

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД ТИПА "НАФТУСЯ"

Н.П. Моисеева, В.М. Шестопапов, А.Ю. Моисеев
Институт геологических наук НАН Украины
Киев, ул. О. Гончара, 55-б

В составе минеральных вод типа "Нафтуса" выделены и идентифицированы новые группы веществ и отдельные азото- и кислородосодержащие органические соединения, отличающиеся высокой бальнеологической активностью и лабильностью. Биологические исследования влияния на организм отдельных групп выделенных соединений позволили определить их бальнеологические эффекты и открыть новые лечебные свойства вод данного типа: восстановление функции костномозгового кроветворения, высокий детоксикационный и антиоксидантный эффекты и др. Разработанный авторами промышленный метод стабилизации состава минеральных вод типа "Нафтуса" позволяет сохранять лечебные свойства воды более шести месяцев, что дает возможность использовать их во внекурортной практике.

Введение. Минеральные воды типа "Нафтуса" уникальны как по своим лечебным свойствам, так и по тому, что их месторождения разрабатываются только в Украине.

Они выделяются среди других минеральных вод повышенным содержанием специфического биологически активного органического вещества (ОВ), которое, как доказано многими исследователями, определяет их бальнеологическое действие.

Растворенное ОВ переходит в воду из водовмещающих пород, преобразуясь в определенной геохимической обстановке под воздействием микрофлоры.

В настоящее время известны три типа материнского ОВ данных вод – рассеянное ОВ Трускавецкого месторождения, связанное с бориславской нефтью, ОВ менилитовых сланцев вод Прикарпатских месторождений и ОВ вод месторождений Подольского региона, обязанное своим происхождением шельфовым отложениям древнего силурийского моря [21].

© Н.П. Моисеева, В.М. Шестопапов,
А.Ю. Моисеев, 2013

Традиционные показания для применения "Нафтуси" – заболевания почек, печени, нарушение обмена веществ, аллергические заболевания, интоксикация организма, желче- и мочекаменные болезни. После курса "Нафтуси" нормализуются желчевыделительная функция печени, мочеотделительная функция почек, обменные процессы в организме, масса тела, успешно лечится сахарный диабет [3]. В результате химико-биологических исследований были открыты новые лечебные эффекты "Нафтуси" – восстановление детоксикационных систем и функции костно-мозгового кроветворения, нарушенных под воздействием радиационных полей низкой интенсивности, ускорение выведения инкорпорированных радионуклидов [13], антиоксидантные свойства [10], лечение аллергических заболеваний.

Целью работы было решение необычайно сложной задачи – выяснение состава и строения органических компонентов данной воды. С одной стороны – многообразие органических соединений, содержащихся в незначительных количествах: для их разделения, выделения и анализа необходимо применять

сложные современные физико-химические методы. С другой – необходимость анализировать воду сразу после ее выхода из водоносного горизонта, поскольку ОВ в водах типа "Нафтуса" образуют неравновесную динамическую систему, в которой под воздействием физических, химических и биологических факторов непрерывно осуществляется их преобразование [16].

Изучением состава органического вещества "Нафтуса" начиная с 1960-х годов занимались многие известные гидрохимики и бальнеологи, используя доступные им на то время методы химического анализа, люминесценции, экстракции, хроматографии и спектроскопии, физиологические тесты. Каждый из них внес свою лепту в изучение ОВ воды "Нафтуса", необходимую для познания ее природы и понимания лечебного начала.

Проблема идентификации ОВ была осложнена несовершенством методов анализа, поэтому первоочередной задачей была разработка методов выделения, концентрирование и разделение ОВ из воды без изменения его состава, влияния его на физиологию подопытных животных. По мере развития органической аналитической химии на протяжении десятков лет благодаря применению новых методик происходила постепенная расшифровка состава растворенного ОВ минеральных вод типа "Нафтуса" (с участием авторов с 1972 г.).

Основными достижениями исследований природы органических соединений вод типа "Нафтуса" и определения их биологической активности за предыдущий период были: определение условий формирования химического состава воды [25], выяснение биологического действия отдельных групп ОВ [1], летучих соединений [2], комплексообразования ОВ [3, 11, 12], частичное идентифицирование отдельных соединений – алканов, азотсодержащих, кислородсодержащих [19, 20, 22, 23], исследование полярных соединений [24].

Идентификация органических веществ в составе минеральных вод типа "Нафтуса". Общий необходимый исходный показатель для данных вод – валовое содержание органического углерода. Для его количественного определения как наиболее точный выбран метод сухого сжигания в полузамкнутой системе Бакулиной-Скопинцева [4]. Установ-

лено, что валовое содержание органических веществ в минеральных водах типа "Нафтуса" всех месторождений в пересчете на органический углерод составляет 8,35–53,8 мг/дм³, в соответствующих водовмещающих породах – 20–160 мг/100 г. Для сравнения: содержание органического углерода в минеральной воде "Миргородская" составляет 3–4,8 мг/дм³. Это дает основание выделить минеральные воды типа "Нафтуса" в класс минеральных вод с повышенным содержанием ОВ – вид 4 [9], причем значение $C_{орг}$, при котором выражен эффект действия минеральных вод типа "Нафтуса" должно составлять не менее 8 мг/дм³. Еще один необходимый показатель – содержание органического азота – для разных месторождений данной воды составляет, в перерасчете на $N_{орг}$ 0,09–2,1 % от $C_{орг}$.

Для изучения органического состава были применены химические и высокоинформативные физико-химические методы анализа: ИК-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, хромато-масс-спектроскопия, разнообразные хроматографические методы. Тем не менее, они не могли дать однозначных ответов на поставленные вопросы.

Хромато-масс-спектрометрический анализ ранее проводили на приборе *LKB-209*, Швеция с применением системы прямого введения образцов в ионный источник. На сегодня был использован хромато-масс-спектрометрический метод с использованием спектрометра с высокой разрешающей способностью марки *Focus DSQ* производства *Thermo Fisper Scientific* (США). Сопоставление полученной информации с предыдущей позволило авторам с достаточной долей вероятности предположить строение отдельных органических соединений минеральных вод типа "Нафтуса". Следует отметить, что полученная авторами информация согласуется с результатами исследований, полученных на протяжении более 30 лет менее информативными методами.

Установлено, что терапевтически активны полярные вещества, составляющие основную массу растворенных соединений в минеральных водах типа "Нафтуса" – около 70 %. Они чрезвычайно нестабильны и лиофильны. Поэтому для их выделения и концентрирования без изменения состава наиболее рациональными оказались методы вымораживания,

лиофильная сушка, а также разработанный авторами метод удаления воды без изменения органического состава [14].

Для установления изменения в процессе концентрирования химических и биологических свойств анализировали нативную воду и восстановленную из растворов сухих остатков с соответствующими концентрациями $C_{орг}$. Физиологическую активность нативных минеральных вод и восстановленных из порошков определяли в эксперименте *in vitro* с помощью метода индуцированной хемилюминесценции и в эксперименте по величине работы гладких мышц воротной вены белых крыс [7] под воздействием 1 % растворов нативных и восстановленных минеральных вод. Отмечено, что при хранении восстановленная "Нафтуса" теряла свои лечебные свойства аналогично нативной, что позволило авторам убедиться, что ими идентифицированы неизменные ОВ "Нафтуса". Согласно разработанному авторами методу концентрировали минеральную воду в 103 раз, что значительно увеличивало чувствительность анализа и расширяло спектр идентификации органического вещества.

В результате исследования концентратов и экстрактов органического вещества минеральных вод и водовмещающих пород (ИК-спектрометрический метод) в составе всех проб – Трускавецкого месторождения как эталона, месторождений Карпатского и Подольского регионов были идентифицированы следующие классы ОВ: кислородсодержащие соединения (кислоты, кетоны, альдегиды, эфиры), проявляющиеся высоким широким пиком в области 1735–1710 $см^{-1}$ (валентные колебания – C=O: сложные эфиры – 1735, альдегиды – 1720, кетоны – 1710), подтверждены полосами колебаний 1380, 1170, 1080 $см^{-1}$; высокомолекулярные спирты (широкая полоса колебаний –ОН-групп в области 3500–3400 $см^{-1}$), ароматические (1600, 820, 760–750 $см^{-1}$) и азотсодержащие соединения (2380–2200, 1650–1550, 1350–1280, 780), соединения с ненасыщенными связями (1640, 970, 910, 630–620 $см^{-1}$).

Органическое вещество кернов водовмещающих пород, выделяемое растворителями в приборе Сокслета, также содержит значительное количество лабильных соединений: кетонов, альдегидов, эфиров, что проявляется на ИК-спектрах высоким широким пиком в области 1735–1710 $см^{-1}$ в результате валент-

ных колебаний в группах –C=O (эфиры – 1735, альдегиды – 1720, кетоны – 1710 $см^{-1}$). В дальнейшем проводили идентификацию отдельных групп органических соединений минеральных вод типа "Нафтуса".

Прежде всего выделен класс насыщенных углеводов – нормальных и изоалканов. В физиологическом отношении данные соединения инертны и как биологически активные мало перспективны. Впервые они были выявлены при изучении генезиса вод типа "Нафтуса" с применением капиллярной газовой хроматографии по методу [15]. На основании полученных данных по индексам удерживания стандартов идентифицированы ряды алкановых углеводов (C_{13} – C_{33}) и изопреновых алканов (C_{18} – C_{31}) – всего около 40 соединений.

Наличие насыщенных углеводов подтверждается полосами 2940–2870 $см^{-1}$ ИК-спектров, обусловленными валентными колебаниями связей –C–H метиленовых и метильных групп, их деформационными колебаниями в области 1380 и 1480 $см^{-1}$, а также спектрами ЯМР: при сдвигах 1,22 и 0,83 м. д. в спектрах превалирует сигнал n-парафинов со средней длиной молекулярных цепей 15–17 углеводородных атомов. Хромато-масс-спектры, полученные с применением спектрометра производства *Thermo Fisper Scientific* (США) с высокой степенью вероятности подтвердили наличие в составе воды алканов с углеводородной цепочкой 13–16, 18, 27 и с боковой углеводородной цепью – 1-метилдецилбензен, а также изо-алканов с 17, 23, 25 углеводородных атомов. Среди последних определены 6-метил-деказан, 2,4,10,14-тетраметилпентадекан, 9-гексил-гептадекан.

Важная характеристика капиллярных хроматограмм – величина так называемого "нафтенового горба", отражающая наличие нафтеновых и ароматических углеводов. Значения расчетных коэффициентов и общий вид хроматограм показали, что спектр органических веществ водовмещающих пород минеральных вод типа "Нафтуса" Подольской области, как и Прикарпатской, соответствует нефтяному типу класса "А", что позволяет приблизительно оценить их состав. Наличие в составе органических веществ нафтусеподобных вод реликтовых углеводов – пристана (2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан) и фита-

на (2, 6, 10, 14-тетраметилгексадекан), а также оксикислот, свидетельствует о том, что процесс преобразования органических веществ не закончен. Очевидно, этим и объясняется их лабильность.

Для идентификации полярных органических соединений было наработано значительное количество сухого остатка минеральных вод типа "Нафтуся" различных месторождений: воды скв. 18-С Сходницкого месторождения (поскольку данная вода обладает высокой биологической активностью, эксплуатируется в природном режиме, и в катионном составе воды преобладают ионы натрия, что обеспечивает высокую растворимость осадков), воды скв. 1650 Збручанского и скв. 18 Зайчиковского месторождений Подольского региона (получали по методу [14]). Биологическая активность восстановленной из сухих остатков воды сохранялась.

Выделение отдельных групп полярных соединений проводили с помощью методов ионной и сорбционной хроматографии, проточной экстракции и гель-фильтрации, разделяя на фракции путем последовательного элюирования растворителями разной полярности: бидистиллатом, метиловым или этиловым спиртом, серным эфиром, хлороформом и гексаном. Те же растворители применяли и при проточной экстракции концентрированных растворов. На ионитах разделяли органические соединения с разным знаком заряда.

Во всех фракциях разделенного ОВ определена группа кислородсодержащих соединений. Прежде всего, это карбоновые кислоты, бальнеологическая активность которых доказана [25]. Для минеральных вод типа "Нафтуся" их концентрация составляет от 0,01 до 0,12 мг-экв/дм³ для разных месторождений. По данным ИК-спектроскопии, полоса 1860–1760 см⁻¹, которая обусловлена валентными колебаниями в кислородсодержащих соединениях (кислот, эфиров, кетонов, альдегидов), присуща органическому веществу минеральных вод всех месторождений – как Карпатского, так и Подольского регионов. Не исключено, что качественный и количественный состав этих соединений может несколько отличаться.

С применением метода газохроматографического анализа (хроматограф "Цвет", снабженный стеклянными или капиллярными колонками) в пробах органического вещества

нафтусеподобных вод и водовмещающих пород по индексам удерживания стандартов в той или иной концентрации обнаружены карбоновые кислоты: муравьиная, масляная, уксусная, капроновая, валериановая; лауриновая (не во всех пробах); пальмитиновая и стеариновая – в пробах вод всех месторождений Подолии и Прикарпатья.

С помощью хроматографического анализа органического вещества пород, определены соединения, имеющие необычайно длительное время удерживания – один, два и даже шесть часов, свидетельствующее об их высокой молекулярной массе (углеродный скелет выше 25 атомов), которые не были идентифицированы из-за отсутствия соответствующих стандартов и базовых данных. Их можно отнести к природным эфирам высокомолекулярных кислот – соединениям с углеродной цепью более 25 атомов. Методом тонкослойной хроматографии в полярном ОВ минеральных вод подтверждено содержание олеиновой и миристиновой кислоты.

Применение метода жидкостной хроматографии дало возможность определить общие характеристические выходные кривые полярных органических веществ исследованных вод и водных растворов сухих остатков. Раствор органического вещества разделяли, адсорбируя на сефадексе G-10 с последующим элюированием 0,25 М раствором углекислого аммония. Фракции идентифицировали при помощи детектора УФ при $\lambda = 230 \text{ см}^{-1}$. Выходные кривые полярных соединений минеральных вод разных месторождений имели от пяти до семи пиков, появляющихся при соотношении V_c / V_o , равном 1; 1,18–1,2; 1,45–1,5; 1,68–1,72; 2; 2,7; 4,7. Значения их молекулярных масс не превышают 700 а. е.

По величине пиков на выходных кривых видно, что количественное соотношение полярных веществ вод разных месторождений неодинаково. Так, концентрация полярных соединений, зафиксированная пиками при соотношении 1–1,2 для вод Сходницкого месторождения, выше Трускавецкого. Аналогичные кривые получены и для органического вещества минеральных вод типа "Нафтуся" Збручанского и Зайчиковского месторождений Подольского региона. Взятые для сравнения растворы лиофилизированных остатков воды трускавецкого водопровода и высокоми-

нерализованного источника "София", содержат лишь следы некоторых полярных веществ. Величина полученных пиков позволяет заключить, что в трускавецкой "Нафтусе" преобладают органические соединения с высокой молекулярной массой, в сходнищкой содержание веществ с разной молекулярной массой приблизительно одинаково, в водах Подоллии больше низкомолекулярных соединений.

По количеству и расположению полученные выходные кривые характерны лишь для минеральных вод типа "Нафтуся" и могут быть для них своеобразным "паспортом", т. е. одним из показателей кондиций для данного типа минеральных вод.

Хромато-масс-спектрометрический анализ концентратов ОВ Трускавецкого и Збручанского месторождений проводили при температуре в диапазоне 30–250 °С. По результатам анализа, в органическом веществе водовмещающих пород процент соединений с высоким молекулярным весом (400–700 а. е.) больше, чем в органическом веществе соответственных минеральных вод. Предположительное строение отдельных соединений с вероятностью 40–90 % определено с помощью спектрометра с высокой разрешающей способностью марки *Focus DSQ* производства *Thermo Fisper Scientific* (США). Получены хромато-масс-спектры концентратов минеральных вод типа "Нафтуся", содержащих битуминозные и полярные органические вещества. Среди алифатических жирных кислот (перегруппировочный пик 60, вспомогательный 73) выделяются высотой пиков (а, соответственно, и концентрацией), стеариновая и пальмитиновая кислоты, которые определены в органическом веществе всех месторождений вод и пород. В пробах разных месторождений идентифицированы кислоты с числом углеродных атомов C_1 – C_{12} : муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, капроновая, енантовая, каприловая, высокий пик пеларгоновой, каприновой, ундекановой, лауриновой. Кислоты содержатся в минеральных водах в разных концентрациях. В единичных пробах обнаружено миристиновая, гейкозановая и трикозановая кислоты (C_{14} , C_{21} , C_{23}).

Хромато-масс-спектрами подтверждено присутствие в органическом веществе воды скв. 1650 ненасыщенных кислот с двойными (олеиновая) и соединений с тройными связями. Возможно наличие бифункциональных соединений. Идентифицированы также кислоты в боковой цепи ароматических соединений (рис. 1).

Предположительно установлены соединения, имеющие в своем составе две гидроксильные и кето-группы с разным положением в цепи или между собой. Это свидетельствует об окислении в данном направлении не только парафиновых углеводородов, но и алкильных радикалов алифатических кислот, что приводит к образованию окси- или кетокислот, представляющих собой чрезвычайно активные и лабильные соединения (рис. 2).

Кислоты могут образовывать простые эфиры (метилловый эфир гептадекановой кислоты) и сложные, в составе которых могут

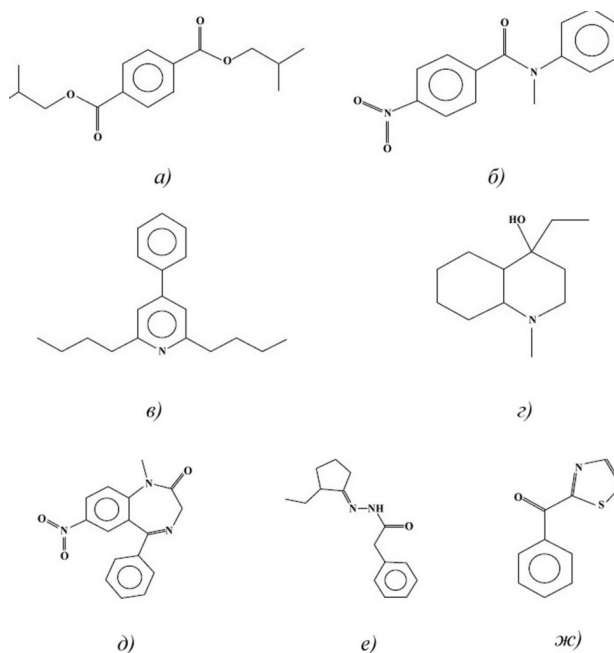


Рис. 1. Органические соединения в составе ОВ минеральных вод типа "Нафтуся": а – кислоты или эфиры в боковой цепи ароматических соединений; б – N-метил-4-нитро- N-фенилбензамид; в – 2, 6-ди-н-бутил-4-фенилпиридин; г – 1-метил-4-(эксил)этил-транс-декагидрохинол-4(экви)-ол; д – ниметозепан; е – гидразиды типа фенилацетогидразида; ж – соединения с амино- и сульфогруппами

Рис. 2. Окси- и кетокислоты в составе минеральных вод типа "Нафтуся"



находиться спиртовые, амино- или сульфо- группы, как алкановые, так и содержащие разнообразные кольца – фенольные, пиридиновые, хинолиновые, индольные.

Согласно полученным последним данным со степенью вероятности 40–70 % определены соединения:

- бис-(2-метилпропиловый эфир) 14-фенилдикарбоновой кислоты;
- (2-фенил-1,3-диоксолан) метиловый эфир октадекановой кислоты;
- 9-метиловый эфир гептадекановой кислоты;
- 6-этил-3-октиловый эфир фталевой кислоты;
- 4-октилбутиловый эфир фталевой кислоты;
- 6{[3-(1,3дигидро-1,3диоксо-2Н-индол-2-у1)пропил]{(4-метилфенил) сульфонил}-амино}-метиловый эфир гексановой кислоты.

В хромато-масс-спектрах концентратов и экстрактов определены продукты окисления парафинов, содержащие вторичные спирты с различным положением -ОН- группы в цепи и кетоспирты (рис. 3) с различным положением групп в цепи парафиновых молекул разной молекулярной массы – соединения активные и легко окисляемые, а также соединения, содержащие циклические кольца – 2,4,6-триоксифенилэтанон, монододециловый эфир гептаэтиленгликоля, 2,6-бис-1,1-диметилэтил-4-метилфенол.

С вероятностью 30 % установлено строение насыщенных спиртов – 2-этил-гексанола и 3,5-ди-терт-бутил-4-гидроксибензилового спирта, в состав которого входит бензольное кольцо.

Количественный элементный анализ концентратов показывает, что на каждые 2 г-экв кислот (по –COOH-группам) приходится 1 г-экв азота, что указывает на возможную принадлежность их большинства к азотсодержащим. Так как потеря лечебных свойств воды "Нафтуса" в течение короткого времени после выхода из водоносного горизонта связана с изменением лабильной части ОВ, исследования были направлены на изучение неустойчивых органических соединений, в частности,

азотсодержащих. Режимные наблюдения показали, что изменение содержания ОВ в данных водах коррелирует с изменением органического азота, что указывает на их взаимосвязь. В то же время известно, что многие органические соединения азота биологически активны.

Азотсодержащие соединения минеральных под типа "Нафтуса" легко разрушаются при повышении температуры и плохо экстрагируются органическими растворителями, поскольку представляют собой сильнополярные вещества. Поэтому для их выделения из воды наиболее приемлемы методы вымораживания и получения концентратов [22].

Азотсодержащие соединения выявлены, по результатам ИК-спектрометрического исследования, в составе всех проб концентратов Трускавецкого месторождения, месторождений Карпатского и Подольского регионов (2380–2200, 1650–1550, 1350–1280, 780 см⁻¹). Линия в области 1650–1550 см⁻¹, может быть классифицирована как деформационные колебания N–H-групп у вторичных аминах, полоса 1350–1280 см⁻¹ обусловлена колебаниями групп –C N тех же вторичных аминов. Широкая полоса поглощения в области 2500 см⁻¹, свойственная аминогруппам, расплывчатая и перекрывается полосой, создаваемой валентными колебаниями –ОН-групп.

Определение органических азотсодержащих соединений в воде "Нафтуса" и в выделенном из водовмещающих пород органическом веществе показало, что значительная их часть имеет свойства слабых оснований.

С помощью метода качественного классического анализа в метанольной фракции полярного ОВ идентифицированы четвертичные аммонийные соли типа RN⁺OH⁻, которые в процессе гидролиза образуют катионы. Это активные вещества, сорбируемые катионитами. При выделении ОВ на катионитах физиологическая активность растворов уменьшается. В отдельных фракциях так же определены амины, амиды и кислоты, которые не были идентифицированы из-за отсутствия стандартов.

По хромато-масс-спектрам идентифицированы азотсодержащие группы в соедине-

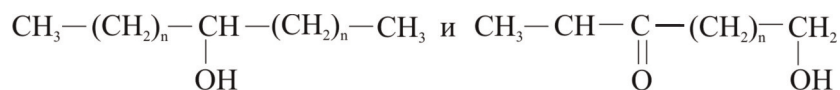


Рис. 3. Вторичные спирты и кетоспирты в составе минеральных вод типа "Нафтуса"

ниях со средней молекулярной массой – углеродная цепь 13–14 атомов. При температуре регистрации спектра 100 °С определены мочевины, ее метил- и диметил- производные.

Азотсодержащие группы входят в состав не только алкановых, но и боковых цепей ароматических соединений (например, N-метил-4-нитро-N-фениламид; 1,2-дифлюоро-а,3,4-тригидрокси-N-метил-фениланидаминспирт), или принадлежат разнообразным гетероциклическим соединениям (производным пиридина, хинолина, индола, фенола), часто наряду с кислородсодержащими группами. Согласно полученным последним данным со степенью вероятности 40–70 % по пикам хроматограмм идентифицированы такие азотсодержащие соединения:

– *N*-метил-4-нитро-N-фенил-бензамид (рис. 1, б);

– производные фенолов (*N*-{(2,4,5-трихлорофенокси)-ацетил}-метиловый эфир 1-серина; *N*-{3-(1-гидрокси-1-фенилэтил)фенил} гидразид уксусной кислоты; В состав фенолов могут входить амино или сульфогруппы (бензениламин, 2-(2,3-диметокси-4,5-метилendioксифенил-1) -1-метилсульфинол -1-метилтиоэтилен);

– производные пиридина: 2,6-дibuтил-4-фенилпиридин (рис. 1, в) 2-он-3-бромпиридин;

– производные хинолов: 1-метил-4-(эксил) этил-транс-декагидрохинол-4(экво)-ол (рис. 1, г);

– производные хинонов: метиловый эфир 10-фенолимида-7-тозил-7-азадекановой кислоты; ниметозепан (рис. 1, д);

– гидразиды типа фенилацетогидразида (рис. 1, е).

Могут присутствовать соединения с аминными и сульфогруппами (бензениламин, 2-(2,3-диметокси-4,5-метилendioксифенил-1)-1-метилсульфинол-1-метилтиоэтилен) (рис. 1, ж).

Как видим, идентифицированные соединения имеют чрезвычайно сложное строение и относятся к физиологически активным неустойчивым органическим веществам. С помощью метода электролиза минеральной воды "Нафтуся" и атомно-абсорбционного анализа микроэлементов доказано, что азотистые ОВ, содержащиеся в минеральных водах типа "Нафтуся" всех месторождения образуют комплексы с микроэлементами. Это соответствует нашим представлениям о свойствах физиологически активных органических соединений описываемых минеральных вод и позволяет

рекомендовать азотсодержащие ОВ как один из критериев химического состава при поиске новых проявлений минеральных вод типа "Нафтуся". Все установленные соединения принадлежат к физиологически активным, имеющим высокую реакционную способность. Генетически они могут быть связаны с растительным миром [5, 6, 17], с животными организмами [12], а также с составом нефти [17].

Результаты хромато-масс-спектрометрического исследования с использованием приборов нового поколения, несмотря на не 100 % достоверность, показали, что это значительный шаг в аналитической органической химии. Этот метод особо ценен для идентификации малых количеств сложных смесей. Полученные результаты подтверждают данные предыдущих исследований и расширяют наши знания о составе вод типа "Нафтуся".

Авторы отмечают, что это только первый шаг в познании строения органических соединений, требуются дальнейшие как химико-физические, так и биологические исследования. Недавно такие исследования были начаты.

Исследование биологического действия отдельных фракций органических веществ в составе минеральных вод типа "Нафтуся". Из концентрата воды скв. 1650 Збручанского месторождения (свежеотобранной и консервированной) для физиологических экспериментов была выделена фракция Н, имеющая, по данным тест-метода [7], самую высокую из всех фракций ОВ бальнеологическую активность, обуславливающую лечебные свойства минеральных вод этого типа. При действии растворов соответствующих концентраций на гладкие мышцы белых крыс, сокращение мышц происходило аналогично действию минеральной воды, а сокращение при действии растворов фракции – на 30–50 % сильнее.

Сравнение ИК-спектров показало в спектре фракции Н значительное увеличение пиков в области 1860, особенно 1760 см⁻¹, обусловленных валентными колебаниями кислородных групп в кетонах, сложных эфирах или кислотах. В спектре фракции Н стали более четкими полосы 780, 1420 и 1560 см⁻¹, обусловленные колебаниями групп N–H и присутствием аминных групп в циклических структурах. Наблюдаются полосы 630, 670 и 1080 см⁻¹, обусловленные колебаниями в ароматических ядрах.

Проведено хромато-масс-спектрометрическое исследование концентрата фракции Н. Испарение осуществлено при температуре 18, 100, 150, 200 и 250 °С. В составе фракции Н идентифицированы азотосодержащие соединения. Достаточно четко определяются ненасыщенные соединения, подтвержденные полосами 1160–1170 см⁻¹, а также определяются би- и полифункциональные кислородные и аминокислородные соединения.

Минеральную воду типа "Нафтуся" скв. 1650 Збручанского месторождения обогащали этой фракцией и определяли ее бальнеологическое действие на животных (нелинейных крысах-самках). Подследственные животные были разделены на 3 группы (по десять в каждой): 1) контрольная – животные содержались на стандартном рационе и произвольно употребляли водопроводную воду; 2) исследуемая А – условия те же, что и в группе (1), и ежедневно на протяжении 10 суток каждому животному через зонд вводили минеральную воду типа "Нафтуся" из расчета 10 г на 1 кг массы тела; 3) исследуемая Б – условия те же, что и в группе (1), и ежедневно на протяжении 10 суток каждому животному через зонд вводили минеральную воду типа "Нафтуся", обогащенную фракцией Н, из расчета 10 г на 1 кг массы тела;

Во время опыта животные находились в специальных обменных клетках для исследования диуреза. Результаты представлены в таблице.

Экспериментальные исследования подтвердили, что именно фракция Н обуславливает возрастание диуреза при употреблении воды. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии консервированной воды на диурез. В то же время, когда вода на 50 % обогащена фракцией Н, диурез почти в два раза больше по сравнению с группой животных, содержащихся на обычном водном рационе.

Влияние минеральной воды на интенсивность диуреза

Группа животных	Выпито воды, у. е. / сут	Диурез, у. е. / сут	Коэффициент эффективности
Контроль (1)	202	135	0,67
Исследуемая А (2)	156	128	0,82
Исследуемая Б (3)	162	195	1,2

Также проведено исследование влияния воды скв. 1650, обогащенной на 50 % фракцией Н, на процессы свободнорадикального окисления в системе крови при длительном воздействии на животных низкоинтенсивной радиации. Крысы с трехмесячного возраста содержались на экспериментальной базе (г. Чернобыль), где получали корм, загрязненный радионуклидами послеаварийных выпадений (преимущественно ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, 200–250 Бк/сут). По достижении года подопытным животным ежедневно на протяжении месяца через зонд вводили нативную и обогащенную фракцией Н "Нафтусю", из расчета 10 г на 1 кг массы тела. Из хвостовой вены животных периодически отбирали периферическую кровь для исследования уровня свободнорадикальных процессов с помощью метода индуцированной хемилюминесценции.

Постоянное действие ионизирующей радиации низкой интенсивности на организм на протяжении 6–8 месяцев приводит к развитию окислительного стресса. Показано, что курсовое применение минеральных вод типа "Нафтуся" нормализует интенсивность свободнорадикальных процессов в крови облученных животных. Этот эффект сохранялся на протяжении 3–4 месяцев.

Характерно, что нормализация этого параметра стойко фиксируется после 18–22 суток употребления минеральной воды скв. 1650. Вода, обогащенная фракцией Н, стимулирует этот процесс в более ранние сроки – через 15–16 суток. Т. е., по этому показателю фракция Н не так эффективно влияет на нормализацию перекисных процессов, как на диурез. Это свидетельствует, что бальнеологическая активность "Нафтуси" обусловлена комплексным действием ее составляющих, которые неоднозначно могут влиять на определенные параметры. Конкретная разработка данного положения требует специальных исследований по выделению, идентификации и выяснению медико-биологических характеристик всех основных классов ОВ минеральных вод типа "Нафтуся".

Высокая реакционная способность растворенных в нафтусеподобных водах ОВ определяет их неустойчивость при выходе из водоносного горизонта, вызывая потерю лечебных свойств практически в первые двое суток, что ранее ограничивало применение вод только

условиями курорта. Авторами разработано несколько способов стабилизации органических соединений минеральных вод типа "Нафтуса", позволяющих производить их розлив и сохранение лечебных свойств более полугода [19]. Разработки прошли проверку на токсичность в учреждениях Министерства охраны здоровья Украины.

Выпущенные по разработанной технологии партии минеральных вод типа "Нафтуса" Збручанского и Новозбручанского месторождений сохраняли лечебные свойства около года, что доказано изучением изменения химического состава при хранении консервированной воды, результатами биологических исследований на животных, исследованиями с участием добровольцев. Установлено, что при применении консервированной минеральной воды (свежей и после 6-и месяцев хранения) курсом 21 сутки как в эксперименте, так и при исследовании людей наблюдается эффект, типичный для действия нативной "Нафтуса": значительное увеличение диуреза, общее улучшение клинических показателей, количественное и качественное восстановление периферической крови, уменьшение содержания радионуклидов (в тканях животных) [10]. Это указывает на возможность применения данных вод во внекурортных условиях как дешевого массового средства лечения и профилактики. При этом отсутствие противопоказаний, включая секреторность желудка, позволяет принимать ее пациентам с различными побочными заболеваниями – как взрослым, так и детям.

Результаты исследований по применению минеральных вод типа "Нафтуса", проведенные совместно с медицинскими работниками и радиобиологами, позволили разработать методические рекомендации, утвержденные МОЗ Украины "Застосування мінеральних вод типу "Нафтуса" для санаторно-курортної та позакурортної профілактики радіаційних порушень у населення, яке проживає на територіях, забруднених після аварії на Чорнобильській АЕС" [8].

Выводы. 1. Низкие концентрации ОВ, его неустойчивость и многокомпонентность наряду со сравнительно низким уровнем аналитической базы, обусловили трудоемкость и длительность процесса идентификации органического состава. С применением многообразных

физико-химических методов анализа и высоко разрешающей аппаратуры нового поколения установлены не только классы, но и строение отдельных органических соединений. Применение хромато-масс-спектрометрии, имеющей в настоящее время наиболее высокое разрешение, позволило с достаточной достоверностью определить строение отдельных соединений и убедиться, насколько оно сложное. Полученные данные подтвердили результаты многолетних предыдущих менее информативных исследований, т. е. идентификация ОВ различными методами дала совпадающие результаты.

2. Органические соединения, имеющие высокую реакционную способность, генетически могут быть связаны с растительным миром, с животными организмами, а также с составом нефти.

3. На основании результатов исследования химического состава показано, что лечебные свойства вод типа "Нафтуса" обусловлены присутствием определенного комплекса бальнеологически активных соединений – полярных, неустойчивых, нелетучих, способных к комплексообразованию. Важно отметить, что разное генетическое происхождение минеральных вод "Нафтуса" обуславливает разницу в основном в количественном соотношении растворенных соединений – азотсодержащих, кислородсодержащих, как алифатических, так и циклических.

Многокомпонентность ОВ объясняет разнообразие влияния минеральных вод типа "Нафтуса" на организм, а соотношение концентраций соединений обуславливает усиление того или иного эффекта воды. Установленная однотипность ОВ для всех минеральных вод месторождений как Подольского, так и Карпатского регионов определяет близкую бальнеологическую направленность, что подтверждено физиологическими экспериментами и многолетней лечебной практикой в санаториях. Некоторые отличия в количественном соотношении отдельных классов соединений, отмеченные не только для скважин разных, но и одного месторождения, мало влияют на общую бальнеологическую направленность действия минеральных вод, но их дозирование применительно к каждому месторождению и отдельному заболеванию должно быть индивидуальным.

4. Выявлены новые биологические эффекты – детоксикация организма, восстановление функции костномозгового кроветворения, нарушенной в результате действия низкоинтенсивного облучения, выведение инкомпорированных радионуклидов из организма, артиаллергическое действие. Это особенно важно для населения, пострадавшего от последствий аварии на ЧАЭС и других экологических катастроф.

5. Авторами разработан метод стабилизации ОВ, что впервые позволяет проводить розлив минеральных вод типа "Нафтуса", без потери ими бальнеологических свойств более полугодом. Розлив минеральных вод типа "Нафтуса", сохраняющей все свои лечебные

свойства, имеет очень важное значение, поскольку дает возможность проводить профилактику и лечение населения практически в любой точке Земли. Следует добавить, что в настоящее время на курортах по профилю минеральных вод типа "Нафтуса" успешно прошли лечение и профилактику десятки тысяч людей, в особенности пострадавших от последствий аварии на ЧАЭС.

К сожалению, розлив воды до сих пор широкомасштабно не налажен исключительно из-за несовершенства законодательства в данной отрасли, что препятствует массовому дешевому оздоровлению населения страны, около 75 % которого проживает в экологически неблагоприятных условиях.

Литература

01. Бабинец А.Е., Есипенко Б.Е., Моисеева Н.П. и др. Результаты гидрохимического изучения состава растворенных компонентов минеральной воды "Нафтуса" // Геол. журн. – 1980. – 40, № 5. – С. 120–124.
02. Бабинец А.Е., Сулейманов С.П., Ясевич А.П., Кутереба М.И. О роли летучих органических веществ в минеральной воде "Нафтуса" // Геол. журн. – № 1. – С. 122–124.
03. Бабинец А.Е., Шестопапов В.М., Моисеева Н.П. и др. Лечебные минеральные воды типа "Нафтуса". – К. : Наук. думка, 1986. – 192 с.
04. Бакулина А.Г., Скопинцев Б.А. Определение валового содержания органического углерода в природных водах методом сухого сжигания // Гидрохим. материалы. – 1969. – 52. – С. 133–141.
05. Барбой В.А. Растительные фенолы и здоровье человека. – М. : Наука, 1984. – 160 с.
06. Георгиевский В.П., Комиссаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е. Биологически активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск : Наука (Сиб. Отд.), 1990. – 336 с.
07. Есипенко Б.Е., Нацик В.Г. Вплив мінеральної води "Нафтуса" на рухову функцію гладких м'язів // Физиол. журн. – 1977. – 23, № 1. – С. 59–62.
08. Застосування мінеральної води типу "Нафтуса" для санаторно-курортної та позакурортної профілактики радіаційних порушень у населення, яке проживає на територіях, забруднених після аварії на Чорнобильській АЕС (методичні рекомендації) // Г.Г. Пухова, А.О. Гела, Н.П. Моисеева та ін. – К. : Поліграф центр, 1999. – 10 с.
09. Классификация минеральных вод Украины / Под ред. В.М. Шестопапова. – К. : Макком, 2003. – 121 с.
10. Моисеева Н.П., Крыжко Г.Г., Короленко В.Д., Добра П.П. Формы миграции микроэлементов в питьевых минеральных водах // Геол. журн. – 1988. – № 3. – С. 75–81.
11. Моисеев А.Ю., Дружина О.М., Моисеева Н.П., Шестопапов В.М. Біологічні аспекти застосування природних мінеральних вод. – К. : КиМ, 2010. – 124 с.
12. Наметки С.С. Гетероциклические соединения. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
13. Пат. 2068. Україна. Способ коррекции кроветворения при радиационном поражении организма / В.М. Шестопапов, Н.П. Моисеева, Я.И. Серкиз и др. – Опубл. 17.08.1993.
14. Пат. 92042. Україна. Спосіб довготривалого забезпечення лікувальних властивостей мінеральних вод з підвищеним вмістом органічних речовин при зберіганні / В.М. Шестопапов, Г.К. Іваницький, Н.П. Моисеева, А.Ю. Моисеев. – Опубл. 2010.
15. Петров А.А. Инструкция по определению химического типа нефтей методом газо-жидкостной хроматографии. – М. : Мин. нефт. пром., 1979. – 14 с.
16. Состав и свойства минеральной воды "Нафтуса" / Под ред. Б.Е. Есипенко. – К. : Наук. думка, 1978. – 158 с.
17. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. – Т. 11. – М. : Госхимиздат, 1958. – 767 с.
18. Шестопапов В.М., Моисеева Н.П., Дружина М.О., Ясевич А.П. Лікувальні властивості мінеральних вод типу "Нафтуса" і методи їх консервації // Вісн. НАН України. – 2005. – № 10. – С. 15–26.
19. Шестопапов В.М., Моисеева Н.П., Дружина М.О. та ін. Мінеральні води типу "Нафтуса", особливості хімічного складу та їх використання // Хімія і технологія води. – 2001. – 23, № 6. – С. 639–649.
20. Шестопапов В.М., Моисеева Н.П., Дружина М.О. та ін. Нові дані ідентифікування органічних речовин мінеральних вод типу "Нафтуса" та проблеми їх стабілізації // Геол. журн. – 1999. – № 4. – С. 7–14.
21. Шестопапов В.М., Негода Г.М., Моисеева Н.П. та ін. Формування мінеральних вод України. – К. : Наук. думка, 2009. – 311 с.

22. Яременко М.С., Ясевич А.П., Моисеева Н.П. Изучение природы и форм миграции азотсодержащих соединений // Мат. XXVIII Всесоюз. гидрохим. совещ. (Ленинград, май 1984 г.). – Л. : Гидрометиздат, 1987. – С. 195.
23. Ясевич А.П., Моисеева Н.П., Зампи В.Ф. Азотовмісні органічні сполуки мінеральних вод типу "Нафтуся" // Химия и технология воды. – 1987. – 47, № 3. – С. 52–55.
24. Ясевич А.П., Моисеева Н.П., Шестопалов В.М. Полярні сполуки мінеральних вод типу "Нафтуся" // Геол.журн. – 1996. – № 1–2. – С. 118–122.
25. Shestopalov V.M., Moiseeva N.P. About forming of mineral water of "Naftusya" type of Ukrainian Carpatians and Podoliya // Geol. journ. – 1998. – № 1–2. – P. 209–217.

Моисеева Н.П., Шестопалов В.М., Моисеев О.Ю. Органический состав минеральных вод типа "Нафтуся". У складі мінеральних вод типу "Нафтуся" виділено й ідентифіковано нові групи речовин і окремі азот- та кисневмісні органічні сполуки, яким властиві висока бальнеологічна активність і лабільність. Біологічні дослідження впливу на організм окремих груп виділених сполук дозволили визначити їхній бальнеологічний ефект і відкрити нові лікувальні властивості вод цього типу: відновлення функції кістково-мозкового кроветворення, високий детоксикантний і антиоксидантний ефекти тощо. Розроблений авторами промисловий метод стабілізації складу мінеральних вод типу "Нафтуся" дозволяє зберігати лікувальні властивості води понад шість місяців, що дає змогу застосовувати їх і поза курортною практикою.

Moiseeva N.P., Shestopalov V.M., Moiseev A.J. Organic composition of mineral waters of type of "NAFTUSYA". In composition mineral waters of type "Naftusya" is selected and identified new groups and separate nitrogen- and oxygencontaining organic compounds, different high balneological activity and lability. Biological researches of influence on the organism of separate groups of the selected connections allowed to define their balneological effects and open new medical properties. The industrial method of stabilizing of composition of these waters developed authors allows to save their medical properties more than semi year, that enables to utilize mineral waters of type of "Naftusya" out of resorts.

Поступила 13.03.2013