

## ОСНОВНОЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СОДЕРЖАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ ШАДРИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2013 г. З.М. Жернакова<sup>1</sup>, Н.Н. Деева<sup>1</sup>, Н.В. Смагина<sup>1</sup>,  
Т.В. Слышкина<sup>1</sup>, Е.Г. Печерских<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное бюджетное учреждение науки «Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, г. Екатеринбург

<sup>2</sup> Институт фундаментального образования, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

**Ключевые слова:** мониторинг, минеральные воды, перманганатная окисляемость, химическое потребление кислорода (ХПК), общий органический углерод, минерализация.

Представлены результаты исследования основного химического состава, содержания органических веществ в углекислых минеральных водах восьми скважин Шадринского месторождения за 2005–2012 гг. Органические вещества определяли тремя методами: перманганатной окисляемостью, бихроматной окисляемостью (ХПК) и инструментальным на анализаторе ТОС- $L_{CPN}$  ( $C_{орг}$ ). Результаты мониторинга показали, что по минерализации, содержанию основных ионов, перманганатной окисляемости, органическому углероду исследуемые минеральные воды удовлетворяют нормам, установленным для минеральных питьевых лечебно-столовых вод Шадринского месторождения.

Мониторинг природных лечебных ресурсов и необходимость его ведения закреплены в законодательных документах [1–3]. Мониторинг минеральных вод Шадринского месторождения Курганской области проводится на протяжении многих лет в Федеральном бюджетном учреждении науки «Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (далее – Центр).

Углекислые, хлоридно-гидрокарбонатные натриевые воды Шадринского месторождения, относящиеся к XXV в группе согласно ГОСТ Р 543416–2011 [4], широко используются в питьевых целях для профилактики и лечения ряда заболеваний. В основу российской классификации минеральных вод в качестве основных критериев, определяющих лечебную направленность воды, а также возможность ее использования как столового напитка, положены:

– основной ионно-солевой состав воды, определяемый величиной общей минерализации ( $M$ , г/дм<sup>3</sup>), содержанием и соотношением основных ионов;

– содержание биологически активных компонентов: органические вещества; газовый состав; специфические свойства.

Указанные критерии оценки, определения категорий минеральных питьевых вод приняты в нормативных документах [4, 5], а также в документах государств ЕврАзЭС [6].

Цель данной работы – анализ результатов мониторинга основного ионного солевого состава и содержания органических веществ в углекислых минеральных водах Шадринского месторождения, проведенного в 2005–2012 гг.

Лабораторные исследования проведены титриметрическими и фотометрическими методами. В качестве контрольного метода определения органических веществ использовали инструментальный метод определения общего органического углерода (ООУ или ТОС – Total organic carbon) на анализаторе ТОС-L<sub>CPN/CPN</sub> (изготовитель Shimadzu, Япония) [7, 8]. Химический анализ проводили как в нативных (непосредственно из скважины), так и в бутилированных газированных минеральных водах восьми скважин Шадринского месторождения в период 2005–2012 гг. в различное время года (зимой, весной, летом, осенью).

Состав органических веществ в минеральных водах формируется под влиянием многих факторов, в частности, биохимических процессов продуцирования и трансформации. Для развития биохимических процессов органические вещества являются энергетическим материалом (аминосоединения, соли жирных кислот, ароматические производные и др.)

Окисляемость характеризует общее содержание органических веществ в природных водах. Наиболее распространен перманганатный метод определения окисляемости воды, основанный на окислении органических веществ перманганатом калия при нагревании. Перманганатную окисляемость минеральных вод Шадринского месторождения определяли в щелочной среде [9], т. к. массовая концентрация хлорид-ионов в этих водах превышает 300 мг/дм<sup>3</sup>. Бихроматную окисляемость определяли кипячением с добавлением концентрированной особо чистой серной кислоты [10]. Мешающее влияние хлоридов устраняли добавлением сульфата ртути (2<sup>+</sup>), в качестве катализатора использовали сернокислое серебро. После окисления избыток бихромата определяли титрованием раствором соли Мора.

Процедура определения ООУ состояла из следующих стадий.

1. Подкисление пробы соляной кислотой до pH < 2 и продувка очищенным газом-носителем (очищенным воздухом) для удаления неорганического углерода.

2. Термическое каталитическое окисление оставшегося в пробе органического углерода до СО<sub>2</sub> – сжигание в токе кислородсодержащего газа.

3. Охлаждение, освобождение от водяных паров газовой смеси в электрическом осушителе.

4. Поглощение хлора и других галогенов в ловушке галогенов.
5. Детектирование образующегося  $\text{CO}_2$  на недисперсионном ИК-детекторе.

В таблице приведены диапазоны колебаний основных компонентов, перманганатной окисляемости, бихроматной окисляемости (при которой достигается более глубокая степень окисления), органическому углероду ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ). Данные о минерализации, основном химическом составе, содержании органических веществ по интегральным показателям качества воды получены в результате обработки результатов 30–70 химических анализов по каждой скважине за рассматриваемый период.

Расхождения контролируемых показателей незначительны, поэтому не представляется необходимым дифференцировать их по годам. Окисляемость вод Шадринского месторождения подвержена сезонным колебаниям, а также различна в бутилированных и нативных минеральных водах. Перманганатная и бихроматная окисляемости в бутилированных минеральных водах часто выше их значений в нативных водах. Характер сезонных колебаний зависит от гидрогеологического, гидробиологического режимов, т. е. изменения во времени процессов продуцирования, превращения и минерализации органических веществ. В интенсивно эксплуатируемых в последние годы скважинах № 315 и № 10 наблюдается изменение содержания органических веществ. Например, в минеральных водах из скважины № 315 за 2005 г. перманганатная окисляемость составляла 0,64–0,96 мгО/дм<sup>3</sup>, а в бутилированной 1,92–2,51 мгО/дм<sup>3</sup>. В 2008–2009 гг. перманганатная окисляемость нативной воды 0,5–0,8 мгО/дм<sup>3</sup>, а бутилированной 1,12–2,56 мгО/дм<sup>3</sup>. В 2011–2012 гг. перманганатная окисляемость минеральных вод не превышала 1,28 мгО/дм<sup>3</sup>, в бутилированной отмечено снижение значений до 0,96 мгО/дм<sup>3</sup>, при этом наблюдалось уменьшение значений ХПК до 2,47 мгО/дм<sup>3</sup>, а  $\text{C}_{\text{орг}}$  до 0,93 мгО/дм<sup>3</sup>. По данным, полученным с помощью анализатора ТОС- $\text{L}_{\text{CPN/CPN}}$ ,  $\text{C}_{\text{орг}} < 1$  мг/дм<sup>3</sup> (0,71 мг/дм<sup>3</sup>).

Перманганатная окисляемость минеральных вод из скважины № 10 за эти годы колебалась от 0,5 до 0,8 мгО/дм<sup>3</sup>, а в бутилированной от 1,28 до 2,88 мгО/дм<sup>3</sup> в 2012 г., ХПК снизилось до 7,84 мгО/дм<sup>3</sup>,  $\text{C}_{\text{орг}}$  – до 2,94 мг/дм<sup>3</sup> (по данным ТОС 2,43–2,59 мг/дм<sup>3</sup>).

Органические вещества разнообразны по своей химической природе и свойствам, в т. ч. по устойчивости к воздействию разных окислителей. Согласно ГОСТ [4] на воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые, массовая концентрация органических веществ в расчете на углерод ( $\text{C}_{\text{орг}}$ ) в лечебных водах не должна превышать 15 мг/дм<sup>3</sup>, а в лечебно-столовых 10 мг/дм<sup>3</sup>. Этот показатель входит в группу интегральных показателей качества воды, таких как перманганатная, бихроматная окисляемость (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК). Часто со-

Таблица. Нормируемое и найденное в течение 2005–2012 гг. содержание элементов в минеральных питьевых лечебно-столовых водах Шадринского месторождения

Наименование воды, эксплуати- руемая скважина	Общая минерали- зация, г/дм <sup>3</sup>	Содержание ионов, мг/дм <sup>3</sup>						Перманга- натная окисля- емость, мгО/дм <sup>3</sup>	Бихро- матная окисля- емость, мгО/дм <sup>3</sup>	C <sub>орг</sub>
		Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
«Шадринская 319», скв. № 319	6,0–9,5	1500–2500	50–170	110–210	800–1800	<25	3600–4600	0,5–5,0	не нормир.	≤10
	7,7–8,0	1950–2100	109–120	150–170	1250–1330	<2	4090–4300	0,64–3,12	2,13–10,39	0,8–3,9
скв. № 2Д	8,0–10,0	2200–2600	90–120	100–150	1100–1500	3–5	5000–5500	0,5–5,0	не нормир.	≤10
	9,1–9,7	2450–2620	90–99	118–123	1407–1420	<2	4950–5400	0,96–2,24	4,08–15,15	1,53–5,68
«Шадринская 3», скв. № 317	7,0–10,0	2100–3100	30–150	50–170	1000–2000	<25	4500–5500	0,5–5,0	не нормир.	≤10
	9,0–9,7	2590–2710	75–92	106–116	1410–1530	<2	4930–5300	0,80–2,56	6,35–17,94	2,38–6,73
«Шадринская 3», скв. № 317Д	7,0–10,0	2100–3100	30–150	50–170	1000–2000	<25	4500–5500	0,5–5,0	не нормир.	≤10
	9,0–9,7	2590–2710	75–92	106–116	1410–1530	<2	4930–5300	1,12–3,68	3,33–18,8	2,08–7,05
«Шадринская 315», скв. № 315	7,0–10,0	2100–2600	140–180	130–250	1200–1600	<15	4500–5500	0,5–5,0	не нормир.	≤10
	8,8–9,3	2180–2310	155–175	205–230	1430–1490	<2	4880–5080	0,64–2,56	2,25–17,34	0,84–6,5
скв. № 312	10,5–11,9	2700–3400	90–150	50–150	1300–1600	<25	5300–7000	0,5–5,0	не нормир.	≤10
	11,1–11,4	3010–3060	112–114	132–140	1460–1480	<2	6380–6590	0,77–1,44	3,43–6,53	1,29–2,45
«Шадринская 1», скв. № 10	3,6–5,0	950–1400	<100	<100	650–1000	<10	2000–2700	0,5–5,0	не нормир.	≤10
	4,2–4,5	1085–1189	53–58	80–83	674–745	<2	2257–2416	0,64–3,04	7,84–12,96	2,94–4,86
скв. № 4Т	2,0–3,5	700–850	15–25	15–25	650–750	200–300	500–650	0,5–5,0	не нормир.	≤10
	2,2–2,3	703–717	20–22	24–25	674–681	220–256	590–620	2,88–3,84	8,19–9,52	3,07–3,57

Примечание: для каждой скважины в верхней строке указаны нормируемые значения показателей, в нижней – результаты лабораторных исследований.

держание  $C_{\text{орг}}$  составляет примерно 1/3 величины ХПК. По ГОСТ [4] перманганатная окисляемость минеральных вод должна находиться в пределах 0,5–5,0 мг/дм<sup>3</sup> потребленного кислорода, в исключительных случаях может достигать 10,0 мг/дм<sup>3</sup> потребленного кислорода.

Бихроматная окисляемость или ХПК по литературным данным близка к 100 % [11]. Величины ХПК служат для определения суммарного содержания ОВ. Последнее рассчитывается по формуле

$$C_{\text{орг}} = \frac{a \cdot 12}{32},$$

где  $a$  – величина ХПК.

Содержание органического вещества находят, умножая полученное значение на 2 [12, 13]. Отношение ХПК к  $C_{\text{орг}}$  используют для характеристики степени окисленности органических веществ, которая служит косвенным показателем их химической природы и происхождения [12]. Полученные данные (см. таблицу) свидетельствуют о стабильности минерализации, основного ионно-солевого состава минеральных вод Шадринского месторождения, что соответствует нормам, установленным для минеральных питьевых и лечебно-столовых вод. Значения перманганатной окисляемости,  $C_{\text{орг}}$  во всех исследуемых скважинах не выходят за пределы нормативов. Уменьшение содержания органических веществ за последние годы, по-видимому, связано с интенсивной эксплуатацией скважин.

В результате проведенных исследований минеральных вод Шадринского месторождения подтверждается стабильность по минерализации, содержанию основных компонентов в различные сезоны года. Минеральный состав, перманганатная окисляемость,  $C_{\text{орг}}$  вод соответствуют нормируемым показателям. В скважинах с интенсивной эксплуатацией (№ 315 и № 10) за последние годы отмечено снижение содержания органических веществ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правила разработки и охраны месторождений минеральных вод и лечебных грязей: Постановление Госгортехнадзора РФ от 06.06.2003 г. № 72. Зарегистрировано в Минюсте РФ 17 июня 2003 г. № 4698.
2. Положение о осуществлении государственного мониторинга водных объектов: Постановление Правительства РФ от 10 апреля 2007 г. № 219.
3. Водный кодекс Российской Федерации от 03.06.2006 № 74-ФЗ. Принят ГД ФС РФ 12.04.2006.
4. ГОСТ Р 54316–2011 Воды минеральные природные питьевые. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2011. 41 с.
5. СанПиН 2.1.4.1116-02 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества.
6. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю): Утверждены Решением

- Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 года № 299/ глава II, раздел 9. Требования к питьевой воде, расфасованной в емкости.
7. ГОСТ Р 52991–2008 Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. М. 2009. 25 с.
  8. М-02-2405-09 Методика выполнения измерений массовой концентрации общего углерода, общего неорганического углерода, общего органического углерода, неудаляемого органического углерода и общего азота в питьевых, природных (в том числе подземных), сточных и технологических (оборотных и рециркуляционных) водах с помощью анализатора ТОС «Shimadzu». СПб. 2009.
  9. ГОСТ 23268.0–78 Воды минеральные питьевые, лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы анализа. М. 1981. 101 с.
  10. Унифицированные методы анализа воды / под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1973.
  11. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Изд. 2-е. М.: СЭВ, 1974. С. 126–134.
  12. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 443 с.
  13. *Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А.* Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Гидрометеиздат, 1973. С. 64–74.

**Сведения об авторах:**

Жернакова Зинаида Михайловна, к. х. н., старший научный сотрудник, отдел физико-химических методов исследований, ФБУН «Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Роспотребнадзора (ФБУН ЕМНЦПОЗРПП Роспотребнадзора), 620014, г. Екатеринбург, ул. Попова, 30

Деева Надежда Николаевна, научный сотрудник, отдел физико-химических методов исследований, ФБУН ЕМНЦПОЗРПП Роспотребнадзора, 620014, г. Екатеринбург, ул. Попова, 30

Смагина Наталья Викторовна, младший научный сотрудник, отдел физико-химических методов исследований, ФБУН ЕМНЦПОЗРПП Роспотребнадзора, 620014, г. Екатеринбург, ул. Попова 30

Слышкина Татьяна Вадимовна, к. т. н., заведующая отделом физико-химических методов исследований, ФБУН ЕМНЦПОЗРПП Роспотребнадзора, 620014, г. Екатеринбург, ул. Попова, 30

Печерских Елена Глебовна, к. х. н., доцент, ФГАОУ ВПО УРФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19; e-mail: u721@ua.ru