

10. Middleton, E. The effect of plant flavonoides on mammalian cells: Implications for inflammation, heart disease and cancer [Text] / E. Middleton, C. Kandaswami, T. Theoharicles // Pharmacol. Rev. – 2000. – V. 52, № 4. – P. 673-751.
11. Гириш, К. С. Ингибирование гиалуронидазы яда индийской кобры биоактивными компонентами и полисахаридами растений [Текст] / К.С. Гириш, К. Кемпараджу // Биохимия. – 2005. – Т. 70, вып. 8. – С. 1145–1150.
12. Огай, Ю.А. Биологически активные свойства полифенолов винограда и вина [Текст] / Ю.А. Огай, В.А. Загоруйко, И.В. Богодельников [и др.] // Виноградарство и виноделие. – 2000. – № 4. – С. 25-26.
13. D'Archivio, M. Polyphenols, dietary sources and bioavailability [Text] / M. D'Archivio, C. Fikesi, R. Di Benedetto [et al.] // Ann. Ist. Super sanità. – 2007. – V. 43, № 4. – P. 348-361.
14. Вороніна, Л.М. Порівняльний аналіз біологічної активності субстанцій, отриманих з насіння винограду різних сортів [Текст] / Л.М. Вороніна, А.Л. Загайко, Г.Б. Кравченко [та ін.] // Мед. хімія. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 67-70.
15. Левицкий, А.П. Мука из виноградных листьев – источник витамина Р в комбикормах [Текст] / А.П. Левицкий, В.Т. Гулавский, И.В. Ходаков [и др.] // Зерновые продукты і комбикорми. – 2011. – № 1. – С. 30-33.

Список литературы в редакции журнала.

УДК 543.3:553.7

**НКІПЕЛОВА О.М., канд. хім. наук, КОЄВА Х.О., мол. наук. співр.,
СОЛОДОВА Л.Б., наук. співр., КОЄВА О.М., мол. наук. співр.**

Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології
Міністерства охорони здоров'я України», м. Одеса

ВИВЧЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ТА СПОРІДНЕНОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД ЗБРУЧАНСЬКОГО РОДОВИЩА

Досліджено хімічний склад мінеральних вод з підвищеним вмістом органічних речовин свердловин № 3 та № 1650 Збручанського родовища, проведено їх моніторинг. Отримані дані свідчать про те, що досліджені мінеральні води мають подібний стабільний хімічний склад (гідрокарбонатні різного катіонного складу), мінералізацію і вміст органічних речовин, що доведено методами тестової статистики, а саме, за допомогою двостороннього розширеного t-теста Стюдента. За санітарно-хімічними показниками, нормованими компонентами та сполуками води свердловин № 3 та 1650 відповідають вимогам ДСТУ 878-93 Води мінеральні фасовані. Технічні умови.

Ключові слова: Збручанське родовище, Хмельницька область, мінеральні води, стабільність та спорідненість хімічного складу.

Chemical composition of mineral waters with high concentration of organic substances, wells # 3 and 1650 of Zbruchansk deposit, was researched and the wells have been monitored. As a result of the research it turned out that these mineral waters have a similar stable chemical composition (hydrocarbonate of different cationic composition), percentage of salt and organic substance. This has been proven by the methods of test statistics, in particular, by bilateral enhanced Student's t-test. The wells # 3 and 1650 meet the requirements of GOST 878-93 Packed mineral waters. Technical specifications on sanitary-chemical criteria, standardized components and chemical mixture of waters.

Keywords: Zbruchansk deposit, Khmel'nitsk oblast, mineral waters, stable chemical composition.

Мінеральні води (МВ) – природні підземні води, що характеризуються певним та стабільним фізико-хімічним складом, вмістом біологічно активних компонентів та сполук відповідно до кондицій, установлених для кожного об'єкта (родовища), які використовуються без додаткової обробки, яка може вплинути на хімічний склад та мікробіологічні властивості [1]. Вивчення та стандартизація МВ обов'язково вимагає контролю макрокомпонентного складу води, вмісту санітарно-хімічних показників, специфічних біологічно активних компонентів та сполук, газового складу та органолептичних показників. Наряду з розчиненими мінеральними солями, в природній воді завжди присутні органічні речовини. Утворені у водному об'єкті і ті, що надходять до нього ззовні, органічні речовини дуже різні за своєю хімічною природою і властивостями і суттєво впливають на якість води та її придатність для тих чи інших потреб. Загальний органічний вуглець є найбільш надійним показником сумарного вмісту органічних речовин у природних водах, на нього припадає в середньому близько 50 % маси органічних речовин. Склад і вміст органічних речовин в природних водах залежить від умов їх формування та визначається сукупністю багатьох різних за своєю природою і швидкістю процесів: продуктів розкладу та прижиттєвих виділень гідробіонтів; надходження з атмосферними опадами, з поверхневим стоком в результаті взаємодії атмосферних вод з ґрунтами і рослинним покривом на поверхні водозбору; надходження з інших водних об'єктів, з боліт, торфовищ; надходження з го-

сподарсько-побутовими і промисловими стічними водами [2]. МВ з підвищеним вмістом органічних речовин (> 5 мг/дм³) з успіхом використовують в медичній практиці [3]. Тому визначення вмісту органічних речовин є обов'язковою складовою досліджень МВ.

Мета роботи – визначити і вивчити хімічний склад мінеральних вод з підвищеним вмістом органічних речовин; виконати моніторинг стабільності та спорідненості хімічного складу досліджуваних вод.

Об'єкти досліджень – МВ свердловин (свр.) № 3 та № 1650 Збручанського родовища (Хмельницька обл.). Для визначення загального органічного вуглецю в природних водах використовують ряд аналітичних методів [4-5]. Найбільш поширені способи – окислення біхроматом або персульфатом калію. Ці методи потребують значних витрат часу, реактивів, не дають гарантії 100 %-ного окислення органічних сполук і, тим більше, уявлення про їх склад в об'єкті аналізу. Нами було обрано метод високотемпературного каталітичного окислення проби в присутності кисневмісного газу з подальшим визначенням загального (ТС) та неорганічного вуглецю (ІС) на аналізаторі загального органічного вуглецю TOC-V CNS [6].

Визначення макро- і мікрокомпонентного складу, санітарно-хімічних, біологічно активних компонентів та сполук проведено за [7-16]. В результаті проведених досліджень було отримано наступні результати.

Води свр. № 3 та 1650 – прозорі, з слабким запахом сірководню, безбарвні, прісні на смак. Для вод характерна слабколужна реакція 7,3–7,5 од. рН. За температурою води холодні: Т = 10,0 °С. Підземні води, які виводяться свердловинами № 3 та № 1650 – води з підвищеним вмістом органічних речовин, гідрокарбонатні кальцієво-магнієво-натрієві, магнієво-натрієві (різного катіонного складу) слабкої мінералізації, слабколужні, холодні. Хімічний склад вод відповідає наступній формулі:

С орг. М_{0,76-0,82} HCO₃ 64-82 Cl 15-19 SO₄ 2-16
рН 7,3-7,5 од. рН
0,011 – 0,014 (Na+K) 42-59 Mg 22-36 Ca 15-26 Т
10,0 °С

При зміні загальної мінералізації в межах 0,76–0,82 г/дм³ вміст гідрокарбонат-іонів становив 414,8–507,3 мг/дм³, хлорид-іонів — 54,9–78,1 мг/дм³, сульфат-іонів — 10,6–85,0 мг/дм³, іонів натрію і калію — 98,6–151,0 мг/дм³, іонів кальцію — 34,3–54,0 мг/дм³, іонів магнію — 29,2–49,0 мг/дм³ (табл. 1).

Таблиця 1

Макрокомпонентний склад вод свр. № 3 і № 1650 Збручанського родовища

№ свр.	Дата відбору	Компоненти, мг/дм ³						рН, од. рН	С орг., мг/дм ³	Формула хімічного складу	
		Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻				HCO ₃ ⁻
3	21.05.2002	129,7	46,0	36,5	60,3	78,6	не виявл.	463,6	7,3	12,4	M _{0,81} HCO ₃ 69 Cl 16 SO ₄ 15 (Na+K) 52 Mg 27 Ca 21
3	23.01.2003	127,8	48,0	34,0	56,7	75,1	не виявл.	463,6	7,3	11,4	M _{0,81} HCO ₃ 71 Cl 15 SO ₄ 14 (Na+K) 52 Mg 26 Ca 22
3	02.02.2004	108,7	44,0	40,1	54,9	63,8	не виявл.	448,4	7,5	10,8	M _{0,76} HCO ₃ 72 Cl 15 SO ₄ 13 (Na+K) 46 Mg 32 Ca 21
3	28.02.2005	98,6	52,0	39,3	56,2	65,2	не виявл.	438,01	7,4	12,2	M _{0,76} HCO ₃ 82 Cl 16 SO ₄ 2 (Na+K) 42 Mg 32 Ca 26
3	11.11.2005	119,1	44,0	38,9	58,6	68,5	не виявл.	457,5	7,5	13,5	M _{0,81} HCO ₃ 69 Cl 16 SO ₄ 15 (Na+K) 52 Mg 27 Ca 21
1650	21.05.2002	139,3	46,0	32,2	72,7	84,5	не виявл.	439,2	—	11,9	M _{0,81} HCO ₃ 65 Cl 19 SO ₄ 16 (Na+K) 55 Mg 24 Ca 21
1650	23.01.2003	139,5	46,0	31,6	70,9	85,0	не виявл.	439,2	7,3	12,2	M _{0,81} HCO ₃ 66 Cl 18 SO ₄ 16 (Na+K) 55 Mg 24 Ca 21
1650	02.02.2004	124,2	44,0	35,3	60,3	77,1	12,0 3,81	414,8	7,5	12,6	M _{0,77} (HCO ₃ +CO ₃) 69 Cl 16 SO ₄ 15 (Na+K) 51 Mg 28 Ca 21
1650	11.11.2005	151,0	44,0	29,2	72,7	80,9	не виявл.	451,4	7,3	14,3	M _{0,82} HCO ₃ 67 Cl 18 SO ₄ 15 (Na+K) 59 Mg 22 Ca 19
1650	19.05.2011	114,0	54,0	36,5	78,1	79,8	не виявл.	414,8	7,5	11,4	M _{0,77} HCO ₃ 64 Cl 21 SO ₄ 15 (Na+K) 47 Mg 28 Ca 25

Таблиця 2

Біологічно активні компоненти та сполуки у водах свердловин № 3 та № 1650, мг/дм³

Компоненти та сполуки	Вміст		Норматив за ДСТУ 878-93 для мінеральних природних лікувально-столових вод, не менше
	свр. № 3	свр. № 1650	
Залізо загальне	0,4	0,3—0,4	10,0
Бром	<0,080	<0,080	25,0
Йод	<0,127	<0,127	5,0
Миш'як	0,0050-0,0138	0,0050-0,0144	0,7—1,5
Ортоборна кислота	4,5—8,8	2,2—9,5	35,0
Метакремнієва кислота	12,54—21,24	12,54—20,41	50,0
Органічні речовини у розрахунку на вуглець	10,8—13,5	11,4—14,3	5,0-30,0

Таблиця 3

Нормовані компоненти та сполуки у водах свр. № 3 та № 1650, мг/дм³

Компоненти та сполуки	Вміст		Норматив за ДСТУ 878-93 для мінеральних природних лікувально-столових вод, не більше
	свр. № 3	свр. № 1650	
Стронцій	0,54 - 1,60	0,10 - 3,58	25,0
Хром	0,0007-0,0022	0,0006-0,0023	0,5
Цинк	0,0010-0,0021	0,00001-0,0017	5,0
Свинець	0,0006-0,0009	0,0006-0,0010	0,1
Ртуть	< 0,001	< 0,001	0,02
Селен	< 0,0001	< 0,0001	0,05
Ванадій	0,0016-0,0954	0,0016-0,0632	0,4
Мідь	0,0006-0,0048	0,0006-0,0048	1,0
Кадмій	0,00003-0,0002	0,00003-0,0016	0,01
Нітрати	< 1,0	< 1,0	50,0
Нітрити	< 0,013	< 0,013	2,0
Фтор	0,65-1,19	0,65-0,92	10,0
Миш'як	0,0050-0,0138	0,0050-0,0144	1,5
Феноли	< 0,0005	< 0,0005	0,1
Уран	< 2,0 x 10 ⁻³	< 2,0 x 10 ⁻³	1,8
Радій	< 1,1 x 10 ⁻⁹	< 1,1 x 10 ⁻⁹	5,2 x 10 ⁻⁷
С орг.вал.	10,8 - 13,5	11,4 - 14,3	30,0

Порівняльну характеристику хімічного складу підземних вод представлено у табл. 1.

У вивчених водах містяться різноманітні біологічно активні сполуки. Вміст органічних речовин (в розрахунку на вуглець) у воді свр. № 3 складає 10,8–13,5 мг/дм³, свр. № 1650 — 11,8–14,3 мг/дм³, що дозволяє віднести води до лікувальних з підвищеним вмістом органічних речовин. Згідно ДСТУ 878-93 Води мінеральні фасовані. Технічні умови [17] бальнеологічна норма вмісту органічних речовин (в розрахунку на вуглець) становить 5–30 мг/дм³. Вміст інших біологічно активних компонентів (йод, бром, бор, метакремнієва кислота, миш'як, залізо) не досягає значень, які прийнято в бальнеології для віднесення вод до групи біологічно активних (табл. 2). Санітарно-хімічний стан води задовільний: вміст нітрат-іонів < 1,0 мг/дм³, нітрит-іонів < 0,013 мг/дм³, іонів амонію — 3,5–8,7 мг/дм³. Щодо радіоактивних компонентів:

Газонасиченість вод невелика. У складі розчинених газів виявлено сірководень у кількості 0,33–0,38 мг/дм³, діоксид вуглецю — 8,8–19,97 мг/дм³, кисень — 1,26–1,29 мг/дм³.

Середні значення вмісту основних компонентів у водах свр. № 3 і № 1650 та стандартне відхилення між ними

№ свр.	Компоненти, (\bar{x}), мг/дм ³ S (стандартне відхилення)					
	Мінералізація, г/дм ³	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Сорг.
3	<u>0,79</u> 0,027	<u>116,80</u> 13,10	<u>46,80</u> 3,34	<u>37,76</u> 2,49	<u>454,24</u> 10,95	<u>12,03</u> 1,03
1650	<u>0,08</u> 0,024	<u>132,48</u> 13,26	<u>44,72</u> 6,31	<u>35,67</u> 7,13	<u>436,83</u> 19,01	<u>12,37</u> 1,02

Таблиця 4

но відповідно \bar{x}_1 і \bar{x}_2 ;
S_d – середнє квадратичне відхилення, розраховується за формулою:

$$s_d = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{n_1+n_2-2}}$$

Критичне значення для двостороннього розширеного t-теста Ст'юдента, у випадку двох виборок, для рівня значимості $\alpha = 5\%$, при числі ступенів свободи $f = 9$ складає 2,262 [18]. Так як значення t, отримані за результатами t-теста Ст'юдента між водами свердловин

Таблиця 5

Значення середнього квадратичного відхилення S_d та результати двостороннього розширеного t-теста Ст'юдента між компонентами у водах свр. № 3 та № 1650

Мінералізація, г/дм ³		Na ⁺ +K ⁺		Ca ²⁺		Mg ²⁺		HCO ₃ ⁻		Сорг.	
Sd	t	Sd	t	Sd	t	Sd	t	Sd	t	Sd	t
0,025	0,660	13,190	1,960	5,200	0,650	5,560	0,620	15,930	1,800	1,024	0,016

уран < 2,0 x 10⁻³ мг/дм³, радій — < 1,1 x 10⁻⁹ мг/дм³. За санітарно-хімічними показниками, вмістом нормованих компонентів та сполук води свр. № 3 та № 1650 відповідають вимогам ДСТУ 878-93 (табл. 3).

Отримані дані свідчать про те, що досліджені МВ мають подібний стабільний хімічний склад. Для порівняння середніх значень компонентів макроскладу, мінералізації і вмісту органічного вуглецю МВ свр. № 3 та № 1650 було використано відомий у тестовій статистиці розширений t-тест Ст'юдента у двохсторонньому варіанті [18]. Порівняння двох середніх значень дозволило визначити, який характер носять відмінності між водами свердловин. Як порівняльні величини було обрано середні значення вмісту основних іонів макроскладу – Na⁺+K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, мінералізації та органічних речовин (табл. 4).

Порівняння двох середніх значень \bar{x}_1 і \bar{x}_2 , у якості котрих використали середній вміст обраних компонентів свердловин № 3 та № 1650, обчислювали за формулою:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_d} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

де: n₁, n₂ – числа значень у серіях даних, з котрих розрахову-

ють № 3 та 1650 менше критичного, як видно із табл. 5, відмінність між величинами незначна, тобто випадкова.

Висновки. Досліджено хімічний склад мінеральних вод з підвищеним вмістом органічних речовин свердловин № 3 та № 1650 Збручанського родовища, проведено їх моніторинг. Отримані дані свідчать про те, що досліджені МВ мають подібний стабільний хімічний склад (гідрокарбонатні різного катіонного складу), мінералізацію і вміст органічних речовин. За санітарно-хімічними показниками, вмістом нормованих компонентів та сполук води свр. № 3 та № 1650 відповідають вимогам ДСТУ 878-93 Води мінеральні фасовані. Технічні умови. Вміст органічних речовин (в розрахунку на вуглець) у водах свр. № 3 складає 10,8–13,5 мг/дм³, свр. № 1650 — 11,8–14,3 мг/дм³, що дозволяє віднести їх до лікувальних вод з підвищеним вмістом органічних речовин.

Встановлено стабільність та спорідненість хімічного складу досліджуваних вод, що було доведено за допомогою тестової статистики, а саме, двостороннього розширеного t-теста Ст'юдента для двох виборок.

Поступила 08.2012

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 02.06. 2003 № 243 «Про затвердження порядку здійснення медико-біологічної оцінки якості та цінності природних лікувальних ресурсів, визначення методів їх використання».
2. ГСТУ 42.10.02-96 Води мінеральні лікувальні. Технічні умови – [Чинний від 1996-06-24] – К.: Міністерство охорони здоров'я України, 1996. – 30 с.
3. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши [Текст] / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеозидат, 1977. – 540 с.
4. Унифицированные методы анализа вод [Текст] / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
5. Методы и направления исследований органических веществ подземных вод [Текст]. – Труды ВСЕГИНГЕО, 1975. – Вып. 96. – С. 24-26.
6. ДСТУ EN 1484:2003 Досліджування води. Настанови щодо визначення загального органічного вуглецю.
7. Нікіпелова, О.М. Посібник з методів контролю природних мінеральних вод, штучно-мінералізованих вод та напоїв на їх основі. Ч.1. Фізико-хімічні дослідження [Текст] / О.М. Нікіпелова, Т.Г. Філіпенко, Л.Б. Солодова // МОЗ України, УкрНДІМРтаК – Одеса: Спеціалізоване вид-во „ЮНЕСКО-СОЦІО”, 2002. – 96 с.
8. ГОСТ 23268.0-91 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые. Правила приемки и методы отбора проб – [Чинний від 1992-07-01]. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 4 с.
9. ГОСТ 23268.1-91 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения органолептических показателей и объема воды в бутылке – [Чинний від 1992-07-01] – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 4 с.
10. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые. Методы анализа: ГОСТ 23268.2-78 – ГОСТ 23268.18-78 – [Чинні від 1980-01-01] – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1978. – 94 с.
11. ГОСТ 26449.1.16-85 Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод. Методы определения железа – [Чинний від 1987-01-01] – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1985. – С. 41-46.
12. Методические указания [Текст] / Атомно-абсорбционное определение металлов (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) в поверхностных водах суши с прямой электротермической атомизацией проб: РД 52.24.377-95. – [Чинний від 1995-04-17]. – М.: Гидрохимический институт, 1995. – 30 с. (Керівний документ).
13. Методика выполнения измерений содержания кадмия, свинца, меди в природных и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии [Текст]: МВВ 081/12-4631-00. – [Чинна від 1998-01-12] – Санкт-Петербург: НВФ „ЛЮМЭКС”, 1998. – 12 с.
14. Методика выполнения измерения концентрации фенолов общих и летучих в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости «Флюорат-02» [Текст]: МВВ 104-12-98. – [Чинна від 1998-01-13] – Санкт-Петербург: НВФ „ЛЮМЭКС”, 1997. – 13 с.
15. Методика выполнения измерения концентрации урана в пробах воды на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: МВВ 96-12-98. – [Чинна від 1998-01-12] – Санкт-Петербург: НВФ „ЛЮМЭКС”, 1998. – 13 с.

Список литературы приведен в редакции журнала.