

О.О. ЛЮБАВІНА, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХПІ»;

В.Г. МИХАЙЛЕНКО, канд. техн. наук, вед. н. с., ІПМАШ, Харків;

О.М. ПІВЕНЬ, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХПІ»;

О.Ф. АКСЬОНОВА, канд. техн. наук, доцент, ХДУХТ, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАКТОРІВ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА СТІЙКІСТЬ НЕГАЗОВАНОЇ МІНЕРАЛЬНОЇ ВОДИ «БЕРЕЗІВСЬКА»

У статті приведені результати досліджень по вивченню факторів та методів попередньої обробки, які впливають на стабільність мінеральної негазованої води «Березівська». Для їх визначення і систематизування було досліджено значення показників: рН, загальної лужності, вільної лужності, концентрації діоксиду вуглецю та співвідношення між її формами. Також розраховано коефіцієнт стабільності води. Визначено вплив температури зберігання на стабільність мінеральної води.

Ключові слова: вода мінеральна негазована «Березівська», рН, загальна лужність, вільна лужність, концентрація діоксиду вуглецю, коефіцієнт стабільності води, зберігання мінеральної води.

Вступ. Підприємства по виробництву мінеральної води для розширення асортименту продукції та завантаження потужностей крім традиційної газованої мінеральної води випускають негазовану мінеральну воду, питну воду та воду для дітей. Кожен вид продукції потребує обов'язково ряду методів попередньої обробки для доведення води до встановлених нормативів [1]. Для успішної реалізації продукції та додержання термінів зберігання необхідно стабілізувати основні складові води та зберегти добрі органолептичні властивості. Особливо це питання актуальне у виробництві та реалізації негазованої мінеральної води.

Практично всі природні мінеральні води є нестабільними системами. Форми знаходження в них складових залежать в першу чергу від активної реакції рН, окисно-відновлювального потенціалу, умов зовнішнього середовища. Фактори підземного середовища, в яких формується склад мінеральної води, різко відмінні від умов при виході на поверхню землі. При видобуванні мінеральної води її хімічний та мікробіологічний склад піддається перетворенню, що негативно відбивається на якості води як готової продукції. Існує небезпека утворення осадів при транспортуванні мінеральних вод на значні відстані, зберіганні та накопиченні.

© О.О. Любавіна, В.Г. Михайленко, О.М. Півень, А.Ф. Аксьонова. 2014

Аналіз останніх досліджень та літератури. Відомо, що основним стабілізуючим компонентом мінеральної води є двоокис вуглецю та вуглекислотні буферні системи. Підземні води, як питні так і мінеральні, містять значні концентрації (60–300 мг/дм³) вільного та зв'язаного двоокису вуглецю. Його розчинність обумовлена не лише силами міжмолекулярної взаємодії, а й хімічною спорідненістю цього газу до води. Співвідношення окремих форм вугільної кислоти залежить від рН води (табл.1) [2].

Таблиця 1. Залежність форм карбонат-аніону від рН води

Форми вугільної кислоти, %	рН води		
	6	7	8
H ₂ CO ₃	71,08	22,22	2,76
HCO ₃ ⁻	25,92	77, 21	96,72
CO ₃ ²⁻	-	0,01	0,52

Активна реакція вуглекислих мінеральних вод характеризується обмеженою стабільністю при титруванні як кислотами, так і лугами. Це пояснюється тим, що вуглекислотні мінеральні води є слабкими буферними системами. Постійність рН води визначається в основному карбонатною буферною системою, у формуванні якої важливу роль відіграє двоокис вуглецю. Розчинний CO₂ виконує також важливу регулюючу функцію по відношенню до процесу утворення твердої фази у формі практично нерозчинних у воді карбонатів кальцію, магнію та інших катіонів, оскільки безпосередньо приймає участь у перетворенні нерозчинних карбонатів у розчинні гідрокарбонати.

В літературі достатньо повно представлена інформація з вивчення функції двоокису вуглецю щодо розчинності карбонату кальцію. Умовою стабільності хімічного складу вуглекислих вод є рівність концентрацій CO₂ вільного та у стані рівноваги. Однак експериментальними дослідженнями встановлено, що утворення твердої фази у вигляді карбонатів лужноземельних металів настає при концентрації вільної CO₂ меншій, ніж у стані рівноваги, розрахованої за формулою Вант-Гоффа [2].

Стабільність по відношенню до CaCO₃ пояснюється здатністю карбонату кальцію утворювати пересичені розчини в природних водах, а також впливом іонно-сольового складу води. Однією з причин утворення пересичених розчинів CaCO₃ є значна різниця складу розчину, що містить гідрокарбонат-іони, і твердої фази яка містить карбонат іони. Це у свою чергу спричиняє початкові етапи кристалізації. Іншу причину утво-

рення пересичених розчинів CaCO_3 пов'язують з комплексоутворенням Ca^{2+} з органічними сполуками, а також утворення іонних пар Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- іонів з іонами, що містяться у природних водах. Утворення іонних пар суттєво змінює ступінь насиченості природних вод карбонатом кальцію. Третю можливу причину пересичення вод карбонатом кальцію пов'язують із адсорбцією органічних речовин на поверхні кристалів CaCO_3 . Взаємодія CaCO_3 з органічними речовинами призводить до утворення орґано-карбонатних асоціатів у вигляді плівок або мономолекулярних шарів, що уповільнюють процеси подальшої кристалізації, осадження і розчинення CaCO_3 [3].

Мета досліджень, постановка проблеми. Мета нашої роботи - було встановити причини нестабільності негазованої мінеральної води «Березівська» та надати рекомендації для її стабілізації.

За своїм складом мінеральна вода «Березівська» є гідрокарбонатною натрієво-кальцієвою, магнієво-натрієво-кальцієвою слабо мінералізованою. Для води характерна нейтральна реакція рН 6,8–7,2 та температура при видобуванні 11,0...11,5 °С. Газонасиченість води невелика. У складі розчинених газів у невеликій кількості міститься діоксид вуглецю 70...80 мг/дм³, сірководень – 0,20 мг/дм³, кисень – 1,0 мг/дм³. При коливаннях мінерального складу води у межах 0,67...0,74 г/дм³ вміст гідрокарбонат-іонів становить 445...475 мг/дм³, іонів кальцію – 75...95 мг/дм³, натрію і калію – 47...90 мг/дм³, магнію – 19 ...25,5 мг/дм³. У концентраціях менш за 0,01 мг/дм³ визначено мідь, цинк, кадмій, миш'як, хром. Стронцій стабільний присутній у воді у кількості 0,1...0,5 мг/дм³, фтор – 0,4...1,0 мг/дм³, залізо загальне – 0,8...2,0 мг/дм³, метакремнійова кислота – 41,2...56,3 мг/дм³. Для цієї води характерна присутність у підвищених концентраціях деяких специфічних біологічно активних компонентів. Так, вміст органічних речовин ($C_{\text{орг. вал.}}$) становить 8,6 – 13,5 мг/дм³ при бальнеологічній нормі 5,0 мг/дм³, при цьому перманганатна окиснюваність достатньо низька – 0,5...0,8 мг/дм³.

Мінеральна вода «Березівська» містить значні концентрації розчинного двовалентного заліза, що спричиняє її помутніння у процесі розливу та зберігання негазованої води. З метою стабілізації негазованої мінеральної води на підприємстві проводиться попереднє окислення нестабільних сполук заліза киснем повітря. Для цього застосовується інтенсивна аерація шару води повітрям. Після такої обробки вилучається запах сірководню, випадають в осад нестабільні сполуки заліза. Для доокиснення розчинних сполук заліза проводиться фільтрування води крізь шар піро-

люзиту(MnO_2). У подальшому вода фільтрується для відокремлення осаду на пісочних фільтрах та картриджних фільтрах тонкої фільтрації (5;1 мкм). Після тонкої фільтрації вода є ідеально прозорою, без запахів та присмаків. Для поліпшення мікробіологічної стійкості, перед розливом у тару, вода проходить фінішну обробку Уф-променями.

Матеріали досліджень. Дослідження якості води проводили після кожної стадії обробки. У воді визначали: рН, загальну та вільну лужність, розраховували концентрацію CO_2 , визначали карбонатну стабільність води. У дослідженнях використовували загальноприйняті методи. Проби води відбирали на першій зміні протягом одного місяця. Результати досліджень представлені у таблиці 2.

Таблиця 2. Показники води після кожної стадії обробки

Точка відбору проби	Кислотність, мг-екв/дм ³	Концентрація CO_2 , мг/дм ³	Лужність загальна, мг-екв/дм ³	Концентрація HCO_3^- , мг/дм ³	рН	рН, після контакту з $CaCO_3$	Коефіцієнт стабільності, Кс
Свердловина	1,8	39,6	9,8	215,6	6,5	6,7	0,98
Накопичувач	1,35	29,7	9,6	211,2	7,6	7,8	0,97
Пісочної фільтр	1,1	24,2	9,0	198,0	7,5	7,7	0,98
Фільтр з піролюзитом	1,15	25,3	9,2	202,4	7,3	7,8	0,94
Фільтр 40 мкм	0,8	17,6	8,75	192,5	7,2	7,0	1,03
Фільтр 5 мкм	0,85	18,7	8,7	191,4	7,2	7,5	0,96
Фільтр 1 мкм	1,5	25,2	9,4	206,8	6,9	7,0	0,99
У/ф лампа	1,1	24,2	9,0	198,0	7,0	9,4	0,74
Готова продукція	1,1	8,2	9,0	198,0	9,3	9,5	0,99

Для перевірки стабільності води при зберіганні зразки води в закольованих пляшках встановлювали у світлову шафу та витримували там до утворення осаду або протягом семи діб (еквівалент піврічного зберігання на складі за температури 18...25 °С).

Результати досліджень. Аналізуючи одержані результати важко пояснити причини підвищення рН у готовій продукції після обробки її ультрафіолетовим опроміненням. Використовуючи рівняння вуглекислової рівноваги при відповідних значеннях рН (менше та більше 8,3): $HCO_3^- = OH^- + CO_2$, $HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$ можливо пояснити залежність

концентрації CO_2 і CO_3^{2-} від рН. Згідно з принципом Ле Шательє при збільшенні концентрації CO_2 при зростанні рН до 8,3 (тобто при збільшенні концентрації гідроксид-іонів) відбувається зсув рівноваги першого рівняння вліво. При зменшенні рН нижче 8,3 (тобто при збільшенні концентрації іонів H^+) відбувається зсув рівноваги другого рівняння вліво, що призводить до зменшення концентрації іонів CO_3^{2-} .

В процесі видобування і накопичення води, а також аерації води повітрям прогнозовано зменшується концентрація вільного CO_2 , що призводить до дестабілізації вуглекислотної рівноваги. Вилучення сірководню із води також послаблює буферність системи. Наступні стадії обробки, багаторазове фільтрування води, призводить до коливання концентрацій CO_2 , розчинного та вільного. Ультрафіолетове опромінення на наш погляд довершує руйнування стабілізаційних систем води. У процесі опромінення з присутнього у воді кисню утворюються невеликі кількості озону, а це спричиняє окислення органічних сполук. Таким чином окремі мікрочастинки CaCO_3^{2-} з часом залишаються без «захисних органічних оболонок», коагулюють і утворюють карбонатні осади.

Для підвищення стабільності мінеральної води досліджували вплив антиоксиданту – аскорбінової кислоти. Для цього у готову продукцію дозували розчин аскорбінової кислоти та відправляли зразки на зберігання. Метою даного експерименту було уповільнити окислювальні процеси органічних речовин, що мають захисні властивості мікрочастинки карбонату кальцію. Також вважали, що при зниженні рН не буде зменшуватись концентрація вільного двоокису вуглецю і це в свою чергу підвищить стабільність мінерального складу води «Березівська». Випробування показало, що додавання аскорбінової кислоти не має позитивного впливу на стійкість негазованої мінеральної води «Березівська».

Негазована мінеральна вода після її підготовки розливається у скляну та пластикову тару і до відправки у торговельну мережу зберігається у складському приміщенні заводу. Це приміщення практично немає опалення і температура продукції значно коливається в залежності від пори року. Для визначення оптимального інтервалу температур зберігання негазованої мінеральної води проводили дослідження по впливу температури на стійкість складу води. Негазовану воду розлили у скляні та пластикові пляшки зберігали при різних температурах до утворення осаду у пляшках, але не більше 6 місяців. У пляшках, що зберігались при підвищених температурах (25 – 38 °C) осади з'являлись в інтервалі

10 – 30 діб. Також спостерігалось утворення осадів при зберіганні продукції нижче 5 °С. Крім того було відмічено, що частіше осадки при зберіганні утворюються у скляних пляшках ніж полімерних.

Висновки: На основі проведених досліджень підприємству «Березівські мінеральні води» запропоновано зберігати продукцію в температурному режимі 5 – 25°С.

Перспективи подальшого розвитку даного напрямку.

У подальшому доцільно буде продовжити дослідження по впливу ультрафіолетового опромінювання на стабільність негазованої мінеральної води та запропонувати методи її стабілізації.

Список літератури: 1. *Хорошева Е.В.* Влияние технологических процессов на стабильность микрокомпонентного состава минеральных вод / *Е.В. Хорошева, И.В. Абрашина, И.Ю. Михайлова, Г.А. Ремнева, Е.М. Севостьянова* // Пиво и напитки, 2013. – № 4. 2. *Беленький С.М.* Минеральные воды. / *С.М. Беленький, Г.П. Лаврешкина, Т.М. Дульнева* – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 144 с. 3. *Рижинашвили А.Л.* Показатели содержания органических веществ и компоненты карбонатной системы в природных водах в условиях интенсивного антропогенного воздействия / *А.Л. Рижинашвили* // Вестник Санкт-Петербургского университета. – СПб, 2008. – Сер.4. – Вып. 4. – с. 90–100.

Надійшла до редакції 08.04.14

УДК 663.646

Дослідження факторів, що впливають на стійкість негазованої мінеральної води «Березівська» / Любавіна О.О., Михайленко В.Г., Півень О.М., Аксьонова О.Ф. // Вісник НТУ «ХП». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХП», 2014 – № 16 (1059). – С. 134 – 139. – Бібліогр.: 3 назв.

В статті приведені результати досліджень по вивченню факторів і методів попередньої обробки, які впливають на стабільність мінеральної негазованої води «Березівська». Для їх визначення і систематизації були досліджені значення показників: рН, загальної щелочності, вільної щелочності, концентрації діоксида вуглецю і співвідношення між її формами. Також розраховано коефіцієнт стабільності води. Визначено вплив температури зберігання на стабільність мінеральної води.

Ключевые слова: вода мінеральна негазована «Березівська», рН, загальна щелочність, вільна щелочність, концентрація діоксида вуглецю, коефіцієнт стабільності води, зберігання мінеральної води.

In the article results of researches on studying factors and methods of preliminary processing which influence stability mineral noncarbonated water «Березівська» are resulted. For their definition and systematization values of parameters have been investigated: pH, the general alkalinity, free alkalinity, concentration dioxide carbon and a parity between its forms. Also the factor of stability of water is calculated. Influence of temperature of storage on stability of mineral water is certain.

Keywords: water mineral not aerated «Березівська», pH, the general alkalinity, free alkalinity, concentration dioxide carbon, factor of stability of water, storage of mineral water.