

УДК: 615.838.97; 615.327; 543.054.2; 543.053.

**В.А. ХУТОРЯНСКИЙ, А.И. СМИРНОВ, Д.А. МАТВЕЕВ, Л.А. ОГАРКОВА,
Л.Б. ГАМБУЖАПОВА**

Иркутский государственный университет, кафедра водных ресурсов ЮНЕСКО, г. Иркутск
+73952 424508 **E-mail:** hutor@chem.isu.ru

ЭКСТАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЫ “МУНОК”

Методами твердофазної екстракції і хромато-мас-спектрометрії досліджено вихідний склад органічних компонентів мінеральної води родовища "Мунок", який знаходиться в Казачинсько-Ленськiм районі Іркутської області. Виявлено активні компоненти, що визначають механізм дії препарату аналогічно мінеральній воді "Нафтуса". На основі розробленої раніше технології - перегонки водяною парою, отримано бальнеологічний препарат. Аналіз органічних компонентів мінеральної води і виділеного екстракту показав присутність алифатичних вуглеводнів з високим вмістом ненасичених сполук. Отриманий препарат, на відміну від звичайних бальнеологічних препаратів, не містить неорганічну матрицю.

Ключові слова: біологічно активні субстанції, ненасичені алифатичних вуглеводні, твердофазна екстракція, хромато-мас-спектрометрія.

UDC: 615.838.97; 615.327; 543.054.2; 543.053.

EXTRACTION AND CHROMATE-MASS-SPECTROMETRY INVESTIGATION OF ORGANIC COMPONENTS FROM MINERAL WATER “MUNOC”

**V.A. KHUTORYANSKY, A.I. SMIRNOV, D.A. MATVEEV, L.A. OGARCOVA,
L.B. GAMBUDGAPOVA**

Irkutsk State University, UNESCO Chair of water resources, Irkutsk
+73952 424508 **E-mail:** hutor@chem.isu.ru

Methods solid extraction and chromate-mass-spectrometry investigated primary initial structure of organic components of mineral water of the Munok field located in Kazachinsko-Lensk rayon of Irkutsk region. The active components defining the mechanism of action of preparation operating similarly mineral water Naftusya are revealed. On the basis of developed before technology - distillations with water vapor the balneal preparation is received. The analysis of organic components of mineral water and the allocated extract showed presence of alifatic hydrocarbons with the high content of unsaturated connections. The received preparation unlike usual balneal preparations doesn't contain an inorganic matrix.

Keywords: biological active substances, unsaturated alifatic hydrocarbons, solid extraction, chromate-mass spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых препаратов на основе минеральных вод (МВ) является одной из фундаментальных проблем современной бальнеологии. Изучение состава биологически активных веществ (БАВ) в исходной МВ и в препаратах из нее, служит источником получения принципиальной информации для выбора методов получения и стабилизации лечебных свойств таких препаратов. Предложенная ранее методика выделения органических БАВ [21,22], для получения препарата из МВ “Новонукутская Мацеста“, была применена для создания препарата из МВ “Мунок” проявляющая бальнеологическую активность, характерную для вод типа “Нафтуси” [17]. В настоящей статье обсуждаются результаты хромато-масс-спектрометрического анализа БАВ выделенных из исходной МВ месторождения “Мунок”, источника №17, расположенного в Казачинско-Ленском районе Иркутской области и препарата полученного из нее.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ компонентного состава исходной минеральной воды и препарата осложнялся низкой концентрацией БАВ в исследуемой МВ, также как и в “Нафтусе”. Также существовала возможность понижения их содержания за счет деятельности бактерий. Поэтому для исключения неконтролируемых потерь аналитов на стадиях пробоотбора и пробоподготовки, отобранную из источника МВ консервировали согласно [21] добавлением к 0,90 дм³ МВ этилового спирта до 10% в течение 0,5-1,0 часа после отбора. Для приготовления препарата в водно-спиртовую смесь добавляли хлорид натрия (10-15 %) и оксид кальция (5-10%), взбалтывали в течение суток. Добавляли 0,20 дм³ этилового спирта и отгоняли при нормальном давлении рт. ст. водно-спиртовой экстракт содержанием спирта 18-20 %.

При анализе компонентов микропримесей БАВ 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 пробы. Обычно применяют методы концентрирования, которые 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 [15]. 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 [39]. Патрон для экстракции представляет собой пластиковую колонку размером 8 x 20 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.

Извлечение органических компонентов из исследуемых образцов проводили, прокачивая анализируемый раствор через патрон фирмы Supelco, заполненный 1 г (6 мл) обращеннофазного сорбента C₁₈ со скоростью 1 капля/сек. Объем вводимой пробы составлял от 500 до 1000 мл. Проба МВ “Мунок”, источника №17, расположенного в Казачинско-Ленском районе Иркутской области, и препарата, полученного из нее, после отделения взвесей фильтрованием вводилась в концентрирующий патрон с содержанием 5 об. % этанола для улучшения сорбционной способности обращенной фазы [31]. Высушенный, пропуская газобразного гелия после проведения твердофазной экстракции патрон последовательно промывали 1,5 мл ацетонитрила, а затем 1,5 мл н-гексана, которые затем упаривали в токе газобразного гелия, при комнатной температуре до объема 600-700 мкл. Для качественного сопоставления количеств БАВ в различных образцах в исследуемые пробы перед проведением твердофазной экстракции добавляли фенантрен (2·10⁻⁵ г) - внутренний стандарт. Предварительно было показано его отсутствие в исходной минеральной воде. Время проведения процесса от отбора пробы до получения масс-спектров 96 час.

Определение компонентного состава исходной МВ и препарата выполняли на хромато-масс-спектрометре “Agilent 5973N-6890” фирмы Agilent (США). Кварцевая колонка Ultra-2, 50 м, с внутренним диаметром 0,32 мм, толщина фазы 0,52 мкм. Программирование подъема температуры осуществлялось от 50°C до 300°C со скоростью 10°C/мин, с последующей изотермой при 300°C 25 мин. Газ-носитель гелий, расход 1 мл/мин. Температура инжектора 290°C, разветвление потока 1:1, объем пробы 2 мкл. Температура ионного источника 230°C, температура квадруполя 150°C. Диапазон сканирования 42 – 500 m/z, частота сканирования 10 сек⁻¹. 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). Гомогенные пики на хроматограмме определяли программой “Automated Mass Spectral Deconvolution Identification System V.2”. Вероятность идентификации соединений не менее 80%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время все чаще высказывается мнение, что лечебным началом некоторых минеральных вод являются БАВ. К ним, прежде всего, относится всемирно известная МВ "Нафтуса" Трускавецкого месторождения. По мнению авторов, бальнеологическая активность вод типа "Нафтуса" определяется наличием в них гидрофильных и гидрофобных БАВ [7,16,25,37,38], хотя эти месторождения отличаются химическим составом органических веществ. Так, МВ "Нафтуса" Трускавецкого месторождения имеет нефтяное происхождение, а БАВ Сатановского и Гусятинского месторождений (Украина) отличаются тем, что их органические составляющие угольного происхождения. Месторождения Сходницы (Украина) являются производными менилитовых сланцев, а Ундоровское месторождение (Ульяновская обл., Россия) характеризуется веществами гумусного происхождения. Все эти месторождения рекомендуются для лечебного питья при заболеваниях почек, печени, желчных путей и т.д.

Существуют различные гипотезы и предположения о химической природе и генезисе лечебного фактора воды "Нафтуса". Некоторые исследователи считают, что действующее начало содержится не только в ее исходных органических веществах, а также в продуктах их микробной трансформации [6,8,25,26]. Идентифицировать такие растворенные органические вещества чрезвычайно сложно из-за их низкой концентрации и многокомпонентности [4,5,7]. Важной новой концепцией механизма лечебно-профилактического действия воды "Нафтуса" является то, что БАВ катализируют активизацию компонентов системы защиты организма от чужеродных агентов [26].

Такое заключение основано, главным образом, на косвенных данных, так как до последнего времени еще не удалось выделить и идентифицировать какие-либо конкретные органические компоненты воды "Нафтуса", обладающие определенным физиологическим действием, что позволило бы объяснять механизм лечебного эффекта.

Такое отсутствие надежных качественных и количественных показателей, характеризующих активность МВ на различных курортах и в конкретный сезон года, не позволяет определять дозировку, и поэтому рекомендуемые разовые нормы употребления МВ для воды типа "Нафтуса" имеют только верхнее ограничение и составляют не более 50 г для детей до 12 лет и 100 г для взрослого человека при его средней массе 80 кг [18]. Такая экстраполяция данных, полученных при исследовании воды в один из сезонов, на другой, не всегда корректна. Меняется также их бальнеологическая активность в зависимости от объема выбранной МВ из источника [1,8].

Согласно последним исследованиям, проведенным на современном аналитическом уровне [12], методом твердофазной экстракции при прямом вводе образца в масс-спектрометр, количественно определен групповой состав водорастворенных органических веществ "Нафтуса".

Другой проблемой применения МВ вод типа "Нафтуса" является их нестабильность. При контакте с воздухом они быстро теряют свои лечебные свойства, что ограничивает возможности их потребления. Терапевтическая эффективность воды максимальная при заборе из источника существенно снижается уже через 2 часа хранения и практически теряется через 48 часов [7].

Известны ряд способов обработки питьевых МВ для стабилизации их бальнеологической активности. Эти способы предусматривают насыщение ее диоксидом углерода [19]. По этому способу насыщение минеральной воды диоксидом углерода, как стабилизирующее воздействие способствует угнетению жизнедеятельности патогенной микрофлоры и некоторых водных микроорганизмов. Также в настоящее время запатентованы ряд технологий консервирования минеральной воды, например, при одновременном нагреве и аэрации углекислым газом [20], либо в качестве стабилизирующего воздействия в предложенном способе используется замораживание МВ [19].

Целью настоящей работы является применение микрожидкостного варианта экстракции (соотношение объемов водной и органической фаз 500-2000: 1) для концентрирования включающее сорбционное концентрирование определяемых веществ на октадецилсиликагеле, последовательную десорбцию ацетонитрилом и гексаном и определение отдельных БАВ с использованием газохроматографического разделения и последующего масс-спектрометрического детектирования.

Надо отметить, что на огромной территории Байкальского региона сосредоточены колоссальные запасы МВ - около 7 млн. т/сутки, что составляет приблизительно 10 % общероссийских запасов минеральных подземных вод [33].

Это практически все известные в мире типы МВ: азотные и метановые термальные и холодные, углекислые термальные и холодные, железистые, йодо-бромные, радоновые, воды с повышенным содержанием растворённых органических веществ, рассолы с концентрацией солей от 50 до 500 г/дм³.

Мунокские источники представляют естественные очаги разгрузки подземных вод на правом берегу р. Киренги в 15 км выше деревни Тарасово. В геологическом отношении выходы минеральных вод приурочены к крупному тектоническому нарушению в известняках нижнего кембрия. Вода источников бесцветная, прозрачная, без вкуса и запаха, холодная. Источник №17 характеризуется слабощелочной реакцией с рН 7,3-8,2 и имеет температуру 3,1-3,2°С, не подверженную сезонным колебаниям. Относительно низкие температуры свидетельствуют, что воды поднимаются с глубин, на которые сезонные изменения температур воздуха не влияют, кроме этого следует учитывать распространение на данной площади зоны вечной мерзлоты. Минерализация не превышает 1 г/дм³.

Величина окислительно-восстановительного потенциала, по единичным измерениям, составляет 210-390 мВ, что свидетельствует о слабоокислительных условиях формирования вод и не соответствует данным для “Нафтуси” [13].

В составе растворенных газов присутствует кислород и диоксид углерода. Концентрация кислорода практически постоянна и обусловлена контактом с воздухом. Содержание диоксида углерода существенно изменяется в течение года. Сероводород в водах не обнаружен, что отличает их от минеральных вод Трускавецкого месторождения, в которых сероводород содержится в количестве от 0,5 до 2,8 мг/л.

В соответствии с классификацией О.А. Алекина [2], среди Мунокских источников выделяются гидрокарбонатно-кальциевые воды с суммой ионов до 500 мг/л (источник 17), гидрокарбонатно-натриевые или хлоридно-натриевые с суммой ионов от 550 до 800 мг/л (источник 18) и хлоридно-натриевые с суммой ионов до 1 г/л (источник 19). В анионном составе вод семнадцатого источника второе место занимает хлор-ион, затем сульфат-ион. Среди катионов подчиненное значение имеет натрий, в единичных пробах он является преобладающим, на третьем месте магний. Для большинства проб на фоне преобладающего катиона кальция, количество натрия и магния практически одинаково. Количество калия в водах постоянно и не превышает десятых долей мг/л. Сумма ионов в течение двух лет (источники 17,19) находится в одних и тех же пределах, увеличилась ее значение для воды источника 18 в 1989 г.

Ранее нами был предложен ряд способов извлечения бальнеологически активных компонентов при контакте МВ с хлоридом натрия и оксидов кальция и магния. В качестве стабилизатора использовали этиловый спирт, а полученный раствор после окислительного гидролиза разделяли перегонкой на водно-спиртовой экстракт, как целевого продукта и солевой раствор, который отбрасывали [21,22]. Продукт получается из природного местного сырья - сульфидной МВ “Новонукутская Мацеста”, хлоридно-натриевого состава, с минерализацией до 55 г/дм³, из источника в Нукутском районе Иркутской области. Этот рассол используется в комплексной терапии при ряде заболеваний для наружного применения. Применение разработанного на основе запатентованного способа состава показало, что он проявляет отчетливый ранозаживляющий эффект и хорошие противовоспалительные свойства для открытых ран и слизистых, а использование исходного рассола невозможно из-за высокой концентрации содержащихся в нем солей [22,34]. В пробах органических веществ исходной МВ и полученном препарате практически присутствуют только, полиядерные сераорганические соединения. Состав БАВ препарата при перегонке с водяным паром в условиях вакуума подвержен колебаниям и варьируется от пробы к пробе [34].

На основании ранее разработанных способов извлечения [35] нами были выделены пробы индивидуальных бальнеологически активных компонентов из МВ месторождения “Мунок”, воды которого используется для лечения больных мочекаменной болезнью, а также из экстрактов МВ, полученных из растворов в результате перегонки спиртово-минеральноводных смесей [23].

Методом хромато-масс-спектрометрии были получены хроматограммы (рис. 1 и 2) и идентифицированы компоненты смесей, а их величины относительного удерживания и количество сведены в таблицы 1-4.

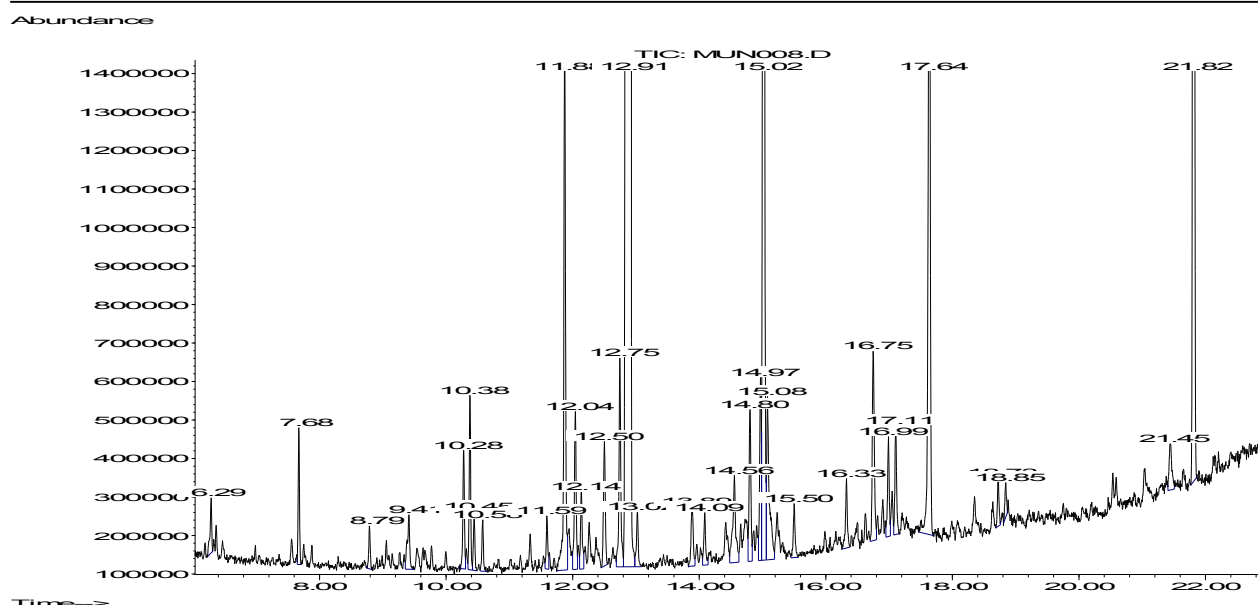


Рис. 1. Хроматограмма гексанового смыва твердофазного экстракта пробы исходной МВ "Мунок" 03.03.2006 г.

Таблица 1. Компоненты твердофазного экстракта исходной МВ "Мунок" из пробы 03.03.06 г в присутствии 5% этилового спирта.

Время удерживания, мин.	Вещество	Площадь пика	Концентрация, мкг/дм ³
4,83	децен	следы	
4,9-5,03	изомерные децены	50488186	7,28
7,54-7,87	додецены, додеканы	70836423	9,06
10,36	Тетрадекан	22170225	2,39
10,26-10,56	тетрадецены	12715837	1,37
12,81	Гексадекан	44760050	3,96
14,978	Фенантрен	35524649	
15,02	Октадекан	1229516	0,9
14,98	Октадецен	следы	
17	Эйкозен	1652385	0,8
17,05	Эйкозан	3535564	1,1
18,7-18,9	Докозан	следы	
$\Sigma = 26,86$ мкг/дм ³ , (алкены 13,95 мкг/дм ³)			

Таблица 2. Компоненты твердофазного экстракта исходной МВ "Мунок" из пробы 03.07.06 г в присутствии 5% этилового спирта.

Время удерживания, мин.	Вещество	Площадь пика	Концентрация, мкг/дм ³
4,84	Декан	15920417	1,42
7,56; 7,75	Додецены	24487742	1,94
7,68	Додекан	81966670	6,48
10,28-10,58	Тетрадецены	31902508	2,12
9,77-10,38	Тетрадеканы	95346378	8,50
12,745	Гексадецен	13973586	0,76
12,13- 12,49	Гексадеканы	33574552	1,83
14,45- 14,74	Октадеканы	56336821	2,44
14,97	Октадецен	11468441	0,50
15,06	Фенантрен	164151395	
16,07	Нонадекан	29460701	0,90
17,05	Эйкозаны	21390210	0,68
18,34-18,89	Докозан	77091396	1,55
20,58	Тетракозан	8470443	0,33
$\Sigma = 29,45$ мкг/дм ³ , (алкены 5,32 мкг/дм ³)			

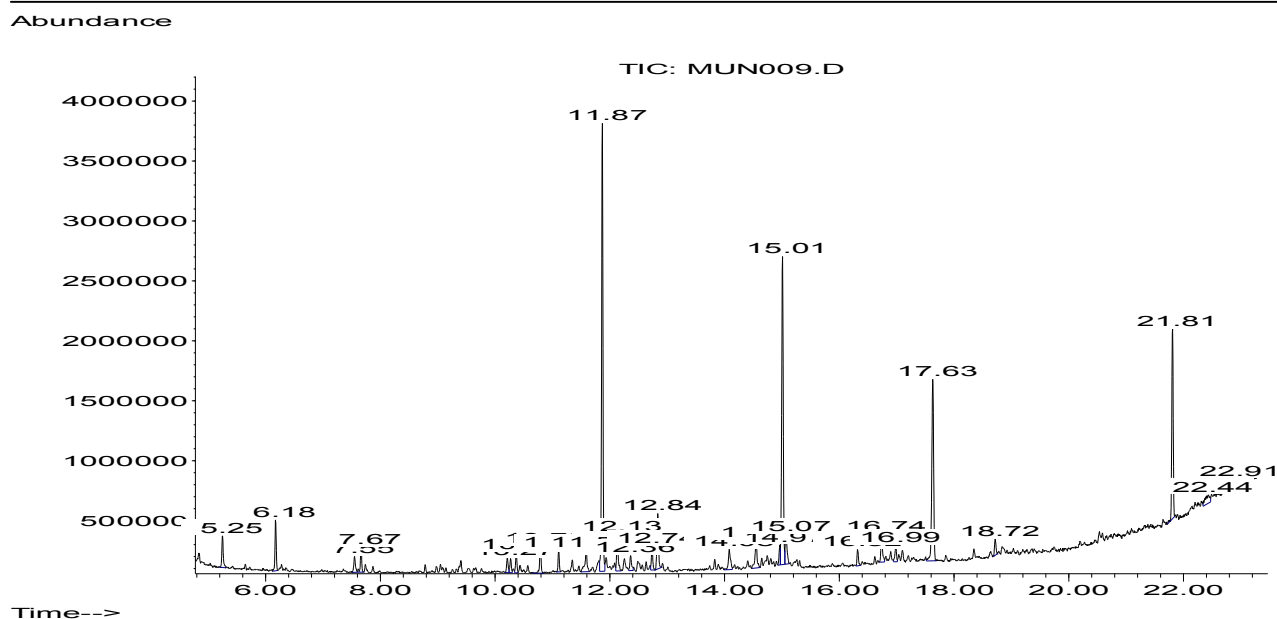


Рис. 2. Хроматограмма гексанового смыва твердофазного экстракта МВ “Мунок” из пробы 03.03.2006 г.

Таблица 3. Компоненты твердофазного экстракта препарата выделенного из МВ “Мунок” 03.03.2006 г в присутствии 5% этилового спирта.

Время удерживания, мин	Вещество	Площадь пика	Концентрация, мкг/дм ³
7,67	Додекан	3596369	3,28
7,74	додецен	1375702	1,25
8,79-9,4	Тридеканы	10215439	7,13
10,37	Тетрадекан	2581516	2,35
10,44-10,57	Тетрадецены	2862426	1,95
12,74-12,1	Гексадецены	17548372	9,81
14-15	октадеканы	15487444	6,86
15,01	Фенантрен	56150617	
17,1	Эйкозаны	17340728	5,62
18,7-18,9	Докозаны	9901816	2,04
$\Sigma = 40,29$ мкг/дм ³ , (алкены 13,01 мкг/дм ³)			

Таблица 4. Компоненты твердофазного экстракта препарата выделенного из МВ “Мунок” 03.07.2006 г в присутствии 5% этилового спирта

Время удерживания, мин	Вещество	Площадь пика	Концентрация, мкг/дм ³
4,84	Декан	2142497	1,03
7,68	Додекан	7236959	3,09
10,28-10,58	Тетрадецены	4920627	1,77
9,77-10,38	Тетрадеканы	3439299	1,23
12,745	Гексадецен	2419941	0,71
12,13- 12,49	Гексадеканы	3819196	1,13
14,45- 14,74	Октадеканы	14808771	3,46
14,97	Октадецен	3659024	0,85
15,06	Фенантрен	76093396	
17,05	Эйкозаны	7847776	1,34
18,34-18,89	Докозан	18450969	2,00
20,58	Тетракозан	4394833	0,24
$\Sigma = 16,85$ мкг/дм ³ , (алкены 5,32 мкг/дм ³)			

Необходимо отметить, что во всех пробах в заметных количествах присутствуют эфиры фталевой кислоты с временами удерживания 11,87, 12,84, 16,77 и алкилдитрет-бутилфенол 21,81 мин., что

свидетельствует о загрязнении проб на величину "химического шума" из-за использованной тары (пластиковые бутылки из полиэтилентерефталата) [3]. Для отделения загрязнителей концентрирующий патрон промывали 1,5 мл ацетонитрила. Пик со временем удерживания 17,63 мин соответствует S_8 и присутствует во всех пробах.

Во всех гексановых смывах проб в основном наблюдается присутствие "тяжелых" алифатических углеводородов от декана ($C_{10}H_{22}$) с температурой кипения 174,1 °С до докозана ($C_{22}H_{46}$) с температурой плавления 44 °С и температура кипения 370 °С. Также наблюдалось незначительное содержание полициклических углеводородов: бифенила, метилбифенила, нафталина, 1,5-диметилнафталина, а также бензофенона и флюоренона. Наши данные хорошо согласуются с ранее полученными данными о содержании в составе БАВ "Нафтуса" алифатических углеводородов [12] и современными представлениями о нефтяном происхождении МВ такого типа.

Следует особо подчеркнуть, что в отличие от обычных компонентов нефтей в пробах кроме предельных также присутствует до 30% непредельных алифатических углеводородов. Это оказалось неожиданным т.к. ранее считалось, что алкены либо не содержатся в нефтях, либо содержатся в незначительных количествах, не более 2% [24]. В конце 80-х годов было показано, что в ряде нефтей Восточной Сибири, Татарии и других районов России [17] содержание алкенов может достигать до 15-20% от массы нефти. В небольших количествах они найдены и в канадской нефти (месторождение Бредфорд). Из неё выделены непредельные углеводороды от C_6H_{12} до $C_{13}H_{26}$ [40], образующиеся, по мнению авторов, при крекинге более высокомолекулярных углеводородов из-за высокой пластовой температуры.

Исследование нефтей из палеозойских и докембрийских отложений, показало, что нефти содержащие от ~2 до >10 мас. % непредельных углеводородов, встречаются во всех нефтегазоносных провинциях бывшего СССР, где есть месторождения с коллекторами соответствующего возраста (Тимано-Печорской, Волго-Уральской, Восточно-Сибирской, Днепрово-Донецкой и Припятьской) [30].

Образование непредельных углеводородов в составе нефтей вызывает много вопросов об их происхождении. Исходя из общепринятой схемы их образования, считалось, что из-за высокой реакционной способности ненасыщенные углеводороды с изолированными двойными связями, не могут содержаться в нефтях в сколько-нибудь значительных концентрациях [14,24].

Относительно генезиса нефтяных олефинов существует точка зрения, согласно которой они представляют собой продукты термokatалитического крекинга углеводородов нефти [41]. Однако при термokatалитическом крекинге углеводородов обычно наблюдается существенное уменьшение длины цепей и молекулярной массы образующихся олефинов [9], что также не согласуется и с полученными нами данными.

Позже появилось предположение о том, что непредельные углеводороды являются продуктами радиолитического дегидрирования насыщенных углеводородов нефти под воздействием естественного радиоактивного излучения в условиях залежи, что ранее в литературе не отмечалось [30]. Авторами это обосновывалось тем, что основными продуктами радиолитического распада алканов являются моноены - структурные аналоги насыщенных углеводородов с близким к статистическому распределению положением двойной связи [28]. Как и в наших пробах, по приблизительной оценке методом ЯМР [32], фракции непредельных алифатических углеводородов содержат обычно 3-5% примесных ароматических углеводородов.

Согласно данным ЯМР [29], во всех проанализированных нефтях непредельные углеводороды преимущественно содержатся в высших дистиллятных и остаточных фракциях от C_{10} до C_{27} . Вопрос же о присутствии в изученных нефтях нативных непредельных углеводородов - продуктов термokatалитических реакций, остается до настоящего времени открытым и довольно маловероятен, по мнению авторов [30].

Согласно [29] наблюдаемую картину можно также объяснить, полагая, что непредельные углеводороды образовались непосредственно из гетероатомных компонент нефтематеринского вещества из соединений с вторичными спиртовыми или тиольными группами непосредственно из гетероатомных компонент в осадочных породах.

Такой состав углеводородов свидетельствует, что процессы бактериального окисления, вероятно, существенно не изменяли первичный состав нефтепроявления.

Неполярные свойства алифатических углеводородов, вероятно, объясняют потерю бальнеологической активности МВ в результате их сорбции на поверхности источника или

используемой посуды. Поэтому МВ “Мунок”, разливаемая в пластиковую тару под названием “Талая”, не проявляет бальнеологической активности. Доказательством этого служат полученные нами данные, приведенные в табл. 5, когда МВ фиксировали 5% метилового спирта. В пробе присутствуют только более легкие алифатические углеводороды, частично растворимые в более полярной среде.

Полученные нами данные хорошо согласуются с рекомендациями по применению в качестве бальнеологического препарата водно-битумной эмульсии на основе Прикарпатской нефти. [10,11]. Рекомендуемые концентрации водно-углеводородных эмульсий, полученных на основе Прикарпатской нефти с содержанием углеводородов 15 и 30 мг/л, не оказывают токсического действия на организм крыс [11].

Таблица 5. Компоненты твердофазного экстракта исходной МВ “Мунок” из пробы 03.07.2006 г в присутствии 5% метилового спирта.

Время удерживания, мин	Вещество	Площадь пика	Концентрация мкг /дм ³
8,02	Додекан	2487956	1,11
9,37	Тридеканы	2229920	1,00
10,665	Тетрадекан	2758829	0,99
15,32	Фенантрен	21782392	

Практика применения в течение 16 лет выделенного препарата показала, что препарат проявляет лечебные свойства в течение года, что приводит к расширению спектра лечебных свойств минеральных вод. Используемая методика приготовления препарата позволяет стабилизировать выделенные органические компоненты и повысить срок его хранения. Кроме того, хранение и транспортировку минеральной воды в места потребления не требует строгого соблюдения каких-либо условий. С учетом вышесказанного, проведенные нами исследования позволяют предположить, что запатентованные технологии консервирования МВ “Нафтуса”, вероятно, не позволяют сохранять бальнеологическую активность.

Можно было предполагать, что присутствие непредельных углеводородов, наличие которых не уделялось должного внимания в более ранних работах, влияет на структуру воды и приводит к повышению ее активности в растворении образующихся камней в почках, но применение водноспиртового препарата, оказывающее аналогичное действие, не подтверждает это предположение.

Значение лечебных минеральных питьевых вод в лечении мочекаменной болезни огромно, особенно на этапе метафилактики и профилактики заболевания. В этой связи доступность употребления препаратов из лечебной минеральной воды в домашних условиях приобретает особую актуальность.

ВЫВОДЫ

1. На основании хромато-масс-спектрометрических данных образцов полученных методом твердофазной экстракции исходной МВ “Мунок” и препарата выделенного из нее показано, что основными компонентами являются линейные углеводороды.

2. Показано, что общими компонентами МВ “Мунок” и “Нафтуса”, отличающимися их от других МВ, являются непредельные углеводороды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксентійчук Б.І. Моніторинг складу органічних речовин та бальнеоактивності води Нафтуса Трускавецького родовища: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. — УкрНДІ медичної реабілітації та курортології.- Одеса, 1996.-21 с.
2. Алейкин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши.-Л., 1973.-268 с.
3. Барам Г. И., Азарова И. Н., Горшков А. Г., и др. Определение бис-(2-этилгексил)фталата в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с прямым концентрированием на хроматографической колонке // ЖАХ.- 2000.- 55, № 8. -С. 834-839.
4. Бегунова Г.С., Сердан А.А., Клячко Ю.А. Качественный анализ углеводородов минеральной воды "Нафтуса" // Вопросы курортологии.- 1985.- № 6, -С. 15-19.
5. Беленький С.М. Минеральные воды.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. -С.50-58.
6. Білас В.Р., Попович І.Л. Роль мікрофлори та органічних речовин води Нафтуса у її модульному впливі на нейроендокринно-імунний комплекс та метаболізм // Медицина гідрологія та реабілітація.-2009.-9, №2, -С 6-26,
7. Быкова Е. И. Изучение микрокомпонентного состава и органического вещества минеральных вод курорта Трускавец // Тр. ВНИИ гидрогеологии и инж. геологии.-М.: 1965.-С. 67-68.
8. Білас В.Р. Бальнеоактивність органічних речовин води "Нафтуса" та підходи до моделювання їх походження: Автореф. дис. ... канд. мед. наук. — УкрНДІ медичної реабілітації та курортології.- Одеса, 1998.-17 с.
9. Винницький О.М., Румянцев А.Н., Мусаев И.А. и др // Нефтехимия.-1973.-13, №3. -С.422-430.
10. Герасименко Н. И., Коваленко В. Ф. Способ получения минеральной воды типа "Нафтуса" // Госпатент № 13905 Бюл. №2 - 1997.

11. Герасименко Н. И. Обоснование создания и использования имитата лечебной воды "Нафтуса": Дисс. канд. мед. наук.- Москва, 2006.- 125 с.
12. Дацько О.Р., Бубняк А.Б., Івасівка С.В. Органічна складова мінеральної води Нафтуса. Розвиток уявлення про її склад та походження // Трускавецький бальнеологічний альманах: Мат. V конф. Асоціації учених, присв. 180-річчю курорту та 60-річчю м Трускавця (Трускавець, 7 вересня 2007 р.). - Трускавець, 2007. - С.259-265.
13. Дацько О.Р., Бубняк А.Б., Положин І.П. Окисно-відновний потенціал мінеральних вод трuskавецького та східницького родовищ // Медицина гідрологія та реабілітація.-2011.-9,№4,-С. 1-8.
14. Добрянский А. Ф. Химия нефти. -Л.: Гостоптехиздат, 1961. - 224 с.
15. Другов Ю.С., Родин А.А., Кашмет В.В. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство.- М.:Лаб-пресс, 2005. - 755 с.
16. Есипенко Б.Е. Физиологические свойства минеральной воды "Нафтуса" // Состав и свойства минеральной воды "Нафтуса".-К.: Наукова думка, 1979. -С. 93-123.
17. Кушнарев Д.Ф., Афонина Т.В. Кадабин Г.А., Преснова Р.Н., Богданова Н.И. Исследование состава нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы методом ЯМР ¹H и ¹³C // Нефтехимия. -1989.- 29,№4. -С. 435-442.
18. Маринов Н.А., Пасека И.П. Трускавецкие минеральные воды.- Москва: Недра, 1978.- 206 с.
19. Пат. Украины № 98094885. "Спосіб споживання мінеральних вод, в тому числі із складом, що руйнується при аерації, нагріві та зберіганні поза природними умовами". 2000. Палієнко Г.Г., Возіанов С.О., Лобода М.В., Колесник Е.О., Клименко І.Т., Монченко В.М., Шувалова І.М., Аксентійчук Б.І., Івасівка С.В., Жук І.С., Макогон П.М.
20. Пат. РФ № 2154485 "Способ сохранения состава и свойств нестойких минеральных вод после их добычи". Глазков В. Г.
21. Пат. РФ № 2112519. "Способ извлечения бальнеологически активных компонентов для получения лекарственных средств". Шпейзер Г.М.; Минеева Л.А.
22. Пат. РФ № 2357740 "Способ получения средства, обладающего ранозаживляющей активностью", Шпейзер Г. М., Хуторянский В. А., Родионова В. А., Минеева Л. А., Смирнов А. И., Глебец Вл. И., Малышкина Н. А., Юшков Г. Г., Игуменьева В. В., Щукина О. Г., Бенеманский В. В., Буц М. М.
23. Пат. РФ №: 2469713. "Состав для лечения больных мочекаменной болезнью". Шпейзер Г.М., Хуторянский В.А., Родионова В.А., Минеева Л. А., Смирнов А. И.
24. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 186 с.
25. Попович І.Л., Івасівка С.В., Аксентійчук Б.І., Ковбаснюк М.М., Білас В.Р. Активізація органічними речовинами лікувальних вод типу "Нафтуса" систем захисту організму від чужерідних агентів // Мед. реаб., курортол, фізіотер.- 1996.- №3 (7). - С. 30-36.
26. Попович І.Л., Івасівка С.В., Аксентійчук Б.І., Ковбаснюк М.М. Нове трактування давно відомих ефектів лікувальної води "Нафтуса": Тези доп. н-практ. конф., прив. 55-річчю Трускавецького вінського санаторію. — Трускавець, 1996. С.58-61.
27. Попович І.Л., Івасівка С.В. Роль органічних речовин води Нафтуса у її фізіологічній активності // Медицина гідрологія та реабілітація.-2009.-9,№2.-С. 68-102.
28. Смирнов М. Б., Мелихов В. А., Фролов Е. Б., Паренго О. П. Изучение непредельных соединений в дистилляторных фракциях олефинсодержащих нефтей методом ЯМР ¹H // Нефтехимия. 1992, Т. 32. № 6. -С. 483-489.
29. Смирнов М. Б., Крапивин А. Н. Методика анализа углеводородных фрагментов вышних фракций нефти с помощью спектроскопии ЯМР // Методы исследования состава органических соединений нефтей и битумоидов.- М.: Наука, 1985.- 138 с.
30. Смирнов М. Б., Полудеткина Е. Н., Ванюкова Н. А. Непредельные углеводороды термokatалитического генезиса в некоторых нефтях и битумоидах юга анадьского бассейна // Нефтехимия.- 2010.-50,№ 3. -С. 202-211.
31. Сонияси Р., Саудра П., Шлет К. Анализ воды: Органические микропримеси. BRD: Hewlett-Packard Company. 1994. HP Part No.5962-6216R. 248 с.
32. Фролов Е. Б., Смирнов М. Б. Высшие непредельные углеводороды в нефтях // Нефтехимия.-1990.-30.№ 2. -С. 147-157.
33. Шпейзер Г.М., Родионова В.А., Минеева Л. А. и др. Эколого-геохимические особенности подземных минеральных вод Центральной и Восточной Азии // Успехи современного естествознания.- 2004.- №2.- С. 136-138.
34. Шпейзер Г. М., Хуторянский В. А., Родионова В. А., Минеева Л. А., Смирнов А. И., Глебец Вл. И., Малышкина Н. А., Юшков Г. Г., Игуменьева В. В., Щукина О. Г., Бенеманский В. В., Буц М. М., Современные технологии выделения бальнеологических препаратов из минеральных вод // Вопросы курортологии.-2010.- № 4. - С. 41-42.
35. Шпейзер Г. М., Хуторянский В. А., Родионова В. А., Минеева Л. А., Смирнов А. И., Глебец Вл. И., Малышкина Н. А., Юшков Г. Г., Игуменьева В. В., Щукина О. Г., Бенеманский В. В., Буц М. М., К оценке некоторых метаболических изменений при раневой болезни на фоне лечения экстрактом минеральной воды «Новонукутская» // Вопросы курортологии.- 2010.- №:6. -С. 36-37.
36. Г.М. Шпейзер, В.А. Хуторянский, А.И. Смирнов, В.А. Родионова, Л.А. Минеева, Н.М. Поливанова. Органические вещества в минеральных водах // Вестник бурятского университета.- 2006. -С. 30-37.
37. Яременко М.С., Бутусова И.А., Ясевич А.П. О роли органических веществ в биологическом действии минеральной воды Нафтуса // Физиол. журн. - 1984.-30,№6. - С.751-753.
38. Яременко М.С., Івасівка С.В., Попович І.Л. и др. Физиологические основы лечебного действия воды "Нафтуса".- К.: Наукова думка, 1989. -143 с.
39. Alpendurada M. de F. Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis // J. Chromatogr. A.-2000.- V.889. -P. 3-14.
40. Hoering T. C. Olefinic hydrocarbons from Bradford Pennsylvania crude oil // Chemical Geology.- 1977.- V. 20. P. 11-20.
41. Muzmann P., Levsen K., Radeck W. Fresenius' J. // Anal. Chem., 1994.- Vol. 348, №10.- P. 654-659.

АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ

Иркутский государственный университет, кафедра водных ресурсов ЮНЕСКО,

ул. К. Маркса, 1, г. Иркутск, 664003, Россия

Хуторянскому В.А. тел./факс (3952) 424508,

E-mail: hutor@chem.isu.ru

Дата поступления: 23.02.2013 р