

# ИОННЫЙ состав БУТИЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД КАВКАЗСКОГО РЕГИОНА: ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

**Систематизированы результаты многолетних наблюдений за содержанием большого числа ионов, относящихся к матричным компонентам, а также данные аналитического контроля биогенных и токсичных форм элементов в популярных бутилированных минеральных водах Кавказского региона. Оценено влияние антропогенных факторов и эксплуатационной нагрузки источников известных месторождений на качество природной воды, розлитой в потребительскую тару.**

## Введение

Опубликованные ранее [1-15] результаты анализа анионного и катионного состава бутилированных вод большого числа природных источников Кавказского региона детально не обсуждались. В указанных публикациях методами ионной хроматографии, экстракционной редокс-фотометрии, ионометрии, проточно-инжекционного кондуктометрического и потенциометрического титрования выполнен вещественный анализ бутилированных вод «Эссентуки №2», «Эссентуки №4», «Эссентуки №17», «Кисловодская целебная», «Новотерская целебная», «Славяновская», «Нагутская 26», «Нарзан». Определено содержание макро- ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) и микрокомпонентов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ).

Целью настоящего сообщения является установление особенностей ионного состава популярных бутилированных вод Кавказского региона и оценка экологической ситуации известных месторождений, влияющей на качество воды природных источников.

**Е.В. Елипашева\***,

кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**Е.В. Наянова,** аспирант, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**Г.М. Сергеев,** доктор химических наук, профессор кафедры аналитической

В настоящее время важное значение имеет контроль содержания ионных форм токсичных и биогенных компонентов в природных водах. Экологический мониторинг необходим, поскольку усиливается антропогенное влияние и повышаются эксплуатационные нагрузки известных месторождений, что приводит к ухудшению качества природных питьевых вод [16-19].

В этой связи известна роль природных, техногенных и смешанных факторов. Если ограничиться неорганическими анионами, а также катионами щелочных, щелочноземельных элементов и аммония, то природные факторы определяют качество воды по содержанию  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ; смешанные факторы с приоритетом природных — по жесткости ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ), минерализации ( $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ), смешанные факторы с приоритетом техногенных ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{NH}_4^+$ ). Техногенные факторы определяют качество воды, в том числе по  $\text{BrO}_3^-$ , образующегося при обработке озоном природной воды, содержащей бромид-ионы, или вследствие обеззараживания стеклянной (пластиковой) тары растворами дезинфектантов (например, гипохлоритом).

При естественном функционировании природных источников, не испытывающих антропогенных воздействий, важным является установление общих закономерностей распределения микрокомпонентов в зависимости от содержания матричных ионов в подземных питьевых водах различных месторождений [16].

Таким образом, актуальность решения вышеназванных задач обусловлена, с одной стороны, экологическими проблемами водных ресурсов, с другой — вопросами соответствия торговых марок бутилированных минеральных вод заявленному производителем образцу. Последнее объясняется тем, что некоторые бутилированные воды представляют собой имитацию природной воды,

\*Адрес для корреспонденции: Shlena@bk.ru

качество которой не удовлетворяет требованиям соответствующих нормативных документов [20, 21].

Условия, способствующие формированию химического состава вод, распределены согласно широтной и вертикальной зональности. Такие процессы являются вероятностно-детерминированными, ограниченные определенным числом геохимических ситуаций, и, следовательно, они прогнозируемые.

Для идентификации природных вод, относящихся к определенному геохимическому типу, можно использовать принцип соподчиненности характерных признаков с применением выборочного коэффициента ранговой корреляции Спирмена (R) [22]:

$$R = 1 - 6 \frac{\sum d_i^2}{n^3 - n}$$

где  $d_i = x_i - y_i$  для двух идентификационных признаков ( $x_i$  и  $y_i$ ), расположенных в заданной последовательности (в порядке убывания или возрастания определенного качества);  $n$  — объем выборки. Между признаками

химии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им.

Н.И. Лобачевского  
**С.К. Игнатов**,  
доктор химических наук, профессор кафедры фотохимии и спектроскопии химического факультета, ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

существует значимая ранговая корреляционная связь, если  $|R| > K_r$ . Критическая точка ( $K_r$ ) рассчитывается по уравнению:

$$K_r = k_t(\alpha, f) \sqrt{\frac{1 - R^2}{n - 2}},$$

здесь  $k_t(\alpha, f)$  — критическая точка двухсторонней области распределения Стьюдента (табличная величина);  $\alpha$  — уровень значимости (0,95);  $f = n - 2$ .

Двумя качественными идентификационными признаками могут являться, например, среднее содержание макрокомпонента (компонентов), «задающего» примесный состав природных вод, и «отвечающая» данной гидрогеологической ситуации концентрация примесного токсичного или биогенного иона.

Выявление региональной специфики химического состава вод и установление особенностей естественного функционирования минеральных источников по характерным показателям является важной задачей аналитической химии.

**Таблица 1**

Результаты анализа макрокомпонентного ионного состава (средние значения, мг/л) некоторых бутилированных минеральных вод;  $n = 9$ ;  $P = 0,95$

Минеральная вода	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
«Эссентуки №17»	5700±300	1700±70	90±5	2900±140	4,5±0,2	27±3	54±5
«Эссентуки №4»	4400±200	1600±60	56±3	2300±100	3,5±0,2	17±2	45±4
«Нагутская 26»	3200±200	670±30	160±8	1400±70	3,5±0,2	8±1	24±3
«Эссентуки №2»	1800±100	690±30	1110±60	670±30	13,0±0,6	17±2	92±8
«Кисловодская целебная»	1600±80	40±2	1700±80	440±20	6,0±0,4	124±10	150±15
«Новотерская целебная»	1550±80	510±25	1100±50	850±40	27±1	25±2	155±10
«Нарзан»	1500±80	210±10	320±15	140±6	2,5±0,2	50±5	275±14
«Славяновская»	1300±70	150±8	600±30	630±30	12,0±0,6	17±2	180±10

**Таблица 2**

Результаты анализа микрокомпонентного ионного состава (средние значения, мг/л) некоторых бутилированных минеральных вод;  $n = 9$ ;  $P = 0,95$

Минеральная вода	$\text{NO}_3^-$	$\text{F}^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{SeO}_3^{2-}$	$\text{I}^-$
«Эссентуки №17»	1,0±0,2	2,3±0,1	< 0,06	$(3,3±0,2) \cdot 10^{-2}$	1,3±0,1
«Эссентуки №4»	1,2±0,3	2,3±0,1	2,0±0,2	$(4,8±0,2) \cdot 10^{-2}$	1,0±0,07
«Нагутская 26»	1,3±0,3	2,4±0,1	< 0,06	$(4,6±0,3) \cdot 10^{-2}$	0,38±0,04
«Эссентуки №2»	3,0±0,3	2,0±0,1	2,0±0,3	$(4,4±0,4) \cdot 10^{-2}$	0,31±0,03
«Кисловодская целебная»	16,0±0,6	1,5±0,2	< 0,06	$(3,0±0,6) \cdot 10^{-4}$	0,09±0,01
«Новотерская целебная»	10,0±0,4	1,9±0,2	< 0,06	$(2,3±0,2) \cdot 10^{-2}$	0,21±0,02
«Нарзан»	2,8±0,3	0,9±0,1	< 0,06	$(6,3±0,9) \cdot 10^{-3}$	0,17±0,02
«Славяновская»	4,4±0,6	1,7±0,1	3,0±0,3	$(2,5±0,2) \cdot 10^{-2}$	0,29±0,03

## Результаты и их обсуждение

**А**нализ бутилированных минеральных вод: экологическая ситуация

Макро- и микрокомпонентный ионный состав некоторых бутилированных минеральных вод Кавказского региона приведен в табл.1 и 2. Полученные данные представляют результаты контроля (6/год) в период 2006-2011 гг. не менее трех партий воды (каждая из 3 образцов) и экспертизы трех проб каждого образца одного наименования и производителя.

Проверка по F-критерию Фишера и t-критерию Стьюдента [23] не выявила различий в содержании аналитов, которые могли быть обусловлены материалом тары и временем выпуска торговой продукции. Систематизация данных мониторинга дает основание сделать заключение о том, что для исследованных минеральных вод изменение концентраций макро- и микрокомпонентов варьируется в пределах от 5 до 20% от среднего значения и носит случайный характер.

Суммарная относительная погрешность ионохроматографического определения концентраций искомых аналитов и катионов на уровне 0,05-2 мг/л не превышала 15-20%, в диапазоне 10-100 мг/л — 5-10%. Для бромат-ионов ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  мг/л) погрешность анализа 5-7%. Для экстракционно-фотометрического редокс-определения селена и иодид-ионов в области концентраций  $1 \cdot 10^{-4}$ -1 мг/л погрешность составляет 10-25%, предел обнаружения  $5 \cdot 10^{-5}$  мг/л.

Во всех исследуемых минеральных водах концентрация ионов  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  меньше пределов обнаружения (соответственно,  $2 \cdot 10^{-1}$ ;  $2 \cdot 10^{-1}$ ;  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $1 \cdot 10^{-2}$ ;  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 2,0 и 6,0 мг/л).

**Таблица 3**

Фторидный и иодидный факторы некоторых минеральных вод

Фактор «соподчиненности»	Характерный признак (концентрация макрокомпонента) и диапазон содержаний примесного иона (мг/л)	
Фторидный $R(K_t) = 1(0)$	$C(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$	$\text{F}^-$
	0,5-45	1-2,4
Иодидный $R(K_t) = 1(0)$	$\text{Na}^+$	$\text{I}^-$
	140-3000	(0,1-0,2) – (1,0-1,3)

**Ключевые слова:** бутилированные минеральные воды Кавказского региона, ионный состав, экологический мониторинг

Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание токсичных фторид-, нитрат-, нитрит-, бромид-, бромат-ионов, а также нормируемых катионов не превышает предельных значений и удовлетворяет требованиям соответствующих нормативных документов.

*Особенности анионного и катионного состава некоторых бутилированных минеральных вод*

**Фторид-ионы.** Воды, содержащие катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , в основном, недонасыщены фторидами и способны активно их накапливать. В связи с различной растворимостью фторидов кальция (магния) и катионов щелочных металлов переход анионов  $\text{F}^-$  из пород в подземные воды, а также их концентрация зависят от величины отношения  $C(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / C(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ .

Чем больше указанное отношение для природных вод, тем больше фторид-ионов при прочих равных условиях они содержат (табл. 3).

**Нитрат-ионы.** Поскольку нитраты основных катионов природных вод не образуют осадков, наблюдается симбатность изменения концентрации нитрат-ионов с увеличением общего содержания растворимых солей для вод с минерализацией больше 2 г/л. Кроме минерализации вод концентрация нитратов определяется процессами денитрофикации и нитратредукции ( $\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- \leftrightarrow \text{NH}_4^+$ ), изменяющих миграционные формы и содержание азота. Максимальная концентрация нитратов (не превышающая ПДК) установлена в минеральной воде «Кисловодская целебная» ( $16,0 \pm 0,6$ ) мг/л.

**Селенит- и иодид-ионы.** Причиной повышенного содержания селена (IV) в Кавказских минеральных водах (по сравнению с селенодефицитными, характерными для центральных областей Европейской части России) является близость залегания водоносных горизонтов и нефтегазоносных геологических структур, обогащенных серой.

Концентрация иодидов в минеральных водах зависит от особенностей геохимических условий формирования состава подземных вод данного месторождения. Отмечена взаимосвязь содержания иодид-ионов и катионов  $\text{Na}^+$  (табл. 3).

Принимая во внимание средние значения результатов анализа и погрешности определения иодид-ионов в различных партиях одной и той же торговой марки

бутилированных минеральных вод, представляется возможным идентификация некоторых из них. По этому признаку отличаются «Кисловодская целебная», «Нарзан», «Нагутская 26».

Катионы щелочных и щелочноземельных элементов. Установлено, что в минеральных водах, имеющих рН 5,3-5,8, розлитых в стеклянную тару, концентрация ионов  $\text{Na}^+$  выше по сравнению с их содержанием в природном источнике или в пластиковой упаковке. В столовой воде «Кисловодская курортная» концентрация ионов  $\text{Na}^+$  составляет: в стеклянной таре —  $53 \pm 3$  мг/л; в пластиковой упаковке —  $3,4 \pm 0,2$  мг/л. В лечебно-столовой воде «Ессентуки №2» концентрация  $\text{Na}^+$ : в стеклянной таре —  $1260 \pm 60$  мг/л; в пластиковой упаковке —  $670 \pm 30$  мг/л. По-видимому, со временем на гидратированной поверхности стекла происходит вытеснение ионов  $\text{Na}^+$  катионами гидроксония. Такие процессы затруднены в случае вод природной «газации» с рН > 6 и относительно большой концентрацией гидрокарбонатов. Следует отметить отсутствие влияния материала тары на содержание ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Природные воды Кавказского региона отличаются повышенной концентрацией ионов  $\text{Na}^+$  (140-3000 мг/л); отношение  $\text{C}(\text{Na}^+) / \text{C}(\text{K}^+)$  находится в диапазоне 30 -640. Указанные признаки наиболее характерны для минеральных вод «Ессентуки №17» и «Нагутская 26» (соответственно,  $2900 \pm 140$  и  $1400 \pm 70$  мг/л  $\text{Na}^+$ ). В бутилированных природных водах «Нарзан» и «Славяновская» по сравнению с другими водами этого же региона отмечено высокое содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  —  $275 \pm 14$  и  $180 \pm 10$  мг/л. Максимальной величиной отношения  $\text{C}(\text{Ca}^{2+}) / \text{C}(\text{Mg}^{2+})$  характеризуется вода «Славяновская» ( $11 \pm 1$ ).

## Заключение

Основным итогом выполненной работы является описание особенностей ионного состава, оценка экологической ситуации и установление идентификационных признаков некоторых бутилированных минеральных вод Кавказского региона. Установлены особенности анионного и катионного состава некоторых бутилированных минеральных вод Кавказского региона России. Концентрации определяемых токсичных катионов и анионов не превос-

ходят предельных значений и удовлетворяют требованиям нормативных документов. Показано, что фторидный и иодидный факторы являются специфическими для некоторых источников минеральных вод. Указанные ионы могут служить химическими маркерами соответствия бутилированных минеральных вод заявленному производителем типу и наименованию воды.

## Литература

1. Сергеев Г.М. Определение иодид-ионов методом экстракционной редокс фотометрии / Г.М. Сергеев, Е.В. Шляпунова, И.В. Макеева // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 1. С. 49-54.
2. Шляпунова Е.В. Экстракционно-отометрическое редокс-определение Se (IV) в некоторых минеральных водах / Е.В. Шляпунова, О.В. Кирюшкина, Г.М. Сергеев // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 3-4. С. 297-301.
3. Сергеев Г.М. Редокс экстракционно-фотометрическое определение иодидов в минеральных водах / Г.М. Сергеев, Е.В. Шляпунова // Завод. лаб.: Диагност. матер. 2007. Т. 73. № 6. С.15-17.
4. Шляпунова Е.В. Анализ минеральных вод методом анионной хроматографии Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 3. С. 527-533.
5. Шляпунова Е.В. Высококочувствительное редокс-фотометрическое определение селена и иодид-ионов в минеральных водах / Е.В. Шляпунова, В.П. Сергеева, Г.М. Сергеев // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 3. С. 242-246.
6. Шляпунова Е.В. Анионная хроматография и редокс-фотометрия в анализе питьевых вод / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып.5. С. 730-735.
7. Шляпунова Е.В. Применение анионита «ANIEKS-N» для ионохроматографического анализа минеральных вод / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев //Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 1. С. 27-29.
8. Шляпунова Е.В. Мониторинг природных столовых и питьевых минеральных вод: взаимосвязь содержания микро ( $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) и макро ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) компонентов / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев, М.С. Пискунова // Аналитика и контроль. 2008. Т. 12. № 1-2. С. 53-60.
9. Шляпунова Е.В. Ионохроматографический контроль содержания катионов щелочных и щелочноземельных элементов в некоторых природных питьевых водах / Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев // Вестник ННГУ. 2008. № 4. С. 65-70.
10. Шляпунова Е.В. Ионохроматографический анализ питьевых вод на содержание бромат-ио-

нов / Е. В. Шляпунова, Г. М. Сергеев // Завод. лаб.: Диагност. матер. 2009. Т. 75. № 11. С. 13-17.

11. Шляпунова Е. В. Избирательное определение разновалентных форм селена в питьевых водах / Е. В. Шляпунова, Г. М. Сергеев // Вестник ННГУ. 2009. № 6. С. 82-86.

12. Шляпунова Е. В. Экологический мониторинг: анализ и идентификационные признаки природных питьевых вод / Е. В. Шляпунова, Г. М. Сергеев // Вестник ННГУ. 2010. № 1. С. 116-121.

13. Елипашева Е. В. Проточно-инжекционный анализ питьевых вод. Кондуктометрическое определение минерализации и гидрокарбонатов / Е. В. Елипашева, П. Н. Куликов, В. П. Сергеева, Г. М. Сергеев // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 187-193.

14. Елипашева Е. В. Избирательное определение ионов кальция в природных водах методами проточно-инжекционной кондуктометрии и потенциометрического титрования / Е. В. Елипашева, П. Н. Куликов, А. С. Камашева, Г. М. Сергеев // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 194-201.

15. Сергеев Г. М. Ионметрическое определение хлоридов в питьевых водах различной минерализации / Г. М. Сергеев, Е. В. Елипашева, Д. В. Сладков,

П. Н. Куликов // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 12. С. 18-21.

16. Крайнов С. Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. М.: Наука, 2004. 677 с.

17. Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнений. М.: Наука, 1978. 208 с.

18. Зекцер И. С. Подземные воды как компонент окружающей среды. М.: Научный мир, 2001. 328 с.

19. Моисеенко Т. И. Закисление вод: Факторы, механизмы и экологические последствия. М.: Наука, 2003. 276 с.

20. Государственный контроль качества минеральной воды и напитков. Справочник ТК по стандартизации. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 840 с.

21. ГОСТ 13273-88. Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. М.: Изд-во стандартов, 1988. 28 с.

22. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учеб. пособие для вузов. 9-е изд. М.: Высш. шк., 2003. 479 с.

23. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

E.V. Elipasheva, E.V. Nayanova, G.M.Sergeev, S.K.Ignatov

## IONIC COMPOSITION OF BOTTLED MINERAL WATER OF THE CAUCASUS REGION: ENVIRONMENTAL MONITORING

Results of long-term observations of contents of many ions which are matrix components and data of analytical control of biogenic and toxic element forms in popular bottled mineral water of the Caucasus region are systematized. Influence of anthropogenic factors and workload of water sources on quality of bottled natural water is estimated.

**Key words:** bottled mineral water of the Caucasus region, ionic composition, environmental monitoring