).

5. Висновки

Висвітлені проблеми якості питної води і води як сировини у харчовій промисловості, зокрема технологічної води під час виробництва напоїв. З огляду на те, що вода стає стратегічною сирови-

Таблиця 2

Оптимальні умови концентрування металів та хлороформу на закарпатських цеолітах

Інгредієнт	Морденіт		Клиноптилоліт		Н-клиноптилоліт		На-клиноптилоліт	
	а, мг/г рН t, °C	Десорбент, % десорбції	а, мг/г рН t, °C	Десорбент, % десорбції	а, мг/г рН t, °C	Десорбент, % десорбції	а, мг/г рН t, °C	Десорбент, % десорбції
Cd	3,3 5,3 150	1 М NaCl, 93,8	1,25 5,6 140	14 об. HCl (1:2) + 1 об. HNO ₃ (конц.), 93; 2 М NaCl, 85	7,41 5,6 –	1 М KNO ₃ , 92		
Cu	1,02 6,5 150	HNO ₃ (1:2), 99,8	0,73 7,1 140	HNO ₃ (1:2), 100				
Cr	2,4 6,0 75	0,5 М Ba(NO ₃) ₂ , 95	3,5 6,0 70	0,5 М Ba(NO ₃) ₂ , 80				
Mn	0,75 4,4 120	HCl (1:3), 100	0,58 5,3–6,3 150	HCl (1:4), 100	1,4 4,4 –	HCl (1:4), 100		
Pb			10,7 6,25	HNO ₃ (1:4), 100	38,3 8,5 600	1 М KCl, 90	56,1 7,0 –	2,5 М HNO ₃ , 100 0,5 М NaCl, 0,5 М KCl, 95–100
Co			2,2 7,0 –	0,5 М RbNO ₃ (рН 4) 96 7 М HNO ₃ 92				
Ni			7,8 11,0 –	3,5 М HNO ₃ 95				
Ag			11,7 8,0 130	0,5 М KNO ₃ , 0,5 М NaNO ₃ , 3,5 М HNO ₃ , 100				
Sr			15,8 1,0 –	8,3 7,2 – 0,1 М NaNO ₃ 100 0,1 М KCl 85–90				
CHCl ₃			7,4 2,0–11,5 110	н-гексан, диетиловий етер, 97–99				

* Примітка: а- адсорбційна ємність, t – температура термічної обробки цеолітів

ною, зокрема швидкими темпами розвивається міжнародна торгівля питною водою, окреслені шляхи вирішення проблем гармонізації міжнародних та українських стандартів безпечності та якості питної води. В цьому плані надзвичайно актуальним є оснащення лабораторій, які згідно українського законодавства повинні здійснювати контроль природних та питних вод, сучасним аналітичним обладнанням. Детально розглянуті ті показники якості водопровідної, бутильованої та технологічної вод, які найчастіше перевищують допустимі норми. Серед цих показників є загальна жорсткість, хлорорганічні сполуки, важкі метали. Актуальною є проблема гігієнічної регламентації застосування полімерних матеріалів у водопостачанні. Полімерні матеріали можуть бути джерелом надходження в організм людини таких токсичних речовин, як ацетон, метанол, стирол, формальдегід, фенол та ін. Детально висвітлені проблеми, які виникають під час дезінфекції та консервації вод. Враховуючи специфіку харчових технологій, а також смакові характеристики продуктів, вимоги стосовно показників сировинної води є, зазвичай, жорсткішими супроти питної води. Проте, для води як сировини у харчовій промисловості немає єдиного уніфікованого нормативного документу. Проведений детальний огляд сучасних технологій поліпшення якості вод. Показана можливість застосування закарпатських цеолітів, як природних наноматеріалів, в системах водоочищення та під час аналізу вод. Встановлено, що природні закарпатські цеоліти мають ряд переваг у порівнянні з іншими сорбентами, які використовуються для очищення вод.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дзныс О. Водные мотивы Майдана / О. Дзныс // *Вода и водоочистные технологии*. – 2013. – № 4 (70). – С. 4-5.
2. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: энциклопедический справочник / Г.С. Фомин. – М.: Протектор, 2010. – 1008 с.
3. Гринзовський А. М. Історичний нарис гігієнічного нормування якості питної води / А. М. Гринзовський, М.М. Коршун // *Довкілля та здоров'я*. – 2001. – № 1(16). – С. 31-35.
4. Кобзарь В. В. Якість води. Історія і сьогодення нормування / В. В. Кобзарь, І. М. Лавренчук // *Вода і водоочисні технології*. – 2004. – № 4(12). – С. 63-66.
5. Сониясси Р. Анализ воды: Органические микропримеси. Практическое руководство (Пер. с англ. Под ред. Исидорова В.А.) / Р. Сониясси, П. Сандра, К. Шлетт. – СПб.: Теза, 2000. – 248 с.
6. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities. 1998. No. L 330/32, EN. P. 1-23.
7. Державні санітарні норми та правила „Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (ДСанПІН 2.2.4-171-10). МОЗ України. Наказ від 12.05.2010 р. № 400.
8. Левицька С. П. Сучасний вплив антропогенного навантаження на якісний стан поверхневих вод України / С. П. Левицька // *Мат. II Міжн. Водного форуму „Аква Україна-2004”*, 21–23 вересня 2004. – Київ. – 2004. – С. 56-57.
9. Бювети Києва. Якість артезіанської води за ред. Гончарука В. В. – К.: Геопринт, 2003. – 110 с.
10. Кліментьєв І. М. Епідемічне значення питної води / І. М. Кліментьєв // *Довкілля та здоров'я*. – 2009. – № 4(51). – С. 73-76.
11. Repo E. Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals / E. Repo, J. K. Warchol, A. Bhatnagar, A. Mudhoo, M. Sillanpää // *Water Research*. – 2013. – Vol. 47, N 14. – P. 4812-4833.
12. Сусь М. А. Активированные угли в водоподготовке / М. А. Сусь, Е. М. Светлейшая Н. В. Гуньковская // *Вода и водоочисные технологии*. – 2011. – № 5(59). – С. 16-20.
13. Мамченко А.В. Марганец в питьевой воде и методы его удаления / А. В. Мамченко, Н. Н. Кий, И. В. Якунова, Л. Г. Чернова, И. И. Дешко // *Вода і водоочисні технології*. – 2009. – № 6-7(36-37). – С. 13-23.
14. Тарасевич Ю. И. Поверхностные явления на дисперсных минералах / Ю. И. Тарасевич. – К.: Наукова думка, 2011. – 390 с.
15. Yusof A. M. Adsorption of some toxic elements from water samples on modified activated carbon, and red soil using neutron activation analysis / A. M. Yusof, M. M. Rahman, A.K. H. Wood // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2007. – Vol. 271. – P. 191-197.
16. Thabano J. R. E. Silica nanoparticle-templated methacrylic acid monoliths for in-line solid-phase extraction-capillary electrophoresis of basic analytes / J. R. E. Thabano, M. C. Breadmore, J. P. Hutchinson, C. Johns, P.R. Haddad // *J. Chromatogr. A*. – 2009. – Vol. 1216. – P. 4933-4940.
17. Leboda R. On the application of carbosilicon adsorbents to analysis of organic pollutants / R. Leboda, A. Gierak, P. Grochowicz // *Ochr. Srodow.* – 1987. – Vol. 2-3 (32-33). – P. 61-64.
18. Ayata S. Solid phase extractive preconcentration of silver from aqueous samples / S. Ayata, I. Kaynak, M. Merdivan // *Environ. Monit. Assess.* – 2009. – Vol. 153. – P. 333-338.
19. Трохименко А. Постадійне вилучення пінополіуретанами форм йоду, що співіснують у водних розчинах / А. Трохименко, О. Запорожець // *Вісн. Львів. Ун-ту. Сер. Хім.* – 2012. – Вип. 53. – С. 185-191.
20. Vasylechko V. O. Sorption of terbium on Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Grysouch, V.P. Zakordonskiy, I. O. Patsay, N.N. Len', O. A. Vyviurska // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – Vol. 167. – P. 155-161.
21. Vasylechko V. O. Adsorption of Mn(II) on Transcarpathian Mordenite / V. O. Vasylechko, G. V. Grysouch, I.I. Polyans'ka, Yu.B. Kuz'ma // *Polish J. Chem.* – 2008. – Vol. 82, № 1-2. – P. 443-451.
22. Vasylechko V. O. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Grysouch, Yu. B. Kuz'ma, V. P. Za-

- kordonskiy, L. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, M. B. Kalytotovs'ka // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – V. 60. – P. 183-196.
23. Vasylechko V.O. The use of transcarpathian zeolites for concentrating trace contaminants in water / V.O. Vasylechko, L.O. Lebedynets, G.V. Gryshchouk, Yu.B. Kuz'ma, L.O. Vasylechko, V.P. Zakordonskiy // *Book of Proceeding.– Stud. Surf. Sci. Catal., V.135 "Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21ST Century"*, Edited by A. Galarneau, F.Di Renzo, F. Fajula, J. Vadrine. – Amsterdam – London – New York – Oxford – Paris – Shannon – Tokyo.: Elsevier, 2001. – 8p. (CD version).
24. Vasylechko V. O. Badania nad przydatnością Zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G.V. Gryshchouk, R. Lebeda, J. Skubiszewska-Zięba // *Ochrona Srodowiska*. – 1998.– NR 3(70). – S. 27-30.
25. Василечко В. О. Спосіб люмінесцентного визначення тербію / В. О. Василечко, Г. В. Гришук, Я. М. Каличак, А. С. Волошиновський, В. В. Вістовський // Патент України на корисну модель № 74229. 25.10.2012. Бюл. № 20.
26. Скоробогатий Я. П. Екологічна безпека виробництва та експлуатації текстильних виробів / Я. П. Скоробогатий, В. О. Василечко, К. Д. Челова // *Вісник ЛДУ БЖД: Зб. наук. пр.* – 2008. – № 2. – С. 164-171.
27. Василечко В. О. Природні сорбенти в очищенні стічних вод легкої промисловості / В. О. Василечко, Я. П. Скоробогатий, Г. В. Гришук, В. А. Венгржановський // *Зб. тез. доп. Регіон. наук.-практ. конф. "Сучасні технології в легкій промисловості і сервісі"*, Хмельницький, 22–23 вересня 2010. – Хмельницький. – 2010. – С. 84-85.
28. Державні санітарні правила і норми „Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання” (ДСанПН 2.2.4.4-036-96). – МОЗ України. Наказ від 23.12.1996 р. № 383.
29. Визначення 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою: ДСТУ ISO 11885:2005 (ISO 11885:1996, ІДТ) – [Чинний від 2008-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 14 с.
30. Капранов С. В. Оценка месячных колебаний качества питьевой воды централизованного питьевого водоснабжения / С. В. Капранов, В. Ю. Решетняк, Г. Г. Кривуца, И. В. Смирнова // *Вода і водоочисні технології*. – 2010. – № 3-4 (45-46). – С. 10-16.
31. Василечко В. О. Оцінка якості вод Львова / В. О. Василечко, Л. О. Лебединець, Г. В. Гришук, Ю. Б. Кузьма, Я. П. Скоробогатий, Ю. В. Зінко, О. А. Нікішина // *Довкілля та здоров'я*. – 2003. – №2 (25). – С. 47-52.
32. Перепелиця О. П. Екохімія та ендоекологія елементів / О. П. Перепелиця. – К.: НУХТ, Екохім, 2004. – 736 с.
33. Єрем Т. В. Вплив стану об'єктів водопостачання населення Закарпатської області на формування стоматологічної паталогії / Т. В. Єрем, Х. В. Єрем // *Довкілля та здоров'я*. – 2014. – № 1(68). – С. 14-17.
34. Гончаренко В. И. О связи заболеваемости кариесом среди детей школьного возраста с содержанием фтора в питьевой воде города Краматорска / В. И. Гончаренко, Н. П. Жолудь, Галдеева И. А., З. И. Шахова // *Вода і водоочисні технології*. – 2009. – № 6-7(36-37). – С. 50-52.
35. Митченко Т.Е. Пить или не пить воду из крана? / Т. Е. Митченко, Н. В. Макарова, В. Г. Мальяренко // *Вода і водоочисні технології*. – 2010. – № 3-4(45-46). – С. 5-9.
36. Прокопов В. А. Влияние хлорированной питьевой воды на заболеваемость населения раком ободочной кишки (эпидемиологическое исследование) / В. А. Прокопов, С. В. Шушкова // *Довкілля та здоров'я*. – 2012. – № 3(62). – С. 46-51.
37. Бондаренко Ю. Г. Медико-екологічна оцінка води поверхневого джерела централізованого водопостачання м. Черкаси / Ю. Г. Бондаренко, І. В. Хоменко, Л. І. Білик, Н. В. Загоруйко // *Довкілля та здоров'я*. – 2010. – № 3(54). – С. 30-35.
38. Гуленко С. В. Гігієнічна оцінка канцерогенного ризику здоров'ю через споживання хлорованої питної води / С. В. Гуленко, В. О. Прокопов // *Довкілля та здоров'я*. – 2013. – № 2(65). – С. 50-54.
39. Герасимова В. Г. Сучасні проблеми гігієнічної регламентації застосування полімерних матеріалів у водопостачанні / В. Г. Герасимова // *Мат. II Міжн. водного форуму "Аква Україна-2003"*, Київ, 4–6 листопада 2003. – Київ, 2003. – С. 220-221.
40. Горваль А.К. Влияние физико-химических факторов на развитие микробиологических процессов в бутилированной воде / А. К. Горваль, Г. И. Корчак, Е. В. Сурмашева, Л. В. Михиенкова, Н. Ф. Фалендыш // *Мат. II Міжн. водного форуму "Аква Україна-2004"*, Київ, 21–23 вересня 2004. – Київ, 2004. – С. 260-262.
41. Council Directive 89/398/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to foodstuffs intended for particular nutritional uses (Директива ЄС 89/398/ЄЕС щодо зближення законодавства країн – членів, що застосовується до продуктів харчування, призначених для споживання в окремих випадках).
42. Сусь М.А. Вода для правильних напій / М. А. Сусь, З. В. Малецький // *Вода і водоочисні технології*. – 2011. – № 5(59). – С. 4-14.
43. Макарова Н. В. Какая вода в напитках / Н. В. Макарова // *Вода і водоочисні технології*. – 2010. – № 5-6 (47-48). – С. 44-45.
44. Стадницький Ю. І. Українські Карпати – привабливий регіон для розміщення горілчаних кластерів / Ю. І. Стадницький // *Тези доп. Міжнар. наук.-практ. конф. "Сталий розвиток Карпат: сучасний стан та стратегія дій"*, Львівська обл., смт. Славське, 9–10 листопада 2006. – Львів, 2006. – С. 172-175.