Критерии оценки качества и идентификация минеральных питьевых столовых вод

О.Л. Буткова, Е.В. Хорошева
ГУ ВНИИ пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности (Москва)

С середины 80-х годов прошлого столетия в России увеличилось потребление минеральных питьевых столовых вод. Тенденция к росту доли их потребления в общей номенклатуре неизменна.

К минеральным питьевым столовым водам в соответствии с терминологией ФАО/ВОЗ [1] относят воды с показателем «минерализация» (М) менее 1 г/дм^3, подземного происхождения, постоянного состава и разливаемые без его изменения.

Если в европейских странах наибольшим спросом пользовались воды с низкой минерализацией, такие, как «Перье», «Эвиан», и др., то в России, обладающей уникальными месторождениями минеральных вод, традиционно разливали преимущественно воды лечебно-столовые и лечебные, т.е. воды с М выше 1 г/дм^3. И лишь в последние десятилетия изменилась структура производства и потребления расфасованной в емкости минеральной воды.

Увеличение спроса и соответственно квоты минеральных столовых вод на потребительском рынке связано с процессами антропогенного воздействия на поверхностные и грунтовые воды, обеспечивающие системы централизованного и нецентрализованного питьевого водоснабжения, и ухудшением качества питьевой воды.

С ростом номенклатуры разливаемых минеральных вод возросло количество фальсификаций продукции, что, в свою очередь, актуализировало проблему их идентификации

В то время как задача идентификации и подтверждения генезиса минеральных лечебных и лечебно-столовых вод трудна, но разрешима [2], проблема подтверждения соответствия состава столовых вод их наименованию до настоящего времени практически не решалась.

Минеральные воды разливают по общим [3] или индивидуальным для каждого наименования техническим условиям. В этих документах описаны качественные характеристики, выраженные посредством регламентирования количественного содержания основных макрокомпонентов, значения показателя «минерализация» и специфических компонентов и сформулированы требования к безопасности вод. Кроме того, в документах общего назначения [4] установлены предельно допустимые содержания токсичных элементов в водах.

Европейские требования к безопасности и качеству минеральных вод [5] в отношении содержания ксенобиотиков, таких, как пестициды, нефтепродукты, полиароматические углеводороды и др., не совпадают с отечественными из-за отсутствия аналогичных нормативов в действующих документах.

В отечественной литературе имеются разрозненные сведения [6–8], посвященные миграции персистентных токсикантов в минеральные воды, которые так же могли бы быть использованы в качестве идентификационных показателей.

Ранее [9], исследуя закономерности формирования минеральных лечебно-столовых и лечебных вод, служащие основой для их идентификации, нашли, что выявление генезиса базируется на комплексе данных об основном химическом составе и содержании специфических компонентов.

Задача идентификации минеральных столовых вод значительно сложнее.

По органолептическим признакам столовые воды различаются незначительно, так как вкусовые качества формируются соотношением основных ионов, таких, как гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды, кальций, магний, натрий и калий, и их количеством.

Так как суммарное содержание основных ионов лимитировано величиной 1 г/л, оно практически не оказывает влияния на вкус воды. Вместе с тем существенное влияние на вкус или его «маскировку» оказывает насыщение вод диоксидом углерода, повышающее жаждоутоляющие свойства воды. Таким образом, технологический прием — газирование вод — еще больше уменьшает различия в органолептических свойствах.

Кроме того, в отличие от подземных вод с высокой минерализацией, содержащих в значимых количествах такие специфические компоненты, как литий, стронций, бораты, силикаты, позволяющие их идентифицировать, в столовых водах эти компоненты, как правило, присутствуют в низких концентрациях, что значительно усложняет идентификацию.

Если на первом этапе исследований информация о содержании и соотношении макрокомпонентов может служить основой для объединения столовых вод в группы, то идентифицировать воду конкретного наименования на основании таких данных не представляется возможным.

Поэтому задача установления генезиса столовых вод может быть решена только на основании данных химических анализов максимально возможного количества микроэлементов и выявлении соотношений комплекса компонентов, характерных для вод одинакового происхождения.

Состав подземных вод формируется во времени, подчиняется строгим закономерностям, зависящим от тектоники, истории геологического развития планеты и отдельных геологических структур, рельефа, климата [10].

Существующее многообразие типов минеральных вод обусловлено геохимической ситуацией водоносных горизонтов конкретных регионов. Конечный этап формирования представляет собой равновесие системы «*вода* ⇔ *порода*» и выражается формулой: *вода* ⇔ *неорганические соединения* ⇔ *органические соединения* ⇔ *газы* [11].

Так как цель работы — выявление комплекса специфических, присутствующих в водах компонентов, их соотношения присущим данному водоносному горизонту (ВГ), называемым в дальнейшем «идентификационными комплексами» (ИК), то при прогнозировании ИК рассматривали влияние геохимии водовмещающих пород на формирование состава воды.

Например, взаимодействие воды с карбонатными породами, самые распространенные минералы которых — целестин и стронцианит, обусловливает присутствие стронция, а повышенное содержание лития характерно для вод, залегающих в глинистых водовмещающих породах [12].

Были изучены химические составы многочисленных проб вод, отобранных из скважин, вскрывающих Касимовский, Гжельско-Ассельский, Окско-Протвинский, Подольско-Мячиковский и Каширский водоносные горизонты, Московского артезианского бассейна.

Полученную в результате мониторинга аналитическую информацию систематизировали и использовали для обоснования критериев идентификации вод.

После статистической обработки данных химических анализов нашли достоверные диапазоны содержания компонентов для каждого водоносного горизонта (табл. 1).

Сравнивая данные по содержанию компонентов в пробах вод, отобранных из разных скважин, вскрывающих определенный водоносный горизонт, установили, что концентрации макро- и микрокомпонентов незначительно меняются.

Такие изменения характерны для всех водоносных горизонтов, зависят от неравномерного распределения минералов, составляющих водовмещающие породы, и наличия зон повышенной трещиноватости и закарстованности.

Наличие закарстованности и трещиноватости в отдельных зонах нарушает линии водоупоров, разделяющих водоносные горизонты, что способствует смешению вод из различных горизонтов и, следовательно, приводит к локальным изменениям их состава. Кроме того, рост концентраций некоторых компонентов в водах, принадлежащих одному водному горизонту, зависит напрямую от глубины скважины, т.е. гидрогеохимической зональности [13].

Таблица 1

Компонент	Водоносные горизонты						
	Окско-Тарусский (C_1 ok-tr)	Турабьевский (C_3trb)	Гжельско-Ассельский (C_3g-P_1a)	Касимовский (C_3ksm)	Окско-Протвинский (C_1 ok-tr)	Каширский (C_2 kš)	Подольско-Мячиковский (C_2 pd-mč)
Содержание компонентов, мг/л							
Li	<0,01	<0,01	<0,01	0,02–0,04	0,03–0,09	0,1–0,2	0,18–0,20
K	3–8	0,1–4,5	5–12	6–15	8–14	10–15	14–16
Na	9–40	2–26	30–150	18–44	30–90	30–50	26–40
Mg	18–25	5–15	30–60	28–48	40–60	50–70	60–120
Ca	85–130	20–80	110–130	80–120	90–130	70–140	75–160
Sr	0,3–0,8	0,05–0,3	0,1–0,7	0,8–1,2	1–8	15–18	15–22
F	0,2–0,5	0,1	0,2–0,4	0,7–1,0	1,0–3,4	3–5	3,5–4,8
Cl	4–60	1–38	50–210	20–100	30–50	3–40	3–17
SO_4	20–60	4–33	80–200	40–90	120–500	300–500	300–800
HCO_3	350–420	150–287	340–460	300–350	200–310	170–210	213–270
H_3BO_3	<2,5	<2,5	2–24	2–5	3–13	2–7	6–10
SiO_2	4–7	5–13	10–20	6–17	5–9,0	10	6–10
Минерализация	0,5–0,8	0,3–0,5	0,7–1,2	0,5–0,8	0,4–0,7	0,6–1,1	0,6–1,4

Таблица 2

Компонент	Водоносные горизонты						
	Окско-Тарусский (C_1 ok-tr)	Турабьевский (C_3trb)	Гжельско-Ассельский (C_3g-P_1a)	Касимовский (C_3ksm)	Окско-Протвинский (C_1 ok-tr)	Каширский (C_2 kš)	Подольско-Мячиковский (C_2 pd-mč)
Нормализованные единицы (НЕ)							
Li	—	—	—	1	2	5	6,3
Na	1,7	1	6,4	2,2	4,3	2,9	2,4
Mg	2,1	1	4,5	3,8	5	6	9
Ca	2,1	1	2,4	2	2,2	2,1	2,4
Sr	2,5	1	2	5	22,5	80	92,5
F	3	1	3	8	12	40	41
Cl	3,2	2	13	6	4	2,1	1
SO_4	2,4	1	8,2	3,8	18,2	23,5	35,3
HCO_3	2	1,2	2,1	1,7	1,3	1	1,3
H_3BO_3	—	—	6	1	2,7	1,5	2,7
SiO_2	1	1,8	3	2	1,4	2	1,6

Из данных табл. 1 видно, что диапазоны концентраций некоторых компонентов, а также значения показателя «минерализация» (М) в водах из различных водоносных горизонтов близки или тождественны.

По подобию макрокомпонентных составов объединили воды различных горизонтов в группы. К первой группе отнесли воды Окско-Тарусского (C_1ok-tr) и Турабьевского (C_3trb) горизонтов. Водовмещающие породы Окско-Тарусского горизонта составлены известняками с прослоями глин и песчаников. Турабьевский горизонт приурочен к известнякам и доломитам, кровля горизонта залегает под юрскими глинами. Формирование вод в похожих водоносных горизонтах обусловило подобие ионно-солевого состава, выражаемого формулой

$$\frac{HCO_3}{Ca\ Mg}.$$

По тому же принципу во вторую группу объединили воды — Гжельско-Ассельского и Касимовского горизонтов. Гжельско-Ассельский горизонт представлен известняками. Водовмещающие породы Касимовского горизонта состоят из светлых известняков и доломитов, в различной степени трещиноватыми и закарстованными, с выдержанными по простиранию и мощности первоцветными глинистыми прослоями.

Воды этой группы относят к хлоридным сульфатным гидрокарбонатным натриево-магниево-кальциевым или сульфатным хлоридным гидрокарбонатным натриево-магниево-кальциевым. Их ионный состав выражен похожими формулами:

$$\frac{HCO_3\ SO_4\ Cl}{Ca\ Mg\ Na} \text{ или } \frac{HCO_3\ Cl\ SO_4}{Ca\ Mg\ Na}.$$

В третью группу объединили воды с высоким содержанием сульфатов Каширского, Подольско-Мячиковского и Окско-Протвинского горизонтов. Все эти горизонты приурочены к известнякам и доломитам с незначительными прослоями глин и мергелей. Окско-Протвинский водоносный горизонт отличается наличием трещиноватых известняков.

Макрокомпонентный состав вод третьей группы описывается как гидрокарбонатный сульфатный магниево-натриево-кальциевый или гидрокарбонатный сульфатный натриево-магниево-кальциевый и выражается так же подобными формулами

$$\frac{SO_4\ HCO_3}{Ca\ NaMg} \text{ или } \frac{SO_4\ HCO_3}{Ca\ Mg\ Na}.$$

Установленные различия между группами вод в отношении ионно-солевого состава очевидны. В пределах одной группы, воды так же отличаются между собой.

Для выявления набора отличительных компонентов для каждого водоносного горизонта провели нормализацию аналитической информации после усреднения химических данных, т.е. приняли минимальное значение концентрации каждого компонента за единицу, затем относительно его рассчитывали содержания аналогичного компонента в других водных горизонтах. Получили данные (табл. 2), наглядно демонстрирующие

индивидуальные характеристические наборы для каждого изучаемого водоносного горизонта.

Из данных табл. 2 видно, что воды Окско-Тарусского и Турабьевского горизонтов, объединенные по ионно-солевому составу в первую группу, различаются не только концентрациями кальция, магния, гидрокарбонатов, хлоридов, сульфатов, но и содержанием диоксида кремния.

Согласно данным табл. 2, для дифференцирования вод второй группы — Гжельско-Ассельского и Касимовского горизонтов, характеризующимся похожими формулами, целесообразно использовать данные по содержанию лития, натрия, стронция, фторидов и сульфатов. Для обоих водоносных горизонтов характерна повышенная концентрация боратов и силикатов.

Повышенное содержание боратов характерно также и для вод третьей группы. Как и в ранее рассмотренных случаях, воды третьей группы объединены по принципу подобия составов и относятся к гидрокарбонатно-сульфатным натриево-магниево-кальциевым (магниево-натриево-кальциевым).

Ионно-солевой состав вод этой группы значительно отличается от составов вод, рассмотренных выше, с высокой концентрацией сульфатов. Вместе с тем для вод каждого из этих водоносных горизонтов характерно содержание отличительных компонентов, таких, как литий, магний, фториды, хлориды, сульфаты.

Анализ приведенных в обеих таблицах данных позволил выделить особенности, характерные для вод, добытых из каждого водоносного горизонта. Так, воды Турабьевского горизонта отличаются наименьшим значением минерализации, Гжельско-Ассельского — высокой концентрацией боратов и силикатов, Подольско-Мячиковского — лития, стронция, фторидов, сульфатов.

Используя усредненные и нормализованные данные, представленные в табл. 1 и 2, легко отнести изучаемую пробу воды к какой-либо из групп. Следовательно, эти таблицы служат основой для идентификации вод, а данные, приведенные в них, — основой для составления идентификационных комплексов.

Помимо включенных в таблицы компонентов для вод, добываемых из отдельных скважин, как было указано выше, из-за особенностей строения водовмещающих пород возможно наличие особых специфических микроэлементов. Такие элементы устанавливают дополнительно при выполнении химических анализов.

Следовательно, основной ИК минеральных столовых вод, добываемых из изученных ВГ, включает макрокомпоненты, составляющие формулу воды: натрий, магний, кальций, хлориды, сульфаты, гидрокарбонаты. Дополнительный ИК содержит микроэлементы: литий, стронций, калий, фториды, бораты, силикаты. Кроме того, в качестве идентификационных могут быть использованы артекомпоненты, такие, как токсичные компоненты (например, нитриты, нитраты или персистентные ксенобиотики, мигрировавшие в систему, ответственную за формирование воды).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Codex* Alimentarius. Codex Stan 108–1981. Rev. 1–1997. Изм. 2001
2. *Буткова О.Л. Хорошева Е.В.* Идентификация минеральных вод//Партнеры и конкуренты. 2001. №4. С. 18.
3. *ГОСТ* 13273–88 «Воды минеральные питьевые лечебные и лечебно-столовые. Общие технические условия».
4. *СанПиН* 2.3.2.1078–01 «Продовольственное сырье и пищевые продукты. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»
5. *Директивы* № 80/777/ ЕЕС, 96/70ЕС
6. *Буткова О.Л., Хорошева Е.В.* Миграция тяжелых металлов в условиях высокой техногенной нагрузки//Всероссийская конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика». — Краснодар, 1998. С. 10.
7. *Буткова О.Л.* Особенности анализа пестицидов в донных осадках//Всероссийская конф. по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика». — Краснодар, 1998. С. 203.
8. *Boutkova O.* Preserrvoir water qualiti evaluation especially with intensive technogen pressing//Международный экологический конгресс. — Воронеж, 1998.
9. *Буткова О.Л., Хорошева Е.В.* Критерии надежной идентификации минеральных вод. Идентификация сульфатных гидрокарбонатных кальциево-натриевых вод//Партнеры и конкуренты. 2004. № 5. С. 14–17.
10. *Дривер Дж.* Геохимия природных вод. — М.: Мир, 1985.
11. *Куликов Г.В., Жевлаков А.В., Бондаренко С.С.* Минеральные лечебные воды СССР. — М.: Недра, 1991.
12. *Власов К.А.* Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. — М.: Наука, 1964.
13. *Кирюхин В.А., Коротков А.И., Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия. — М.: Недра, 1993.

Предлагаем Вам принять участие в работе нового раздела Международной выставки **«ПРОДЭКСПО»** – на экспозиционных площадях салона биогармония и научно-практической конференции

«ЗДОРОВОЕ ПИТАНИЕ – ОСНОВА ЖИЗНЕННОЙ ГАРМОНИИ. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ»

Темы конференции

- Современное понятие здорового питания для населения разных возрастных групп.
- Состояние рынка функционального и специального питания в России.
- Состояние, перспективы развития производства и потребления в России натуральных и экологически чистых продуктов. Маркетинговая стратегия продвижения на российском рынке экологических продуктов.
- Развитие рынка диетического, лечебного и профилактического питания в России. Натуральные ингредиенты и биологически активные добавки.
- Повышение пищевой потребительской грамотности населения как мощный инструмент продвижения в России натуральных, экологических и специальных продуктов питания. Распространение, дистрибуция.
- Вопросы стандартизации, сертификации «эко»-, «natural»-продуктов, продуктов специального питания.

Время проведения: **12–16 февраля 2007 г.**

Оргкомитет:
ГУ НИИ питания РАМН,
МГУ пищевых производств,
Союз Производителей пищевых ингредиентов (СППИ),
МГУ прикладных биотехнологий,
Издательство «Пищевая промышленность»,
ООО «ПромЭкспо-К».

Место проведения: **Международная выставка «ПРОДЭКСПО», Москва, ЦВК «Экспоцентр» на Красной Пресне.**

Ждем Ваших заявок.
Подробности по тел.: **(495) 2020177, 2021061, 1013507**
www.confex.ru **e-mail: info@contex.ru**
Руководитель направления – Виктория Холодкова