

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ**

Шпейзер Г.М., Смирнов А.И., Хуторянский В.А., Минеева Л.А., Родионова В.А.  
*Иркутский государственный университет, кафедра водных ресурсов ЮНЕСКО*  
*Иркутск, Россия*

**NOV DATA ON ORGANIC SUBSTANCE COMPOSITION  
IN MINERAL WATERS**

Shpeizer G.M., Smirnov A.I., Chyutoriatsky V.A. Mineeva L.F. Rodionova V.A.  
*Irkutsk State University, chair of water resources of UNESCO,*  
*Irkutsk, Russia*

E-mail: zippo1@mail.ru

Минеральные воды являются уникальным природным образованием и активно используются для оздоровления населения. В настоящее время хорошо изучено бальнеологическое воздействие на человеческий организм газового, ионно-солевого и микроэлементного состава минеральных вод. Однако малоизученным вопросом в бальнеологии и применении минеральных вод является оценка воздействия на организм человека растворённых органических веществ (РОВ), оказывающих существенное влияние на лечебные свойства минеральных вод.

Изучению РОВ в минеральных водах посвящены работы В.М. Швеца[1], Г.М. Шпейзера с соавторами [2,3,4,5] и др. При этом изучался групповой состав органических веществ.

Настоящее исследование посвящено изучению состава растворённых индивидуальных органических соединений минеральных вод, обладающих лечебными свойствами, действие которых подтверждено многолетней практикой применения, а также препаратов приготовленных на их основе.

Практика применения таких препаратов показала, что исключение из этих вод *неорганических компонентов* и создание условий для превращений присутствующих в них органических соединений приводит к повышению активности и расширению диапазона их лечебных свойств. Известно, что при хранении минеральных вод их лечебная активность падает. Используемая методика приготовления препарата позволяет стабилизировать органические компоненты от воздействия внешних факторов и повысить срок хранения.

Новый препарат [6,7] расширяет диапазон применения лечебных минеральных вод и вызывает интерес к составу и *механизму* превращения органических соединений присутствующих в лечебных минеральных водах.

При анализе компонентов микропримесей органических соединений воды первой проблемой является пробоподготовка.

Пределы обнаружения применяемых, даже самых чувствительных детектирующих систем не позволяют определить присутствующие органические вещества прямым анализом проб. В этих случаях применяют разные методы предварительного концентрирования (обогащения) пробы. Методы концентрирования позволяют повышать пределы обнаружения на 2-4 порядка.

В последнее время, широко применяется процедура экстракции, основанная на разделении с использованием сорбционных процессов, известная как твердофазная экстракция. [8].

Этот метод позволяет подготавливать сложные пробы к анализу с применением специальных патронов, заполненных сорбентами. В качестве сорбентов предложены модифицированные силикагели с привитыми различными функциональными группировками [9].

Патрон для экстракции представляет собой пластиковую колонку размером 8x20 мм, заполненную сухим сорбентом, удерживаемым с обеих сторон пористыми полиэтиленовыми фильтрами.

Проба воды после отделения взвесей фильтрованием вводится в патрон. Компоненты пробы при этом сорбируются в верхней части патрона.

В настоящей статье обсуждаются результаты хромато-масс-спектрометрического анализа органических компонентов этанольного раствора сероводородной минеральной воды «Нукуты» с применением методов твердофазной экстракции.

Извлечение органических компонентов из исследуемых образцов проводили, прокачивая анализируемый раствор через патрон фирмы Supelco, заполненный обращеннофазным сорбентом C<sub>18</sub>.

Объем вводимой пробы составлял от 500 до 1000 мл. Высушенный после проведения твердофазной экстракции патрон промывали 1,5 мл ацетонитрила, который затем упаривали в токе He, при комнатной температуре до объема 600-700 мкл. Для сопоставления количеств органических компонентов в различных образцах, в исследуемые пробы перед проведением твердофазной экстракции добавляли внутренний стандарт фенантрен. Предварительно было показано его отсутствие в исходной минеральной воде.

Качественное определение компонентного состава препаратов выполняли на хромато-масс-спектрометре “Agilent 5973N – 6890” фирмы Agilent (США). Хроматограмму записывали по полному ионному току. Идентификацию компонентов по масс-спектрам осуществляли с помощью программы поиска NIST V1.7, с прилагаемыми базами данных

NIST/EPA/NIH на 150 000 соединений, распространяемыми Национальным институтом стандартов и технологий, США. Вероятность идентификации соединений, приведенных в таблицах не менее 80%.

В работе были изучены состав экстрактов спиртового раствора минеральной воды, спиртового раствора полученного в результате перегонки водноспиртовой смеси.

*Компоненты твердофазного экстракта минеральной воды:* 4-метил-2,6-дитретбутилфенол, диэтилфталат, 2,5-диметил-1,2,4-триотиолан, дибутилфталат, диэтилгексилфталат, сера. Основным компонентом исходной минеральной воды являются различные модификации серы. Кроме того, в пробе присутствует триалкилфенол, циклический сульфид и углеводороды неопределенного значения, а также примесь фталатов из этанола.

Процесс высаливания и щелочного гидролиза в течение 10-12 час при комнатной температуре незначительно изменяет состав органической части минеральной воды.

Несколько неожиданным оказался результат исследования состава препарата после перегонки с доведением концентрации по спирту до 32 об%.. Наряду с ароматическими соединениями в пробе присутствуют алифатический спирт, ацеталь, диариламин. Фенолы, алкилированный хинон, семихинон содержат два трибутильных заместителя. Содержание серы уменьшилось примерно в четыре раза, но значительно возросло общее содержание органических компонентов и особенно метилбифенила.

Увеличение массы и состава компонентов, присутствующих в препарате по сравнению с исходной минеральной водой и подвергшейся гидролизу при комнатной температуре, а особенно метилбифенила и фенольных соединений, можно объяснить либо разрушением полярных комплексов, не сорбирующихся на неполярной фазе, либо гидролизом полимерных органических компонентов природной воды в сильнощелочной среде при нагревании. Семихиноны и хиноны вероятно являются продуктами окисления фенольных соединений.

Семихиноны и хиноны довольно активные полупродукты окисления фенолов, наличие третично-бутильных групп стабилизирует семихиноны и хиноны [10] и предотвращает их быструю дальнейшую конденсацию.

По нашему мнению, наличие таких соединений обуславливает антиоксидантные свойства препарата, а семихиноны и хиноны вероятно так же выступают блокаторами перекисного окисления липидов биологических мембран [11]. Ранее было показано, что синтезированные пространственно-затрудненные (экранированные) фенолы обладают антиоксидантными свойствами.

Антиоксидантными свойствами также обладает сера и сераорганические соединения. Присутствие в растворе двух различных антиоксидантов может приводить к синергизму их действия, усиливая эффективность их действия.

В экстракте с 6% содержанием этанола также присутствует значительное большее содержание органических компонентов, чем в исходной пробе, но их количество значительно меньше, чем в 32% препарате. Различие в распределении продуктов во фракциях с содержанием этанола 32% и 6% можно объяснить различием их свойств при перегонке с паром и поступлением продуктов гидролиза в процессе нагрева.

Полученные препараты обладают противовоспалительным, болеутоляющим, рассасывающим и противозудным эффектом, повышают устойчивость организма к инфекциям, как вирусной, так и вирусно-бактериальной этиологии, способствуют выведению из организма токсичных веществ, ускоряют лечение ран, ожогов, обморожений и ушибов, эффективно блокируют развитие герпеса, могут применяться для больных, чувствительным к антибиотикам в качестве противовоспалительного средства.

Можно предположить, что действие препарата связано с активацией эндогенных, присущих организму, систем подавления окислительных реакций, либо гомеопатическим действием.

#### Литература

1. *Швец В.М., Кирюхин В.К.* Органические вещества в минеральных лечебных водах //Бюл. МОИП отд. Геологии 1974. №6. С.83-96
2. *Пиннекер Е.В., Кустов Ю.И., Шпейзер Г.М., Васильева Ю.К.* Новый тип минеральных лечебных вод на юге Сибирской платформы // Доклады Академии наук Геология, 1994.- N 5. С. 616-618
3. *Shpeyzer G.M. Yanxin W., Smirnov A.I.* Compositional Variations of dissolved organic substances in different types of mineral waters: With examples from Central Asia // Water-Rock Interaction.- Balkema - Rotterdam - Brookfield.- 1995.- S.277-281.
4. *Шпейзер Г.М., Васильева Ю.К., Минеева Л.А., и др.* Органические вещества в минеральных водах горноскладчатых областей Центральной Азии// Геохимия, 1999. - №3. С 302-311
5. *Васильева Ю.К., Ясевич А.П. Мазурова Т.М. и др.* Сравнительная характеристика органических веществ маломинерализованных источников Иркутской области и минеральной воды Нафтуса // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры, 1988 - №5.- С.37-40
6. *Пат РФ №2112519* Способ извлечения бальнеологически активных компонентов для получения лекарственных препаратов Шпейзер Г.М., Минеева Л.А.. 1998
7. *Пат. РФ № RU 2164129 С1* Шпейзер Г.М., Яновский Л.М., Родионова В.А., Минеева Л.А. Способ лечения воспаления пульпы постоянных зубов у детей и подростков, 2001
8. *Другов Ю.С., Родин А.А., Каимет В.В.* Пробоподготовка в экологическом анализе, Практическое руководство.- М.: «Лаб-пресс», 2005. – 755с

9. Muzmann P., Levsen K., Radeck W. *Fresenius'J. // Anal. Chem.*, 1994.- Vol. 348, № 10.- P. 654-659.
10. Fitzpatrick J.D., Steelink C. Benzosemi-quinone radicals in alkaline solutions of hardwood lignins // *Tetrahedron letters*. 1969, № 57.- P. 5041-5044.
11. Кузьменко И.В., Клименко Е.П., Алексеев С.М. и др. Биол. мембраны 1985; № 6:- С. 557-565