

充氮技术对天然矿泉水品质的影响

Effect of nitrogen filling on quality of mineral water

吴木生¹ 周欣欣² 李爱梅¹ 晏日安² 姜新慧¹

WU Mu-sheng¹ ZHOU Xin-xin² LI Ai-mei¹ YAN Rian² JIANG Xin-hui¹

(1. 广东鼎湖山泉有限公司, 广东 肇庆 526070; 2. 暨南大学食品科学与工程系, 广东 广州 510632)

(1. Company of Guangdong Dinghu Spring, Zhaoqing, Guangdong 526070, China;

2. Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China)

摘要:为了探究在矿泉水瓶轻量化包装过程中,充氮是否会影响矿泉水的品质,将 3 种天然矿泉水置于密闭的高压反应釜中,由氮气钢瓶向高压反应釜中充入氮气,控制氮气压强和承压时间,得到在不同氮气压强和承压时间下的待测水样。检测添加氮气前后水样感官指标、pH 值、偏硅酸、碳酸盐和碳酸氢盐、溶解性总固体、钾、钠、钙、镁、锶、水分子团簇的变化情况。结果表明:氮气添加到天然矿泉水中对矿物质成分、分子团簇结构等没有影响,可为天然矿泉水轻量化包装提供参考数据。

关键词: 氮气; 矿泉水; 矿物质; 团簇

Abstract: In order to explore the effect of nitrogen filling on quality of mineral water, three kinds of mineral original water were put in airtight high pressure reaction reactor, with nitrogen filled by nitrogen cylinder. The samples under the different nitrogen pressure and pressure time were gotten by controlling the nitrogen pressure and pressure time. A series of factors were detected in the conditions, including chromaticity color, smell and taste, visible, pH, metasilicic acid, carbonates and bicarbonates, total dissolved Solids, Potassium, Sodium, Calcium, Magnesium, Strontium, water clusters. The results showed that there was no effect in mineral substance and water clusters, which provided reference data to light-weight package of natural mineral water.

Keywords: nitrogen; natural mineral water; mineral substance; cluster

天然矿泉水中富含矿物质和微量元素,长期饮用可预防心脏病、高血压、糖尿病、冠心病、心血管疾病、癌症等疾病的发生^[1,2]。例如,天然矿泉水中的偏硅酸,可软化血管,保持

血管壁的弹性和强度,缓解动脉硬化,降低心脏病的发病率,同时能够加快骨骼的钙化,促进骨骼的生长发育^[3];天然矿泉水中的锶是组成人体骨骼和牙齿的重要元素,参与钙的代谢,对骨骼和牙齿起到加固作用,能有效预防龋齿和骨质疏松症,还能增强机体的兴奋性和预防心血管疾病^[4-6]。液态水分子通过氢键缔合成团簇结构,水分子团簇结构是决定黏度、沸点、熔点、表面张力的主要因素,水的团簇结构也会影响水的功能,¹⁷O 谱线宽度可以用来表征水样的水分子团簇大小,在同一温度下,谱线宽度越小,水分子团簇越小,水质就越好^[7]。

充氮包装是一种新兴的包装技术^[8],已广泛用于油脂食品^[9-11]、军用光电器材^[12]、档案保藏等领域^[13]。饮料瓶等容器中充入液氮可杜绝外界空气、水分、细菌进入包装容器,延长保质期,同时还能产生内外压强差,使包装容器外表挺、质感良好、降低包装成本。在包装饮用水行业,市场上可见充氮轻量化的饮用纯净水(冰露饮用纯净水)和矿物质水(康师傅优悦矿物质水),未见其应用于天然矿泉水中。本研究拟探究充氮技术对天然矿泉水的感官指标、矿物质、理化指标及水分子团簇结构的影响,为液氮在天然矿泉水轻量化包装中的应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

天然矿泉水:3 个不同的水源标记为 1,2,3 号,广东鼎湖山泉有限公司;

循环水式真空泵:SHD-D(Ⅲ)型,英峪予华仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9070A 型,一恒科学技术上海有限公司;

恒温水浴锅:B-260 型,亚荣生化仪器上海有限公司;

电子天平:EL104 型,梅特勒—托利多上海有限公司;

作者简介: 吴木生(1957—),男,广东鼎湖山泉有限公司高级工程师,硕士。E-mail:dhsq@163.com

通讯作者: 张丽

收稿日期: 2015—05—20

真空干燥箱:DZF-6030A 型,一恒科学技术上海有限公司;

精密 pH 计:PHS-3C 型,雷磁仪器上海有限公司;

ICP 光谱仪:Optima-2000DV 型,PerkinElmer 上海公司;

核磁共振波谱仪:AVANCEⅢ(500 MHz)型,布鲁克瑞士公司。

1.2 试验方法

取一定体积 3 种(1,2,3 号)水样,置于密闭的高压反应釜中,向高压反应釜中充入氮气,产生氮气压强,根据产品的包装材料特点及保质期要求取 3 个压强试验点:0.4、0.8、1.2 MPa,每种水样在每个压强点均分别承压 1,10,25 d,反应温度为室温,采用控制变量法控制氮气压强和承压时间,得到在不同氮气压强和承压时间下的 1,2,3 号待测水样。检测充氮前后,水样的感官指标(色度、浑浊度、臭和味、可见物)、pH 值、偏硅酸、碳酸盐和碳酸氢盐、溶解性总固体、钾、钠、钙、镁、锶、水分子团簇结构等指标的变化情况。

1.3 检测方法

- 1.3.1 色度、臭和味、肉眼可见物、pH 值、碳酸盐和碳酸氢盐、溶解性总固体 按 GB/T 8538—2008《饮用天然矿泉水检验方法》相应的方法检测。
- 1.3.2 偏硅酸 采用 GB/T 8538—2008《饮用天然矿泉水检验方法》硅钼黄法比色法测定。
- 1.3.3 钙、钾、镁、钠、锶 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定。光谱仪工作条件:雾化器气流量 0.8 L/min,等离子体气流量 15 L/min,辅助气流量 0.2 L/min,射频功率 1 100 W。
- 1.3.4 水分子团簇 采用核磁共振仪测定。水样经处理过滤除杂后,注入核磁管,用封闭于毛细管中的重水做内标,锁定磁场。核磁共振仪工作温度 25 ℃,扫描次数 1 000 次,磁场强度 67.810 MHz。

2 结果与讨论

2.1 充氮对感官指标的影响

- 2.1.1 色度变化 检测不同氮气压强和承压时间下,3 种水样色度的变化,结果表明:3 种水样在充氮处理前后色度均低于 5 度,色度未发生明显变化。说明充氮处理对天然矿泉水的色度没有影响。
- 2.1.2 臭和味的变化 检测不同氮气压强和承压时间下,3 种水样臭和味的变化,结果表明:氮处理前后水样均没有异臭和异味,臭和味未发生明显变化。说明充氮处理对天然矿泉水的臭和味没有明显影响。
- 2.1.3 肉眼可见物的变化 检测不同氮气压强和承压时间下,3 种水样肉眼可见物的变化,结果表明:3 种水样在充氮处理前后均未发现明显的可见物。说明充氮处理对天然矿泉水中肉眼可见物指标无影响。

2.2 充氮对 pH 值的影响

不同氮气压强和承压时间下,3 种水样 pH 值的变化见表 1。

由表 1 可知,3 种水样 pH 值不随氮气压强和承压时间的变化而变化。说明天然矿泉水中充氮对其 pH 值没有影响。

2.3 充氮对矿物质成分的影响

- 2.3.1 对碳酸盐(以 CO_3^{2-} 计)和碳酸氢盐(以 HCO_3^- 计)的影响 不同氮气压强和承压时间下,3 种水样 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度的变化见表 2。
- 由表 2 可知,不同氮气压强和承压时间下,3 种水样品中 CO_3^{2-} 浓度始终为 0 mol/L;3 种水样品 HCO_3^- 变化范围都未超过 5%,变化不明显。因此,天然矿泉水中充氮对其碳酸盐和碳酸氢盐的含量没有影响。
- 2.3.2 对溶解性总固体的影响 不同氮气压强和承压时间下,3 种水样溶解性总固体的变化见表 3。

表 1 氮气压力和反应时间对 pH 值的影响

Table 1 pH under different pressure and time of N₂

1 号样			2 号样			3 号样		
承压时间/d	压强/MPa	pH 值	承压时间/d	压强/MPa	pH 值	承压时间/d	压强/MPa	pH 值
0	0.0	8.05	0	0.0	8.05	0	0.0	8.11
	0.4	8.04		0.4	8.05		0.4	8.04
	0.8	8.06		0.8	8.04		0.8	8.08
	1.2	8.07		1.2	8.06		1.2	8.09
	0.4	7.94		0.4	7.94		0.4	8.09
10	0.8	7.95	10	0.8	7.95	10	0.8	8.01
	1.2	7.98		1.2	7.98		1.2	8.06
	0.4	8.03		0.4	8.02		0.4	8.02
25	0.8	8.01	25	0.8	8.03	25	0.8	8.04
	1.2	8.02		1.2	8.01		1.2	8.07

表 2 氮气压力和反应时间对碳酸氢盐含量的影响[†]
Table 2 HCO₃⁻ under different pressure and time of N₂

1 号样			2 号样			3 号样		
承压时间/d	压强/MPa	HCO ₃ ⁻ / (mol · L ⁻¹)	承压时间/d	压强/MPa	HCO ₃ ⁻ / (mol · L ⁻¹)	承压时间/d	压强/MPa	HCO ₃ ⁻ / (mol · L ⁻¹)
0	0.0	152.528	0	0.0	144.490	0	0.0	143.735
1	0.4	149.849	1	0.4	142.002	1	0.4	142.959
	0.8	150.423		0.8	146.787		0.8	139.261
	1.2	148.892		1.2	145.830		1.2	139.897
10	0.4	151.763	10	0.4	146.783	10	0.4	139.132
	0.8	152.145		0.8	142.194		0.8	139.897
	1.2	150.998		1.2	146.595		1.2	141.811
25	0.4	151.867	25	0.4	146.432	25	0.4	139.218
	0.8	152.258		0.8	146.389		0.8	139.897
	1.2	151.976		1.2	145.996		1.2	140.070

† 不同氮气压强和承压时间下,3 种水样中 CO₃²⁻ 浓度始终为 0 mol/L。

表 3 氮气压力和承压时间对溶解性总固体的影响
Table 3 Total dissolved solids under different pressure and time of N₂

1 号样			2 号样			3 号样		
承压时间/d	压强/MPa	溶解性总固体/ (mol · L ⁻¹)	承压时间/d	压强/MPa	溶解性总固体/ (mol · L ⁻¹)	承压时间/d	压强/MPa	溶解性总固体/ (mol · L ⁻¹)
0	0.0	362.974	0	0.0	248.912	0	0.0	349.510
1	0.4	358.782	1	0.4	247.001	1	0.4	346.813
	0.8	360.211		0.8	250.060		0.8	349.797
	1.2	357.779		1.2	247.915		1.2	348.282
10	0.4	359.548	10	0.4	251.727	10	0.4	349.566
	0.8	358.239		0.8	251.097		0.8	346.615
	1.2	362.165		1.2	249.964		1.2	345.906
25	0.4	361.639	25	0.4	250.087	25	0.4	346.942
	0.8	361.784		0.8	251.126		0.8	347.615
	1.2	362.211		1.2	249.836		1.2	348.702

由表 3 可知,随着氮气压力和承压时间的增大,3 种水样的溶解性总固体含量变化不大。故天然矿泉水中充氮对溶解性总固体含量没有影响。

2.3.3 对偏硅酸的影响 偏硅酸标准曲线图见图 1。不同氮气压强和承压时间下,3 种水样中偏硅酸的变化见表 4。

由表 4 可知:不同氮气压强和承压时间下,3 种水样偏硅酸含量值变化不超过 5%,试验存在检测误差,可基本判定天然矿泉水中充氮,对偏硅酸含量几乎无影响。

2.3.4 对金属离子的影响 不同氮气压强和承压时间下,3 种水样中金属离子的变化见表 5。

由表 5 可知,不同氮气压强和承压时间下,3 种水样中的

主要金属离子含量基本保持不变。说明充氮对天然矿泉水中金属离子含量几乎无影响。

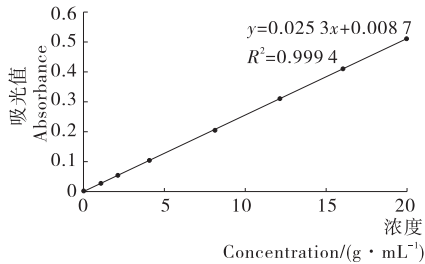


图 1 偏硅酸标准曲线图

Figure 1 Standard curve of metasilicic acid

表 4 氮气压力和承压时间对偏硅酸的影响

Table 4 Metasilicic acid under different pressure and time of N₂

1 号样			2 号样			3 号样		
承压时间/d	压强/MPa	偏硅酸/ (mol · L ⁻¹)	承压时间/d	压强/MPa	偏硅酸/ (mol · L ⁻¹)	承压时间/d	压强/MPa	偏硅酸/ (mol · L ⁻¹)
0	0.0	35.016	0	0.0	30.741	0	0.0	28.487
	0.4	34.265		0.4	31.170		0.4	28.707
	0.8	35.161		0.8	30.452		0.8	28.136
	1.2	34.785		1.2	31.665		1.2	28.227
1	0.4	34.438	1	0.4	31.578	1	0.4	28.776
	0.8	34.821		0.8	31.087		0.8	28.921
	1.2	36.345		1.2	31.203		1.2	28.458
	0.4	36.952		0.4	31.273		0.4	28.805
10	0.8	36.454	10	0.8	30.943	10	0.8	28.372
	1.2	37.096		1.2	30.221		1.2	28.603
	0.4							
	0.8							
25	0.8		25	0.8		25	0.8	
	1.2			1.2			1.2	

表 5 氮气压力和承压时间对金属离子的影响

Table 5 Metal ions of mineral water under different pressure and time of N₂

样品	承压时间/d	压强/MPa	钾/(mg · L ⁻¹)	钠/(mg · L ⁻¹)	钙/(mg · L ⁻¹)	镁/(mg · L ⁻¹)	镉/(mg · L ⁻¹)
1 号	0	0.0	2.513	10.50	68.07	10.69	2.422
		0.4	2.607	10.21	66.93	10.56	2.507
		0.8	2.578	10.62	69.19	10.72	2.367
		1.2	2.545	10.75	68.19	10.58	2.489
	10	0.4	2.555	10.74	67.88	10.52	2.469
		0.8	2.617	10.68	69.15	10.79	2.442
		1.2	2.582	10.33	68.32	10.75	2.401
		0.4	2.540	10.67	68.71	10.76	2.454
	25	0.8	2.542	10.85	67.29	10.70	2.377
		1.2	2.581	10.39	67.89	10.67	2.368
	2	0.0	2.749	2.996	50.30	5.965	0.673
		0.4	2.756	2.944	50.45	5.973	0.696
		0.8	2.741	2.921	50.12	5.952	0.633
		1.2	2.761	3.015	50.32	5.983	0.698
2 号	10	0.4	2.717	3.096	50.17	5.925	0.703
		0.8	2.762	2.964	50.53	5.981	0.689
		1.2	2.744	2.928	50.38	5.964	0.676
		0.4	2.754	3.029	50.59	5.977	0.652
	25	0.8	2.755	2.958	50.33	5.969	0.691
		1.2	2.725	2.939	50.12	5.952	0.624
	3	0.0	0.874	28.88	52.76	1.030	0.676
		0.4	0.838	28.97	52.52	1.212	0.693
		0.8	0.852	28.47	52.22	1.038	0.713
		1.2	0.831	28.26	52.82	1.105	0.657
	10	0.4	0.823	29.33	52.17	1.078	0.631
		0.8	0.828	29.51	52.46	1.045	0.652
		1.2	0.862	29.23	52.06	1.010	0.658
		0.4	0.792	28.90	52.60	1.037	0.654
	25	0.8	0.829	28.91	52.54	1.094	0.630
		1.2	0.906	29.18	52.97	1.117	0.621

2.4 对水分子团簇的影响

不同氮气压强和承压时间下,3 种水样水分子团簇的变化见表 6。

由表 6 可知,不同氮气压强和承压时间下,3 种水样的¹⁷O-NMR 谱半峰宽度的大小变化不明显。说明充氮技术对水分子团簇结构影响不明显,充氮技术不会影响水的黏度、沸点、熔点、表面张力及功能性。

3 结论

(1) 天然矿泉水中充氮,其感官指标(色度、臭和味、可

见物)、pH 值、碳酸盐和碳酸氢盐、溶解性总固体、偏硅酸、金属离子(钾、钠、钙、镁、锶)、水分子团簇结构均不随氮气压强及承压时间的变化而变化。

(2) 天然矿泉水中充氮,不会引起天然矿泉水理化性质的变化。以充氮为技术要点的轻量化包装技术可以应用到天然矿泉水的生产中。

(3) 本研究以在高压反应釜中加入氮气的形式研究对天然矿泉水影响,下一步将对实际生产中液氮添加技术的应用进行进一步的研究。

表 6 氮气压力和承压时间对¹⁷O-NMR 核磁共振半峰宽的影响
Table 6 Peak half width of ¹⁷O-NMR under different pressure and time of N₂

1 号样			2 号样			3 号样		
承压时间/d	压强/MPa	半峰宽/Hz	承压时间/d	压强/MPa	半峰宽/Hz	承压时间/d	压强/MPa	半峰宽/Hz
0	0.0	83.54	0	0.0	74.26	0	0.0	70.54
	0.4	80.13		0.4	74.18		0.4	69.14
1	0.8	81.77	1	0.8	73.31	1	0.8	75.32
	1.2	80.30		1.2	73.23		1.2	76.16
10	0.4	81.67	10	0.4	74.47	10	0.4	73.87
	0.8	82.07		0.8	73.07		0.8	70.53
	1.2	82.27		1.2	75.84		1.2	70.12
	0.4	80.33		0.4	73.88		0.4	71.47
25	0.8	81.69	25	0.8	73.05	25	0.8	74.17
	1.2	81.21		1.2	75.02		1.2	73.13

参考文献

1 邢建华. 我国饮用矿泉水现状众发展动向[J]. 软饮料工业,1996(1):8~10.

2 王娟,韩薇. 天然矿泉水中微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2001,18(2): 77~78.

3 葛文彬,徐志文,蒋俊,等. 饮用天然矿泉水的保健作用[J]. 四川地质学报,2008, 28(2): 166~168.

4 李相镛,鞠翠香,罗红. 饮用天然矿泉水中微量元素对人体的保健作用[J]. 微量元素与健康研究,1997,14(1):49~50.

5 季坚,曹毅,薛德彬. 饮用天然矿泉水对高血压病人血压的影响和分析[J]. 微量元素与健康研究,2001,18(2):21~22.

6 安可士. 我国饮用天然矿泉水开发现状及主要问题[J]. 华北地质矿产杂志, 1994,9(4):341~346.

7 李睿华,蒋展鹏,师绍琪,等. ¹⁷O-核磁共振研究给水中常见离子对水缔合的影响[J]. 环境科学,2002,23(3):44~48.

8 梁志杰,谢凤宽,杜建华,等. 长效封存快速启封制充氮包装一体化技术研究[J]. 物流技术,2010(10):120~122.

9 叶树良. 充氮包装处理对猪肉脯货架期的影响[J]. 肉类工业, 2013(9):13~15.

10 孙志威,周巾英,冯健雄,等. 真空充氮包装对烘烤花生贮藏品质的影响研究[J]. 粮油食品科技,2013,21(4):45~48.

11 祝水兰,刘光宪,周巾英,等. 包装方式对花生仁气体密闭贮藏过程中脂肪的影响[J]. 食品与机械,2015,31(2):174~177.

12 谢凤宽,梁志杰,杜建华,等. 充氮包装技术在军用光电器材中的应用[J]. 包装工程,2010,31(13):63~69.

13 孙洪鲁,张美芳. 真空充氮密封包装对增强档案耐久性的研究[J]. 中国档案, 2012(10):63~65.