

О.Р. ДАЦЬКО, А.Б. БУБНЯК, С.В. ІВАСІВКА

ОРГАНІЧНА СКЛАДОВА МІНЕРАЛЬНОЇ ВОДИ НАФТУСЯ. РОЗВИТОК УЯВЛЕННЯ ПРО ЇЇ СКЛАД ТА ПОХОДЖЕННЯ

Перші спогади про Трускавець, як місце, де знаходяться мінеральні джерела, датовані 1469 роком, цілющі властивості яких вперше описав в 1578 році королівський лікар Войцех Очко. На цей час це були природні джерела, що розвантажувалися самовиливом. Геологорозвідувальні роботи в цій місцевості стали проводитися дещо пізніше, на початку XIX століття, у зв'язку з пошуками нафти і завершилися успішно. На теренах Трускавця і його околиць, окрім виварювання солі, з 1805 року стали видобувати озокерит і нафту.

180 років тому, в 1827 році була побудована перша водолікарня на 8 кабін, таким чином Трускавець офіційно стає водолікувальним курортом.

Хімічні дослідження мінеральної води "Нафтуса" вперше провів львівський вчений-аптекарь і хімік Теодор Торосевич, які були опубліковані в 1836 році. У 1849р. вийшла в світ праця Т.Торосевича про мінеральні води Галичини та Буковини, де автор вперше звернув увагу на нафту, що міститься в Нафтусі, і вважав її не випадковою складовою лікувальної води курорту. Таким чином, було започатковано систематичне вивчення цієї цілющої, і в той же час невідомої до кінця води Нафтуса. З того часу, крупинка за крупинкою, по мірі розвитку фундаментальних та прикладних досліджень, зростають наші знання про цю мінеральну воду, що очолює цілий клас природних мінеральних вод з підвищеним вмістом органічних речовин.

Основні результати досліджень, проведених до початку 80-их років XX століття систематизовані в монографіях [1-3]. На основі цих монографій зробимо короткий екскурс, в якому виокремимо деякі важливі моменти, стосовно вмісту органічних речовин та їх генезису, зокрема. Макрокомпонентний склад мінеральної води Нафтуса по Б.Радзішевському (1881 р.) і Л.Мархлевському (1925 р.) є таким самим, як і в наш час. Макрокомпонентний склад визначений Т.Торосевичем (1836 р.), містив менше компонентів і був приведений для складників у формі карбонатів, що відображало тогочасне уявлення про склад розчинених солей. Під глиноземом, на який вказує першовідкривач, очевидно слід розуміти гідроксид заліза. Роботами працівників Інституту фізіології ім. О.О.Богомольця [1] було показано, що макрокомпонентний склад мінеральної води Нафтуса не спричинює фізіологічної дії на організм.

Щодо впливу мікрокомпонентного складу мінеральної води Нафтуса на фізіологічну дію однозначної думки немає - її не заперечують, але і не відкидають. Фонові концентрації мікроелементів є мізерними - на рівні 10 мкг/л і нижче. Користуючись методами традиційного атомно-абсорбційного аналізу для більшості мікроелементів можна проводити визначення на рівні 0,1 мкг/л, але виникають труднощі з корекцією фону та потребою для визначення всіх мікроелементів 60-70 ламп (на кожен елемент окрема лампа з порожнистим катодом) при послідовному проведенні визначень, що вимагає значних витрат коштів та часу. Тому для мікроелементів краще використовувати сучасні прилади для атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою чи альтернативними економічними джерелами збудження з одночасним визначенням вмісту 30-50 мікроелементів, однак ці прилади є дорогими і тому на сьогодні реально недоступними.

Більшість авторів [1-3] висловлюють думку, що лікувальна дія мінеральної води Нафтуса зумовлена її органічною складовою. Дослідники, в основному, вказують на присутність окремих класів органічних речовин, та на труднощі в визначенні їх кількісного вмісту. Таким чином, кількісний вміст органічних сполук, хоча би пофракційно до теперішнього часу є невідомим. На даний час єдиним показником кондиційності Нафтусі прийнятий сумарний (валовий) вміст органічних речовин в перерахунку на органічний вуглець $C_{орг.}$, що визначається методом спалювання.

Першим вміст органічних (ефіророзчинних) речовин в воді джерела "Нафтуса" №1 визначив В.Скалковський в 1857 році - 3,18 мг/л. Пізніше, в 1881 році, Б.Радзішевський, вивчаючи сухий залишок води, вказав на вміст органічних (смолоподібних) речовин, що приємно пахнуть смолами (0,3779 частин смоли на 10000 частин води, що відповідає концентрації 37,79 мг/л). За методом проведення аналізу, цей показник є щось середнє між нафтопродуктами та вмістом загального органічного вуглецю, і в порівнянні з теперішніми даними є в кілька разів вищий (загальний вуглець 25 мг/л, нафтопродукти 1,5 мг/л). Дані цього періоду небагаточисельні, але

цінні для нас тим, що дають певну інформацію про приблизний вміст органічних речовин в мінеральній воді Нафтуса в другій половині XIX століття.

В 1904-1918 рр. лікарями К.Гарусом та Т.Прашилем вперше було зроблене припущення, що основним лікувальним фактором води Нафтуса є нафтові органічні речовини. Автори вказують на вміст до 30 мг/л органічних речовин в воді джерела.

В 1925 році польський хімік Л.Мархлевський також вважав, що в джерелах Нафтусі містяться леткі органічні сірковмісні органічні сполуки, яким відводилася каталітична дія в організмі. Пізніше, в 1962 році співробітник Трускавецької гідрогеологічної станції Я.М.Лівчак, також вказував на лікувальні властивості сірковмісних органічних сполук, що утворюються внаслідок сульфатредуючих процесів і мають антимікробну дію.

Нова ера в вивченні мінеральних вод Трускавецького родовища наступила після закінчення другої світової війни. Е.С. Бурсукером і Н.Е. Федоровою в 1950 році визначено леткі органічні кислоти - 0,0421 мг-екв/л, що в перерахунку на оцтову кислоту складає 2,5 мг/л і рідкі вуглеводні нафти в стані дуже тонкої емульсії 14 мг/л.

С.А.Шапіро, К.Г.Гаюн та Т.Ф.Левченко в 60-их роках, досліджуючи родовище "Нафтуса" №1 і "Нафтуса" №2 вказують на генетичний зв'язок органічних речовин, що містяться в мінеральних водах Трускавця з бориславською нафтою, яка відрізняється від нафти інших родовищ присутністю значної кількості гомологів фенолу та здатністю до процесів озокеритоутворення. У воді "Джерела" №1 визначено 6 мг/л ефіророзчинних сполук - 0,018 мг/л фенолів в відгоні і до 0,12 мг-екв/л летких органічних кислот. Доречі, феноли і ефіророзчинні органічні сполуки були знайдені і в інших джерелах мінеральних вод. Так, для хлоридно-натрієвих, хлоридно-сульфатно-натрієво-магнієвих, сульфатно-хлоридно-натрієвих розсолів з мінералізацією від 50-350 г/л вказується присутність 30-50 мг/л ефіророзчинних речовин, що мають особливо гострий запах і 0,05-0,1 мг/л гомологів фенолу. За даними Гідрогеологічної станції курорту Трускавець вміст фенолів в 1958 році був в межах 0,008-0,018 мг/л; в 1959 році - 0,011-0,025 мг/л; в 1960 році - 0,009-0,014 мг/л. Вміст ефіророзчинних речовин за цей період змінювався в межах 1,2-3,5 мг/л.

В 1959 році було проведено екстракцію органічних речовин з 100 літрів свіжовідібраної води Нафтуса діетиловим ефіром. Вперше було отримано 70 мг темно-жовтої смолоподібної речовини. Методом ІЧ-спектроскопії тільки якісно були ідентифіковані парафіни нормальної будови з числом вуглецевих атомів 25-30, циклічні насичені кислоти та кетони, нафтові структури стероїдних кілець та нафтові п'яти-шестичленні структури з довгими боковими ланцюгами. У ІЧ-спектрах смуги ароматичних структур були малоінтенсивними. За даними елементного аналізу отримано: С-74,5%, Н-10,8%, S-1,2%.

У 1961 році співробітники Центрального науково-дослідного інституту курортології і фізіотерапії Г.А.Невраєв, А.Д. Вадковська, В.І.Бахман подають наступний склад органічних речовин, що міститься в джерелах та свердловинах "Нафтуса": гумінові кислоти - 2,5-4,7 мг/л; бітуми - 2,8-25 мг/л; фенолів - 1,53-2,2 мкг/л; кислоти - 0,02-0,05 мг-екв/л; аміносполук до 4,5 мкг/л.

У 1960-1970 роках було вдосконалено та введено ряд нових методів аналізу. Серед них метод визначення $S_{орг}$ за Букуніною – Скопінцевим, за допомогою якого визначали $S_{орг}$ летких і нелетких сполук, а також, окремо $S_{орг}$ летких і $S_{орг}$ нелетких. Визначення бітумінозних речовин проводилося за методикою люмінесцентного аналізу, розробленим колективом авторів Московського державного університету. Цим методом визначали вміст кислих і нейтральних бітумів. Органічний азот більшістю дослідників визначався методом Кельдаля. Феноли аналізували колориметричним методом з 4-аміноантипірином. Відгонка летких фенолів проводилася в струмені водяної пари, а залишок екстрагувався ефіром, і після відповідної обробки досліджувався на вміст нелетких фенолів. Вищеописані методи були освоєні лабораторією органічної хімії гідрогеологічної режимно-експлуатаційної станції курорту Трускавець, яка з 1973 року веде систематичні спостереження за зміною органічних речовин в слабомінералізованих водах джерел курорту. У 1981 році в м. Трускавці було відкрите відділення експериментальної бальнеології інституту фізіології ім. О.О.Богомольця, де поряд з фізико-хімічним моніторингом мінеральних вод, проводилися фізіологічні дослідження на лабораторних тваринах.

На протязі 1973-1981 рр. над вивченням гідромінеральної бази курорту особливо інтенсивно співпрацювали лабораторії: сектору гідрогеології Інституту геології АН УРСР під керівництвом А.Є.Бабинця (м.Київ), горючих копалин АН УРСР (м.Львів) під керівництвом Й.В.Грінберга, органічної хімії (м.Трускавець) під керівництвом А.П.Ясевич і А.Г.Конторович та Інституту бактеріології і вірусології АН УРСР (м.Київ) під керівництвом В.Я.Масумян.

Й.В.Гринберг, А.П.Ясевич [2] дали загальну характеристику органічних речовин Нафтусі, вивчали їх генетичний зв'язок з органічними речовинами водовмісних порід та бориславською нафтою. Вивчення органічних речовин з використанням сучасних методів ідентифікації і розділення (ІЧ-спектроскопія, газова, іоннообмінна і паперова хроматографія, ЯМР-спектроскопія) в співробітництві з Інститутом фізіології ім. О.О.Богомольця АН УРСР (Б.Є.Ссипенко, В.І.Нацик) дозволили розширити пізнання про природу органічних речовин мінеральної води Нафтуся. Встановлено, що валовий вміст органічних речовин в мінеральних водах складає 8,3-23,8 мг/л в перерахунку на органічний вуглець. Хроматографічним методом показано, що бітумінозні речовини це сполуки з кількістю вуглецевих атомів $C_{13}-C_{35}$.

Методом ІЧ-спектроскопії показано, що в складі бітумів є 8% ароматичних, 13% ненасичених сполук. Бітумінозні речовини методом тонкошарової хроматографії можна розділити на фракції, що люмінісцюють голубим, жовтим і коричневим світлом. Голуба зона являє собою нафтопродукти, жовта - смоли, коричнева - гумінові речовини. Нафтопродукти переважають, складаючи біля 50% загальної кількості виділених речовин.

Автори [2] вивчали екстракцію органічних речовин з мінеральних вод Нафтуся хлороформом, гексаном, діетиловим ефіром і іншими незмішуваними з водою розчинниками. Екстракції піддавали 10-40 л води. Екстракт сушили над безводним сульфатом натрію, верхній шар зливали, розчинник видували струменем повітря при кімнатній температурі. У кращому випадку вдавалося виділити до 40% їх вихідної кількості, забрудненої домішками екстрагента. У деяких випадках було отримано по 1-2 мг речовини, з різким запахом, який нічого не мав спільного з запахом нафти. Автори зробили висновок, що отримані речовини є або продуктами розкладу розчинників, їх домішками, або хімічно зміненими органічними речовинами, що входять до складу Нафтусі.

Одним з недоліків екстракції органічних речовин з води органічними розчинниками є те, що вміст органічних речовин в воді Нафтуся (10-30 мг/л) є меншим, ніж вміст домішок в розчинниках (20-40 мг/л). Показано, що використання органічних розчинників приводить до артефактів і необґрунтованих висновків [2].

У пошуках досконаліших методів виділення органічних речовин з мінеральних вод в 1978 році було проведено адсорбцію органічних речовин на найвідомішому і найпоширенішому сорбенті - активованому вугіллі типу БАУ. Через колонку пропущено 600л води. У загальному було виділено 0,43 г мазеподібної речовини. Елементний аналіз дав можливість вивести імперичну формулу $C_{14}H_{20}O_{0,3}S_{0,2}N_{0,3}$ [2], а методом ІЧ-спектроскопії показана присутність наступних функціональних груп - метильної, метиленової, карбоксильної, гідрокси-, сульфо-, аміно- та нітро-груп. Вивчався також склад органічних речовин із шламу, що наноситься Нафтусею і осідає на стінках водопровідних труб, водонапірного баку і поплавку на ньому. Співвідношення головних компонентів можна виразити формулою - $C_{4,6}H_{13,3}X_{0,5}S_{0,8}$ де X-сума кисню та азоту в перерахунку на кисень [2]. Методами ЯМР- та ІЧ-спектроскопії десорбованих органічних речовин з активованого вугілля БАУ, через яке пропускають мінеральні води та фракції нафти показано, що органічні речовини мають нафтове походження (присутність здебільшого парафінових вуглеводнів та близько 2% ароматичних, в основному поліциклічних сполук). Однак, відсутні нафтеніві вуглеводні. Крім того, знайдено кисневмісні сполуки, складні ефіри, оксикислоти і оксиамінокислоти.

Використання активованого вугілля БАУ також не вирішує проблему виділення органічної складової, тому що є значні труднощі десорбції сорбованих компонентів. При вмісті органічних речовин в мінеральній воді хоча би 10,0 мг/л в умовах експерименту мало би бути виділено 6,0 г субстрату, тобто вихід становить біля 7,0%.

Незалежно один від одного, автори [4,5] застосовували метод ліофілізації для концентрування та подальшого розділення методом колонкової рідинної хроматографії на сефадексах біологічно активних складників води Нафтуся. Було отримано п'ять фракцій [4]. Методом мас-спектроскопії ідентифіковано речовини третьої та четвертої фракції, яким приписана структура натрієвих солей амідів. Наявність амідних груп в св. 18 Схід-ницького родовища підтверджено методом ЯМР-спектроскопії [6]. Методом тонкошарової хроматографії [5] в органічній складовій Нафтусі ідентифіковано олеїнову та міристинову кислоти, виявлені аміни та аміди, ароматичні сполуки. Культивуючи сапрофітну мікрофлору з озокеритом на протязі чотирьох тижнів вдалося показати [4], що хроматограми ліофілізатів фільтрованих культуральних середовищ дуже подібні до отриманих при гель-хроматографії в аналогічних умовах ліофілізатів мінеральної води Нафтуся [4]. Таким чином, на думку автора, в даних умовах вдалося змоделювати природні процеси, що відбуваються в надрах під час формування мінеральної води. Запропоновано [4,5]

використовувати хроматографічні профілі як “паспорт” бальнеологічно активних органічних речовин типу “Нафтуса”, що можуть слугувати кондиціями органічних речовин на дані води.

Використовуючи методи ІЧ-спектроскопії для ідентифікації органічних речовин св. 1-НО Трускавецького родовища, автори [6] вказують на відсутність в спектрах смуг характерних для ненасичених сполук. Проте, присутні смуги, що відповідають коливанням -N-H груп вторинних амінів, або амідних сполук, груп -C-N- вторинних ароматичних амінів, а також амідів. Методом хроматографічного аналізу органічних речовин води Нафтуса, як і в органічних речовинах порід, було ідентифіковано сильний парафіновий фон, нафтовий “горб” та карбонові кислоти. Для докладнішої інформації методом мас-спектрометрії із застосуванням методу прямого введення зразків в іонне джерело на хромато-мас-спектрометрі LKB-2091 (Швеція) реєстрували мас-спектри органічних сполук. З’ясовано, що до складу нафтових вуглеводнів, які на хроматограмах простежуються у вигляді неподіленого “горба”, входять моно-, бі-, три- та тетрацикліні сполуки, а також алкілбензоли. У всіх пробах мінеральних вод визначено парафінові вуглеводні, вуглецевий скелет яких становить від 3 до 29 атомів, а в породах аж до 38 [6].

В.Я. Масумян та А.П. Ясевич [2] вивчався склад органічних речовин, що містяться в породах Трускавецького родовища мінеральних вод, як першоджерела органічних речовин вод типу Нафтуса, для чого проводилося буріння дослідних свердловин зі взяттям сполушеного керну. З порід органічні речовини екстрагували розчинниками різної полярності, а потім розділяли на фракції методом адсорбції на силікагелі КСК за методикою прийнятою в нафтохімії. Було виділено: n-алкани з числом вуглецевих атомів $C_{13}-C_{26}$, похідні циклічних вуглеводнів, ароматичні вуглеводні, асфальтосмолисті речовини. Методом газової хроматографії та ІЧ-спектроскопії в фракціях було знайдено нафтові кислоти та їх солі кальцію, магнію, натрію і калію, сірковмісні сполуки, в незначній кількості - ароматичні спирти. Сумарний вміст органічних речовин збільшувався з глибиною горизонту. Фракційний склад наступний: n-алкани 4,4-11,2%; нафтові вуглеводні - 39,2-48,0%; моно-похідні бензолу - 22,6-29,7%; алкіл-нафтени - 2,7-4,2%; дипоксидні бензолу - 3,6-5,2%; смолисто-асфальтенові речовини - 11,8-23,0%. Склад органічної речовини виділеного з керну свердловини 22-Н відрізняється від інших. В поверхневому шарі на глибині 1м фракція органічних речовин містить: n-алканів - 89%; похідних циклічних вуглеводнів - 5,6%; нафтових кислот - 0,3%; сірковмісних сполук - 0,55%; асфальтово-смолистих компонентів - 3,7%. Таким чином, було показано, що породи родовища “Нафтуса” містять типові речовини, що входять до складу природних нафт.

У 1965 році Н.А. Білик були опубліковані детальні дані відносно хімічного складу газів мінеральних вод Трускавецького родовища [1]. Виділення газів з проб проводилося методом вакуумування. Хімічний склад газів води джерела “Нафтуса” №1 є наступним: двоокису вуглецю - 15,6%; кисню - 2,5%; азоту - 78,77%; насичених вуглеводнів - 0,1-1,25% (ненасичені вуглеводні не були виявлені); сірководню - 1,87%. Загальний вміст газів 26,5 мл/л.

Вивчення хімічного складу газів мінеральної води Нафтуса газохроматографічним методом проводилося групою під керівництвом Бабинця А.Е. [3 с.112]. Загальна кількість розчиненого газу в мінеральній воді Нафтуса, з свердловини 21-Н, і вміст окремих компонентів - вуглекислоти, азоту, метану, насичених і ненасичених вуглеводнів узгоджується з даними Н.А.Білик для води Нафтуса №1. Компонентний склад газів вказує на зв’язок мінеральних вод з атмосферою. Склад газу мінеральної води Нафтуса наступний: вміст вуглекислоти - 13%; азоту - 72%; інертних газів - гелію - 0,0111%; аргону - 0,0082%. Вміст метану в воді - 0,01395%, інших газів нафтового походження - $(10^{-5} - 10^{-6})\%$ підтверджує зв’язок з розсіяними в породах продуктами нафти. Визначення вмісту розчинного сірководню і вуглекислоти проводилося хімічними методами і складало 1,09 і 103,5 мг/л для мінеральної води свердловини 21-Н. Хімічний склад газу підтверджує інфільтраційне походження цих вод.

Більшість авторів [1-3] вказують на генетичний зв’язок між органічними речовинами Нафтусі, бориславською нафтою та озокеритом. У водовмісних породах присутні бітумінозні речовини, а деякі джерела розміщені на території або поряд з недіючими озокеритовими шахтами. У газах, виділених з води, є метан та інші гази нафтового походження. Таким чином, можна стверджувати, що курорт Трускавець виник на колишньому нафтовому родовищі, яке з часом під дією природних впливів піддається деградації. Недавно групою під керівництвом Шестопалова В.М. [6,7] методом хромато-мас-спектрометрії отримано нові дані з ідентифікації органічних речовин мінеральних вод типу “Нафтуса” та розглянуто проблеми їх стабілізації. При цьому в роботі [6] для концентрування органічних речовин з води було використано екстракцію та спеціально

розроблений метод сушіння, про принципові особливості якого автори цієї роботи нічого не згадують., але який забезпечував концентрування в 1000.

Однак, з приведених раніше [1-3] та нових [4-7] даних не можна дізнатися, які складники нафти чи озокериту, трансформованої мікроорганізмами нафти чи озокериту, переважають в мінеральній воді Нафтуся.

Невеличкий екскурс в історію і розвиток досліджень органічної складової про мінеральну воду Нафтуся нагадує нам процес складання мозаїки невідомого сюжету, де з часом, щораз більше реплік складено, але цілісної картини немає. Мабуть, це і є основною причиною того, що на час святкування 180-річчя курорту технічної документації (ДСТУ, ТУ) чи фармакопейної статті на Нафтусю, як лікувальну воду, немає. Як наслідок, зявилося багато інших мінеральних вод типу Нафтуся в різних регіонах України, родовища яких нічого спільного не мають з нафтовим походженням.

Мікрокількості розчинених органічних речовин вимагають спеціальних методів концентрування та виділення, для здійснення яких необхідною є належна чистота реактивів та допоміжних матеріалів, а також сучасна високочутлива апаратура. В теперішній час для цього використовують метод твердофазної екстракції (ТФЕ) в поєднанні з хромато-мас-спектрометрією [8].

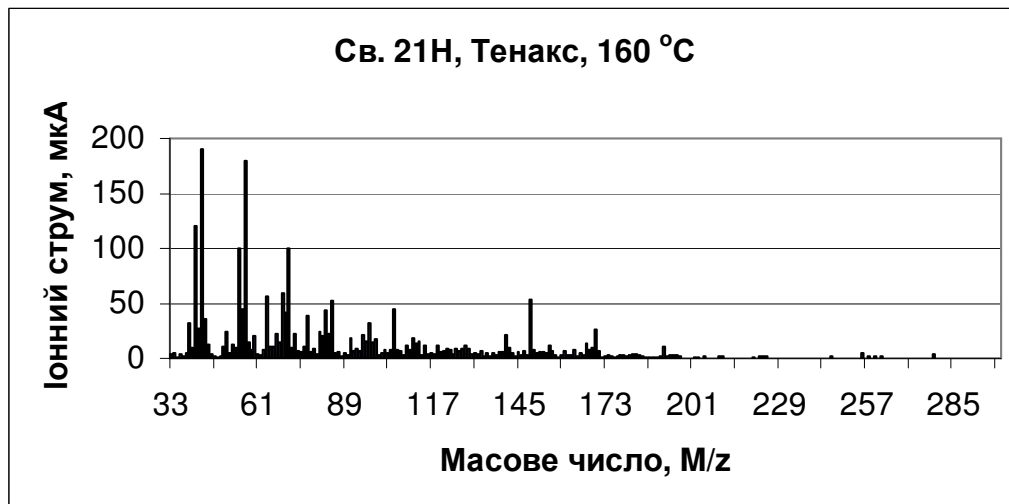
Метод твердофазної екстракції полягає в сорбуванні (екстракції) дуже малих кількостей органічних домішок твердими полімерними сорбентами з великого об'єму рідини (води) при пусканні останньої через сорбент з невеликою швидкістю.

Для методу твердофазної екстракції як сорбенти ми використовували полісорб-2 (фракція 0,15-0,25мм) та тенакс GC 60/80. Сорбент масою приблизно 0,1 г засипали в трубку діаметром 4 мм, яка з обох кінців має невеликі звуження з вставленим скловолокном, щоб сорбент не висипався. Через трубки заповнену полісорбом-2 і тенаксом GC 60/80 пропустили відповідно 660 і 840 мл води з швидкістю 4 мл/хв. Воду аналізували на вміст органічних речовин до і після сорбції. За різницею судили про кількість сорбованих речовин. Так у випадку з тенаксом було сорбовано 11,6 мг органічних речовин, а з полісорбом 9,2 мг. Після того, як пройшов процес екстракції, сорбент висипали на годинникове скло і сушили при кімнатній температурі. Висушений сорбент не повинен збиратися в кульки. Підготовлений таким чином зразок усереднювали шляхом перемішування і частину його (1/10-1/20) використовували для заповнювання ампули прямого вводу в мас-спектрометр (в джерело іонізації). Використання прямого вводу в мас-спектрометр має свої переваги перед іншими, так як високий вакуум 1×10^{-4} Па в поєднанні з підвищенням температури (метод програмованої десорбції) сприяє кращій десорбції органічних речовин. Процедура прямого вводу виконували згідно інструкції до приладу. Аналізи виконували на мас-спектрометрі LKB-2091 (Швеція) та MX-1321. Швидкість підняття температури в ампулі 30°/хв. Одночасно записували повний іонний струм та мас-спектри при різних температурах. Обов'язково знімали мас-спектр при максимумі іонного струму (на вершині піку), при цьому фіксували температуру в ампулі. Гістограмні мас-спектри органічних речовин (далі, мас-спектри), виділених методом ТФЕ на Тенаксі і Полісорбі при максимальній температурі десорбції 160 та 150 °С, відповідно, показано на мал. 1 і 2.

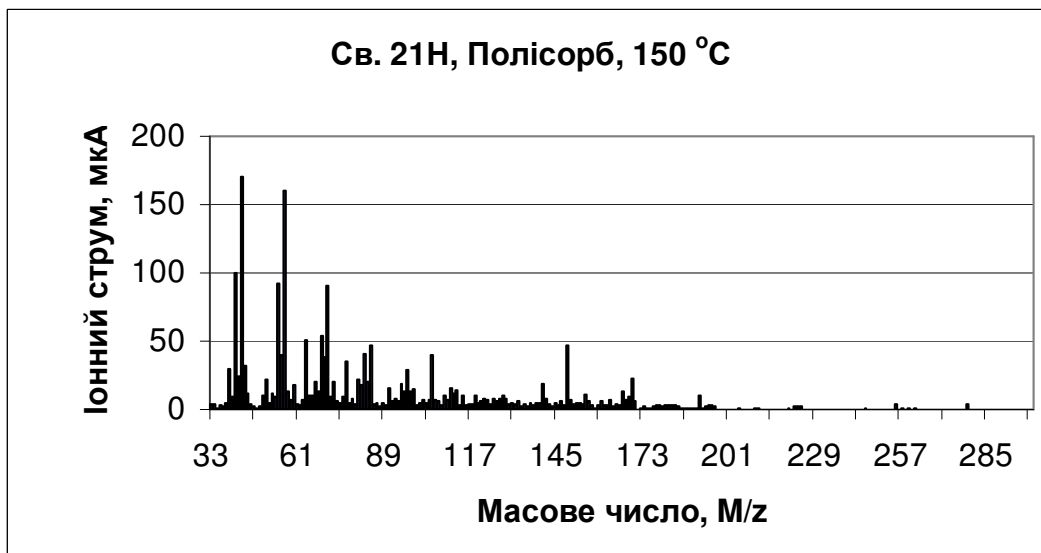
Мас-спектри обробляли за методиками запропонованими А.А.Поляковою [9] для аналізу окремих фракцій нафти та продуктів нафтопереробки. Розрахунки здійснювали за спрощеною системою, але з врахуванням ізотопного накладання піків іонів. Отримані результати приведені в табл.1. Мас-спектри органічних речовин десорбованих з Полісорбу і Тенаксу є ідентичними. Відповідно однаковим є фракційний склад сорбованих речовин. Отже, в даному випадку ТФЕ на Полісорбі і Тенаксі склад сорбованих органічних речовин є однаковим, тобто ці сорбенти є взаємозамінними при таких дослідженнях.

Отримані дані вписуються в загальну схему уявлень про склад органічних речовин в мінеральній воді "Нафтуся", про що говорилося вище, але є більш детальними і системними. Наприклад, ненасичені вуглеводні представлені як моноолефіни і дієни, ароматичні – алкілбензоли, алкенілбензоли, поліароматичні вуглеводні (ПАВ), алкіл нафталіни, кисневмісні сполуки-аліфатичні та ароматичні кислоти. Деякі з цих фракцій отримано вперше - дієни, алкенілбензоли, складні ефіри ароматичних кислот, алкіл нафталіни. В табл.1 приведено вміст кожної фракції в загальному складі органічних речовин, що містяться в Нафтусі. Представлені нами результати повністю узгоджуються з даними про вміст органічних речовин в водовмісних породах родовища Нафтуся [2]. Таким чином, метод твердофазної екстракції в поєднанні з прямим

введенням зразка в маспектрометр з подальшою програмованою термодесорбцією дозволяє провести якісний та кількісний аналіз вмісту органічних речовин в мінеральних водах.



Мал.1 Мас-спектр органічних речовин мінеральної води Нафтуса свердловини 21-Н, що десорбуються з тенаксу GC 60/80 при 160°C .



Мал.2. Мас-спектр органічних речовин мінеральної води Нафтуса свердловини 21-Н, що десорбуються з полісорбу-2 при 150°C .

За якісним складом органічних речовин вода Нафтуса містить типові представники нафтових та озокеритових складників (парафіни, моноолефіни, дієни і моноциклоолефіни, алкілбензоли, алкенілбензоли, поліароматичні вуглеводні, алкілнафталіни, сірковмісні сполуки). Вони разом складають 65%. Решту 32% є речовини, що можуть бути отримані з перших, очевидно шляхом мікробіологічного синтезу (кисневмісні сполуки - кислоти), складні ефіри ароматичних кислот, алкілфеноли, ті ж сірковмісні сполуки.

Слід відмітити велику частку ароматичних речовин в органічній складовій 38%, що можна пояснити двома причинами. Перша - ароматичні сполуки краще розчиняються в воді ніж насичені, а отже вимиваються з водовмісних порід. Друга - насичені вуглеводні швидше асимілюються мікроорганізмами ніж ароматичні, а отже, останні будуть нагромаджуватися у водовмісних породах.

Таблиця 1. Вміст окремих фракцій в загальному складі органічних речовин Нафтусі

Клас сполук (фракції)	Формули, за якими обраховують суми інтенсивностей піків характеристичних іонів з врахуванням ізотопного суміщення.	ТФЕ на тенаклі GC 60/80			ТФЕ на полісорбі-2		
		Σ інтенс. піків хар. іонів, мм	Вміст %*	Конц. мг/л**	Σ інтенс. піків хар. іонів, мм	Вміст %	Конц. мг/л
Парафіни	$\Sigma_{43} = I_{43}+I_{57}+I_{71}+I_{85}-I_{149}\cdot 0,28-I_{149}\cdot 0,35-I_{149}\cdot 0,23$	476	29,7	4,10	427	29,9	4,20
Моноолефіни	$\Sigma_{55} = I_{55}+I_{69}+I_{83}-I_{149}\cdot 0,13-I_{149}\cdot 0,05$	193	12,1	1,67	178	12,5	1,75
Дієни і моноциклоолефіни	$\Sigma_{67} = I_{67}+I_{68}+I_{81}+I_{82}+I_{95}+I_{96}$	98	6,11	0,84	87	6,09	0,85
Алкілбензоли	$\Sigma_{77} = I_{77}+I_{78}+I_{91}+I_{92}+I_{105}+I_{106}+ \dots$ До кінця гомол. ряду	180	11,2	1,55	157	11,0	1,54
Алкенілбензоли	$\Sigma_{104} = I_{104}+I_{117}+I_{118}+I_{131}+I_{132}+ \dots$ до кінця гомол. ряду	55	3,43	0,47	47	3,30	0,46
Складні ефіри ароматичних кислот	$\Sigma_{149} = I_{149}+I_{149}\cdot 0,28+I_{149}\cdot 0,35+I_{149}\cdot 0,23+I_{149}\cdot 0,13+I_{167}+I_{279}+I_{113}+I_{112}$	153	9,57	1,32	137	9,56	1,33
Алкілфеноли	$\Sigma_{94} = I_{94} + I_{107} + I_{108} + I_{121} + I_{122} + \dots$... до кінця гомол. ряду	133	8,30	1,14	116	8,13	1,14
Поліароматичні вуглеводні (ПАВ)	$\Sigma_{256} = I_{256}+I_{257}+I_{258}+I_{259}+I_{260}+I_{261}+I_{262}$ $\Sigma_{250} = I_{250}+I_{251}+I_{252}+I_{253}+I_{254}+I_{255}+I_{256}$	9	0,56	0,077	6	0,42	0,05 9
Кисневмісні сполуки (кислоти)	$\Sigma_{31} = I_{31}+I_{45}+I_{46}+I_{59}+I_{60}+I_{73}+I_{74}+I_{97}+I_{88}+I_{101}+I_{102}+I_{85}+I_{116}+I_{129}+I_{130}$	130	8,10	1,12	116	8,13	1,14
Сірковмісні сполуки	$\Sigma_{47} = I_{47}+I_{48}+I_{61}+I_{62}+I_{75}+I_{76}+I_{89}+I_{90}$	35	2,18	0,30	32	2,24	0,31
Алкілнафталіни	$\Sigma_{128} = I_{128}+I_{141}+I_{142}+I_{155}+I_{156}$	62	3,87	0,53	54	3,78	0,53
Не ідентифіковані ПАВ	$\Sigma_{192} = I_{192}+I_{193}+I_{194}+I_{195}+I_{196}$	22	1,37	0,19	19	1,33	0,19
Речовини, які потребують подальшої ідентифікації.	$\Sigma = I_{64}$	56	3,50	0,48	51	3,57	0,50

* - Вміст фракції в сорбованих органічних речовин.

** - Вміст фракції в мінеральній воді

Автори висловлюють подяку провідному науковому співробітнику інститут УКРНДІ НП "Масма" к.х.н. Вихристюку М.І. за методичну допомогу в отриманні та тлумаченні мас-спектрів

ЛІТЕРАТУРА

1. Маринов Н.А., Пасека И.П. Трускавецкие минеральные воды. - М.: Недра, 1978.- 296 с.
2. Состав и свойства минеральной воды "Нафтуся" / Под ред. Б.Е. Есипенко. - К.: Наук. думка, 1978.- 157 с.
3. Лечебные минеральные воды типа "Нафтуся" / Бабинец А.Е., Шестопалов В.М., Мойсеева Н.П. и др.-К.: Наук. думка, 1986.- 192 с.
4. Івасівка С.В. Біологічно активні речовини води Нафтуся їх генезис та механізм фізіологічної дії. - К.: Наук. думка, 1997.- 109 с.
5. Ясевич А.П., Мойсеева Н.П., Шестопалов В.М. Полярні сполуки мінеральних вод типу "Нафтуся" // Геолог. журн.-1966.- №1-2.- С.118-122.
6. Шестопалов В.М., Мойсеева Н.П., Дружина М.О., Пухова Г.Г., Мойсеев А.Ю., Короленко В.Д., Надик В.Г. Нові дані ідентифікування органічних речовин мінеральних вод типу "Нафтуся" та проблеми їх стабілізації // Геолог. журн.-1999.- № 4.- С.7-14.
7. Шестопалов В.М., Мойсеева Н.П., Дружина Н.А., Сидорик Е.П., Мойсеев А.Ю., Пухова Г.Г., Короленко В.Д. Минеральные воды типа "Нафтуся" особенности химического состава и их применение // Химия и технология воды.- 2001.- Т. 23, №6.- С.639-649.
8. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды.- СПб.:Наука, 2004.- 808 с.
9. Полякова А.А. Молекулярный мас-спектральный анализ нефтей.- М: Недра, 1973.- 184 с.

O.R. DATS'KO, A.B. BUBNYAK, S.V. IVASIVKA

THE ORGANIC PART IN MINERAL WATER NAFTUSYA. DEVELOPMENT OF KNOWLEDGES ABOUT ITS COMPOSITION AND ORIGINATION

The attempt was made for historical excursus of the investigations and development of knowledges about the composition and genesis of organic part in mineral water Naftusya from Truskavets springs.

By Solid Phase Extraction (SPE) method and mas-spectroscopy for Naftusya's organic compounds the masspectral data have been obtained. The attempt of explanation was developed for origination of these organic maters from degraded minings of crud oil and ozokerite.

Гідрогеологічна режимно-експлуатаційна станція ЗАТ "Трускавецькурорт"

Дата поступлення: 03.12. 2007 р.