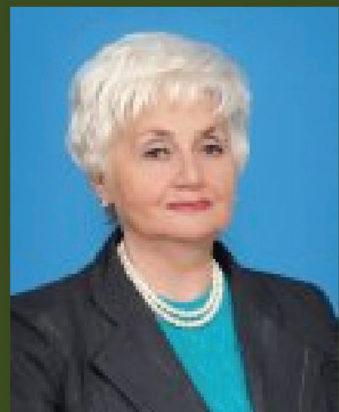


**Костянтин Дмитрович Бабов**, директор ДУ «Укр НДІ медичної реабілітації та курортології МОЗ України», доктор медичних наук, професор, Заслужений діяч науки і техніки України. Сфера наукових інтересів: медична реабілітація найпоширеніших захворювань і відновлювальне лікування в санаторно-курортних умовах на основі широкого застосування природних лікувальних ресурсів і преформованих засобів. Автор понад 500 наукових публікацій, у тому числі 44 монографій, довідників, посібників, 21 патенту, 23 методрекомедацій.



**Олена Михайлівна Нікіпелова**, заступник директора з наукової роботи ДУ «Укр НДІ медичної реабілітації та курортології МОЗ України», доктор хімічних наук, професор. Сфера наукових інтересів: комплексні дослідження природних лікувальних ресурсів та питних вод; організація моніторингу та еколого-гігієнічна оцінка природних лікувальних ресурсів та питних вод; розробка нормативних документів та методів досліджень природних та фасованих мінеральних вод. Автор понад 500 наукових публікацій, у тому числі 25 монографій, довідників, посібників, 6 нормативних документів, 21 патенту, 24 методрекомедацій.



**Андрій Вікторович Мокієнко**, керівник Центру ведення Державного кадастру природних лікувальних ресурсів ДУ «Укр НДІ медичної реабілітації та курортології МОЗ України» доктор медичних наук, старший науковий співробітник. Сфера наукових інтересів: гігієнічні та медико-екологічні аспекти водопостачання та водовідведення об'єктів комунального господарства та транспорту; контроль якості та регламентація технологій обробки і фасування мінеральних і питних вод. Автор понад 550 наукових праць, у тому числі 7 монографій, 4 фрагментів монографій.



# РОЛЬ МІКРОБІОТИ У ФОРМУВАННІ МІНЕРАЛЬНИХ ПРИРОДНИХ ВОД

**РОЛЬ МІКРОБІОТИ У  
ФОРМУВАННІ МІНЕРАЛЬНИХ  
ПРИРОДНИХ ВОД**

Одесса, 2016

**РОЛЬ МІКРОБІОТИ У  
ФОРМУВАННІ МІНЕРАЛЬНИХ  
ПРИРОДНИХ ВОД**

Одесса, 2016



**УДК**  
**ББК**

Рекомендовано до друку Вченою радою Державної установи «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології МОЗ України» \_\_\_\_\_, Протокол №

Рецензенти:

**С.Т. Омельчук**, доктор медичних наук, професор, завідуючий кафедрою гігієни харчування Національного медичного університету імені О.О. Богомольця МОЗ України;

**В.О. Іваниця**, доктор біологічних наук, професор, завідуючий кафедрою мікробіології, вірусології та біотехнології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова.

Роль мікробіоти у формуванні мінеральних вод / За ред. К.Д. Бабова, О.М. Нікіпелової, А.В. Мокієнка. – Одеса. – 2016. –

Авторський колектив: К.Д. Бабов, О.М. Нікіпелова, А.В. Мокієнка, С.І. Ніколенко, А.Ю. Кисилевська, О.В. Сторчак, С.В. Леонова, А.Л. Погребний, Є.А. Захарченко

Монографія присвячена актуальній проблемі впливу мікробіоти підземних мінеральних вод на їх склад та якісні характеристики. Представлено результати вивчення динаміки змін властивостей мінеральних природних вод різного хімічного складу в залежності від показників мікробіологічного стану. За допомогою кореляційного та кластерного аналізів вмісту фізико-хімічних та мікробіологічних показників мінеральних вод різних типів окреслено особливості розподілу фізико-хімічних та мікробіологічних параметрів у мінеральних водах кожного типу. Отримані дані дозволяють прогнозувати зміни якості підземних вод та запобігати несприятливому впливу на безпечність та якість мінеральних вод при їх зберіганні у позагеологічних умовах.

Книга розрахована на широке коло читачів: лікарів-лаборантів-гігієністів з лабораторних досліджень факторів навколишнього середовища, з дослідження хімічних факторів навколишнього середовища, лікарів-мікробіологів-вірусологів, наукових співробітників НДІ медичного, біологічного та екологічного профілю, викладачів вищих навчальних закладів.

© Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології МОЗ України»

## ЗМІСТ

Вступ.....	8
1 Мікробіота підземних вод як фактор геологічних та гідрогеологічних процесів.....	9
1.1 Біологічна контамінація природних мінеральних вод	9
1.2 Аутохтонні мікроорганізми природних МВ	16
1.3 Бактеріостатична та бактерицидна дія МВ	24
1.4 Продукти метаболізму аутохтонної мікрофлори МВ	28
1.5 Каталазна активність мінеральних вод	41
1.6 Взаємозв'язок між геохімічними, геологічними, гідрогеологічними умовами формування МВ та їх фізико-хімічним складом і мікробіологічним станом	44
1.7 Аналіз досліджень зв'язків між показниками фізико-хімічного та мікробіологічного складу за допомогою кореляційного аналізу	51
1.8 Діяльність мікроорганізмів як діючий фактор геологічних та гідрогеологічних процесів	54
1.9 Обґрунтування вибору типів МВ, що досліджувалися	69
2. Результати досліджень мінеральних вод	81
2.1 Програма досліджень	81
2.2 Результати дослідження мінеральної кремнієвої слабкомінералізованої гідрокарбонатної магнієво-кальцієвої води	84
2.2.1 Гідрогеологічні та геохімічні умови формування хімічного складу води.....	84
2.2.2 Фізико-хімічні дослідження.....	85
2.2.3 Мікробіологічні дослідження.....	86
2.3 Результати дослідження мінеральної води з підвищеним умістом органічних речовин слабкомінералізованої гідрокарбонатної складного катіонного складу.....	89

2.3.1 Гідрогеологічні та геохімічні умови формування хімічного складу води .....	89
2.3.2 Фізико-хімічні дослідження.....	92
2.3.3 Мікробіологічні дослідження .....	95
2.4 Результати дослідження мінеральної води кремнієвої слабкомінералізованої хлоридно-гідрокарбонатної натрієвої.....	95
2.4.1 Гідрогеологічні та геохімічні умови формування хімічного складу води .....	95
2.4.2 Фізико-хімічні дослідження.....	96
2.4.3 Мікробіологічні дослідження.....	98
2.5 Результати дослідження мінеральної борної гідрокарбонатної натрієвої води .....	99
2.5.1 Гідрогеологічні та геохімічні умови формування борних вуглекислих гідрокарбонатних натрієвих мінеральних вод (Плосківське родовище).....	99
2.5.2 Фізико-хімічні дослідження.....	103
2.5.3 Мікробіологічні дослідження.....	107
2.6 Результати дослідження гідрокарбонатно-хлоридної, хлоридної натрієвої мінеральної води.....	112
2.6.1 Гідрогеологічні умови формування гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридних натрієвих мінеральних вод Царичанського родовища.....	112
2.6.2 Фізико-хімічні дослідження.....	115
2.6.3 Мікробіологічні дослідження.....	118
2.7 Результати дослідження мінеральної хлоридної натрієвої води.....	124
2.7.1 Гідрогеологічні та геохімічні умови формування хлоридних натрієвих мінеральних вод (Миргородське родовище).....	124
2.7.2 Фізико-хімічні дослідження.....	135
2.7.3 Мікробіологічні дослідження.....	137
3 Карбонові (жирні) кислоти як продукти метаболізму аутохтонної мікрофлори мінеральних вод.....	140

4 Розробка способу визначення каталазної активності мінеральних вод	147
5 Встановлення кореляційних зв'язків між показниками фізико-хімічного та мікробіологічного складу мінеральних вод.....	158
5.1 Кремнійвмісні МВ	158
5.2 МВ з підвищеним умістом органічних речовин	163
5.3 Борні МВ	172
5.4 МВ без специфічних компонентів та властивостей	177
6 Розробка критеріїв контролю показників якості мінеральних вод, які залежать від продуктів метаболізму їх аутохтонних мікроорганізмів.....	182
6.1 Загальне мікробне число	182
6.2 Ціанобактерії	183
6.3 Каталаза	184
6.4 Біохімічне споживання кисню	184
Висновки.....	189
Перелік посилань.....	192

## ВСТУП

Наявність в Україні різноманіття унікальних мінеральних природних вод свідчить про необхідність їх вивчення як важливого фактору збереження та поліпшення здоров'я населення.

Рациональне використання мінеральних природних вод (МВ) значною мірою визначається їх фізико-хімічним складом, санітарно-мікробіологічним станом, наявністю аутохтонних мікроорганізмів, здатністю останніх впливати на органолептичні показники та біологічну активність. Тому, важливим напрямом сучасної курортології є комплексне використання ефективних методів оцінки стану природних лікувальних ресурсів: гідрогеологічних, фізико-хімічних, мікробіологічних досліджень з метою відстеження ряду показників, завдяки яким прогнозують ступінь безпечності їх споживання.

Природні МВ, що використовуються у відновлювальному лікуванні, є факторами малої інтенсивності, що діють одночасно на багато органів і систем. Однак, незважаючи на широкий спектр впливу МВ на організм, кожна МВ має свою неповторну структуру і специфіку дії [1]. З одного боку, це рухома корисна копалина, яка циркулює в гірських породах, і її використання потребує видобутку з надр, з іншого — це частина загальних водних ресурсів планети, яка активно взаємодіє з поверхневими водами, атмосферою та іншими компонентами природного середовища.

Зважаючи на це, постає необхідність розв'язання проблем удосконалення оцінки якості мінеральних природних вод за рахунок розширення переліку показників специфічних біологічно активних компонентів та сполук, що буде сприяти розвитку курортно-рекреаційної сфери, удосконаленню уніфікованої оцінки якості мінеральних природних вод України.



# РОЗДІЛ 1

## МІКРОБІОТА ПІДЗЕМНИХ ВОД ЯК ФАКТОР ГЕОЛОГІЧНИХ ТА ГІДРОГЕОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

### 1.1 Біологічна контамінація природних мінеральних вод

Необхідною умовою безпечності використання МВ є визначення санітарно-показових мікроорганізмів, встановлення хімічної нешкідливості та сприятливості за органолептичними властивостями [2—8].

На території України виявлено близько 500 джерел різних МВ [9], МВ більш ніж 200 родоцищ використовуються для лікування [10].

До показників, які характеризують епідемічну безпечність МВ, відносять: санітарно-мікробіологічні — ЗМЧ, інкубація при 37 °С впродовж 24 годин, не більше 100 CFU/ml; БГКП ( $\leq 3$ ) та відсутність *P. aeruginosa*.

На відміну від вимог ДСанПінн 2.2.4-171-10 [11] для питних вод та Директиви 2009/54/ЄС [12] для МВ в ДСТУ 878-93 [2] не нормується ЗМЧ при 20—22 °С.

Проблема гігієнічної оцінки МВ безпосередньо пов'язана із забезпеченням населення якісною водою, яка має бути епідемічно безпечною та хімічно нешкідливою [13, 14].

Існує думка, що підземні МВ, у зв'язку із значною захищеністю горизонтів їх залягання, є найбільш чистими з точки зору їх якості [15, 16].

Однак, є реальна небезпека забруднення підземних МВ стічними водами. На думку авторів роботи [17], особлива важливість даної проблеми вимагає спеціальних регулюючих документів.

В літературі останніх років збільшується кількість публікацій, що констатує біологічну контамінацію підземних МВ. Доведено можливість передачі через воду збудників кишкових інфекцій, найпростіших, грибів тощо [18—23].

У контексті гігієнічної оцінки МВ є необхідним аналізування ситуації можливого ризику для здоров'я населення з точки зору важливості адекватного мікробіологічного контролю МВ. На думку експертів ВООЗ [24] зростає вплив недоброякісної води на «групи ризику» (особи із зниженими місцевими або загальними імунними механізмами захисту). Якщо вода, що використовується такими людьми для пиття чи купання, містить достатні кількості патогенів, останні можуть викликати різні інфекції шкіри та слизових оболонок очей, вуха, носа і горла. Такими агентами є *P. aeruginosa* та різновиди *Flavobacterium*, *Acinetobacter*, *Klebsiella*, *Serratia*, *Aeromonas* і нетуберкульозні мікобактерії. Найбільш масові порушення здоров'я пов'язані з можливістю перенесення з водою збудників кишкових інфекційних захворювань, які належать до групи мікроорганізмів, що передаються фекально-оральним шляхом [25].

Епідемічна ситуація із захворюваності на кишкові інфекції в Україні нестійка. Систематичний контроль наявності мікроорганізмів-індикаторів фекального забруднення залишається найбільш надійним способом оцінки гігієнічної якості води [26].

До типових збудників кишкових інфекційних захворювань можна віднести *E. coli*, виявлення якої вказує на наявність фекального забруднення води. Слід зазначити, що за останні 30 років суттєво зросла роль ентеробактерій у патології людини. На сьогодні кишкову паличку вважають найбільш поширеним збудником

інфекцій серед ентеробактерій. *E. coli* здатні проникати в тканини і тканинні рідини, можуть викликати 50 % всіх випадків септицемій, до 70 % всіх випадків гастроентеритів і більше 70 % інфекцій сечовивідних шляхів. *E. coli* є частим збудником менінгітів у новонароджених; складає одну з основних причин бактеріємій у дітей та дорослих (17—35 %). Ешерихіози характеризуються не лише клінічним поліморфізмом, але й створюють небезпечну епідемічну ситуацію [27].

Вода має істотне значення в циркуляції одного з основних збудників локальних та системних гнійно-запальних процесів *P. aeruginosa*, яка може виживати до року при 37 °С. *P. aeruginosa* виділяють з кишечника 5 % здорових осіб і до 30 % госпіталізованих пацієнтів. Інфікування цим збудником викликає до 15—20 % всіх внутрішньолікарняних інфекцій, у тому числі, нозокоміальних пневмоній (до 20 %), викликає третину всіх інфекцій сечостатевої системи і вважається чинником 20—25 % гнійних хірургічних інфекцій і первинних грамнегативних бактеріємій [27].

Одним із санітарно-мікробіологічних показників якості природної МВ є загальне мікробне число (ЗМЧ) у 1 см<sup>3</sup> або total plate count (TPC). Дослівно даний термін означає «загальний облік на чашці», тобто облік колоній усіх мікроорганізмів, здатних до росту на даному живильному середовищі (живильний агар) в заданих методах умовах інкубації (температура і тривалість) [10]. Перші спроби науково обґрунтувати показник ЗМЧ належать Р. Коху, який зробив висновок, що вода, в якій не більше 100 сапрофітів в 1 ml, не містить патогенних мікроорганізмів. В подальших дослідженнях було підтверджено, що питна вода безпечна в епідемічному відношенні, якщо мікробне число не перевищує 100 в 1 ml [3]. Наприкінці 19-го сторіччя тести на ЗМЧ

використовували як індикатори якісного функціонування процесів (наприклад, фільтрації) при виробництві води у пляшках. Незважаючи на те, що у 20-му сторіччі основним тестом на безпечність стали показники фекального забруднення, визначення ЗМЧ регламентується водними інструкціями багатьох країн.

Значення ЗМЧ вказує на ефективність процесів обробки води і є непрямою ознакою присутності патогенних мікроорганізмів [28, 29].

Показано, що до групи мікроорганізмів, які виділяють при визначенні ЗМЧ з природних МВ, входить широкий перелік вільноживучих бактерій, непатогенних для людини. До найбільш розповсюджених родів різні автори відносять *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Alcaligenes*, *Cytophaga*, *Flexibacter*, *Flavobacterium* [29—38].

В Україні ЗМЧ у МВ визначають при культивуванні проб при 37 °С впродовж 24 год. Високе значення показника свідчить про мікробне забруднення води та вірогідність присутності патогенної мікрофлори [2].

Результати попередніх досліджень [39] підтверджують високі значення ЗМЧ, особливо при 22 °С (72 год), що свідчить про необхідність нормування в МВ цих мікроорганізмів. Враховуючи притаманність певної мікробіоти природним МВ, ці значення не є жорсткими нормативами [40].

У ґрунтових водах завжди присутня деяка кількість нешкідливих бактерій. Якщо у процесі зберігання число цих мікроорганізмів зростає логарифмічно і зберігається на високому рівні впродовж декількох місяців, ці безпечні бактерії не призводять до погіршення якості води та не завдають шкоди здоров'ю споживачів. У роботі при використанні повного циклу геномів рибонуклеїнової кислоти (rRNA) зроблено спробу контролю розмноження бактерій в натуральній МВ після зберігання у скляних та

пластикових пляшках. Сім геномів 16S rRNA, включаючи 108 аналогів, було виявлено у пробах води в динаміці зберігання у двох різних за об'ємом пляшках. Ідентифіковано 11 таксономічних груп, віднесених до класу *Betaproteobacteria* (крім однієї), 6 класифіковано, як *Burkholderiales* і 4 — як клас *Alphaproteobacteria*. Встановлено також, що *Gammaproteobacteria* найбільш часто виявляються у МВ у пляшках, при цьому *Betaproteobacteria* домінували і становили (80—98) % всіх бактерій. Члени роду *Betaproteobacteria*, *Hydrogenophaga*, *Aquabacterium* і *Polaromonas* склали (21—86) % всіх виявлених бактерій [41].

У дослідженні [42] використовували МВ із свердловин, відібрану у стерильні скляні пляшки, і вже фасовану воду в пластиковій і скляній тарі. В обох випадках вихідне мікробне забруднення становило  $10^1$ — $10^2$  CFU/ml. При 37 °C інкубації через 3 доби ці значення збільшилися до  $10^5$ — $10^6$  CFU/ml. Слід зазначити, що температура інкубації 6 °C не запобігала розмноженню мікроорганізмів.

Останнім часом стають актуальними дослідження води з метою ідентифікації легіонел, які викликають особливо небезпечні пневмонії. Впродовж семи років досліджували зразки підземних вод шести різних свердловин двох географічних областей на присутність *Legionellae*. Ідентифіковано 374 позитивних зразка. В одній з двох областей *L. pneumophila* переважала, а два серотипи цього мікроорганізму постійно виділялися з об'єктів навколишнього середовища в цій області впродовж останніх 12 років [43].

З фасованої МВ м. Буенос-Айрес (Аргентина) виділено *Alternaria alternata*, *Penicillium citrinum* і *Cladosporium cladosporioides*. Вивчався вплив на зростання спор грибів різних умов (температура, освітлення, марка

МВ і тривалість зберігання). Висловлено припущення, що речовини з пакувального матеріалу PET мігрують в МВ і виступають в ролі поживного субстрату для росту грибів. Досліджено зміну концентрації фталату ді-п-бутилу впродовж 5 місяців зберігання. Встановлено збільшення концентрації ді-п-бутилу на 20 %. Штами *A. alternata* і *P. citrinum* характеризувалися токсичністю. Обидва штами виділяли мікотоксин, *P. citrinum* продукував цитринін. Отримані дані можуть служити додатковим обґрунтуванням ризику для здоров'я споживачів [44].

У роботі [45] вивчено вісім різних комерційних марок фасованих МВ. У 126 зразках оцінювали присутність філаментуючих грибів разом з бактеріологічними параметрами. У зразках, які довго зберігалися, спостерігали видимий ріст грибів, найчастіше ізолювали *P. citrinum*, *P. glabrum*, інші види *Penicillium*, *Cladosporium cladosporioides* і *Alternaria alternata*. У свіжих зразках знайдено гриби родів *Penicillium*, *Cladosporium*, *Rhizopus*, *Aspergillus* і *Phoma*. Тільки три із 126 зразків не відповідали мікробіологічним нормам, тому що містили фекальні стрептококи.

Згідно з останніми даними англійських учених [46], констатовано відсутність ооцист кріптоспоридій у деяких МВ Великобританії.

Однак, в Мексиці зареєстровано протозойну контамінацію МВ трьох брендів та чотири типи трофічних і цистних форм паразитів, включаючи непатогенні амеби *Vahlkampfia vahlkampfi*, *Naegleria gruberi* і *Acanthamoeba astronyxis* і один тип флагеллят (*Bodonomorpha minima*) [47].

У Франції виявлено непатогенні амеби в резервуарах підприємств з фасування МВ [48].

Ооцисти *Cryptosporidium* (0,2—0,5 ооцист/л<sup>3</sup>) ідентифіковані методами мембранної фільтрації та



імунофлуоресценції у 2 із 13 марок бразильських негазованих МВ [49].

В результаті досліджень 11 різних брендів європейських МВ виявлено нуклеотидні послідовності РНК Норвалк-подібного вірусу (норовірусу). Щоб пояснити це, проведено однорічне контрольне дослідження. Зразки трьох брендів контролювали щотижня методом зворотної транскриптази полімеразної ланцюгової реакції. РНК норовірусу було виявлено у 53 із 159 проаналізованих зразків (33%) серії 1 і в 45 з 53 зразків (85%) серії 2. Аналіз 10 позитивних зразків через 6 і 12 місяців зберігання в темноті при кімнатній температурі показав, що після 6 місяців всі зразки залишалися позитивними; після 12 місяців — 9 з 10 зразків. Чутливість методу становила близько 10 вірусних часток/л. Позитивні зразки МВ містили вірус в діапазоні від 10 до 100 геномних еквівалентів у літрі. Встановлено наявність маркерів норовірусу у 21 із 63 досліджених зразків 29 фасованих МВ Швейцарії, зокрема імпортованих [50].

У роботі GT. Lamothe із співавт. [51] представлено результати 2-річного пошуку норовірусів у 718 зразках МВ до та після фасування: із 1436 досліджень 34 зразки (2,44 %) було оцінено, як позитивні.

Вивчення впливу гідрофобної тари (поліпропілену) на інактивацію і адгезію у темряві при 20 °С показало, що вірусна контамінація зменшилася в 2,8 рази впродовж перших 20 днів, а адгезія збільшилася у 1,5 рази. Адгезія стимулювалася присутністю двовалентних іонів в підземних водах. Результати показують: вірусна інактивація і адгезія — взаємопов'язані процеси, а адгезія і агрегація — зворотні процеси, що необхідно враховувати при оцінці вірусного забруднення [52].

Як відомо, проблема масового розвитку токсичних ціанобактерій у водоймах питного та рекреаційного

призначення з точки зору небезпеки для здоров'я людини віднесено ВООЗ до однієї з пріоритетних (*Toxic Cyanobacteria*, 1999) [24]. У більшості розвинених країн встановлено ГДК для найбільш розповсюджених ціанотоксинів, встановлено сигнальні рівні їх кількісного представництва.

Надходження ціанобактерій роду *Microcystis* у кількості 9 млн. клітин/л або ціанобактерій роду *Oscillatoria* у кількості 19 млн. клітин/л призводить до підвищення концентрації токсину мікроцистіна у воді до 1  $\mu\text{g/l}$ . Мінімальна зареєстрована концентрація клітин ціанобактерій у воді, яка призводить до утворення мікроцистіну у воді 1  $\mu\text{g/l}$ , — 6 млн. клітин/л.

Ціанобактерії не розмножуються в організмі людини і, одже, не контагіозні [24].

В Україні дотепер показника безпечності вмісту ціанобактерій в МВ не існує. Тому система критеріїв оцінки якісного стану у моніторингу мінеральних природних вод повинна бути поповнена за рахунок визначення ціанобактерій, що буде сприяти безпечному використанню МВ [53].

## **1.2 Аутохтонні мікроорганізми природних МВ**

Формування МВ відбувається в певних геологічних умовах. У роботі [54] відзначається складність проблеми формування хімічного складу підземних МВ, досі не розроблено жодної теорії, яка розкриває весь комплекс процесів, що відбуваються у водному горизонті. У підземних водах розвивається велика різноманітність мікроорганізмів, оскільки діапазон екологічних умов для їх розвитку досить широкий.

МВ, як біологічному середовищу, притаманний певний склад власних аутохтонних мікроорганізмів різних

еколого-фізіологічних груп, які пристосовуються до конкретних умов існування (температура і хімічний склад), адже в межах біогеохімічних зон існують приблизно однакові концентрації одного або декількох хімічних елементів. Це свідчить про еколого-географічний розподіл бактерій в підземних водах [55]. На думку автора [56], в МВ спостерігаються біохімічні процеси, які викликаються занесеною у процесі буріння свердловин поверхневою мікробіотою. Саме єдністю походження мікробіоти автор пояснює однаковість фізіологічних груп мікроорганізмів, яку спостерігають у підземних МВ.

Стратиграфічне положення водовмісних порід впливає на склад аутохтонних мікроорганізмів і, як наслідок, на хімічний склад МВ [57].

З'ясуванню особливостей аутохтонних мікроорганізмів, які широко поширені у МВ, присвячено роботи ряду дослідників [58—62]. Ці мікроорганізми здійснюють складні біохімічні процеси і здатні активно змінювати рН, Eh, газовий і сольовий склад у широкому діапазоні температур і різної концентрації солей, що пояснює схожість мікробних ценозів МВ, які відносяться до різних географічних районів і мають різну мінералізацію. Мікробні метаболіти (цукри, аміноцукри, амінокислоти тощо) утворюють частину органічного фону підземних МВ [63].

Розчинена органічна речовина, як один із основних факторів стимуляції розвитку бактерій, може надходити в глибинні водоносні горизонти з поверхні разом із інфільтруючими на глибину підземними МВ або вилужнюватися із водовмісних осадових порід. Навіть при наявності часток міліграма органічної речовини в літрі створюється цілком сприятливе середовище для життєдіяльності мікроорганізмів [64]. Аліфатичні вуглеводні, як правило, використовуються бактеріями

легше, ніж ароматичні та циклічні. Мікроорганізми, які розвиваються в присутності ароматичних сполук, належать, головним чином, до роду *Pseudomonas* [64]. Присутність у деяких слабкомінералізованих МВ з підвищеним умістом органічних речовин (курорт Трускавець, Львівська область) лізину обумовлено діяльністю аутохтонних бактерій [63].

Водний гумус [65] і продукти його деструкції (амінокислоти, феноли, цукри) належать до біологічно активних сполук, здатних в певних умовах мати властивості біостимуляторів.

Відомості про бактеріальні види аутохтонних мікроорганізмів МВ нечисленні. Закордонні автори відзначають, найбільш поширеними є грамнегативні неспороутворювальні палички. Ці бактерії відносять або до родини *Pseudomonadaceae* і двох родів: *Pseudomonas* і *Xanthomonas*, або до підродини *Achromobacteria* і родам *Achromobacter* і *Flavobacterium*. Виявлені також бактерії родів *Cytophaga* і *Artrobacter* [66].

Роботами вітчизняних мікробіологів встановлено, що присутність вищевказаних мікроорганізмів характерна не для всіх класів МВ [63, 67, 68].

Специфічні аутохтонні мікроорганізми складають характерний ценоз МВ. В залежності від різних умов навколишнього середовища мікробний ценоз може змінюватись. Тому його стабільність є одним з переконливих критеріїв якості кожної МВ.

Автори [69, 70] підкреслюють, що аутохтонні мікроорганізми не включають збудників захворювань, вони представлені оліготрофними бактеріями та різними еколого-фізіологічними групами мікроорганізмів. Бактерії, чужі для даного біотопу, можуть знищуватися бактерицидними речовинами, які виділяються актиноміцетами та бактеріями. Серйозним чинником є

конкуренція за живильний субстрат. Про роль аутохтонних мікроорганізмів в знищенні бактеріального забруднення свідчить більш тривалий час виживання кишкових бактерій у стерильній воді.

Бактерії, присутні у фасованій або нефасованій МВ, позбавлені патогенних властивостей, тому що не виробляють токсичних метаболітів і не володіють здатністю розвиватися у шлунково-кишковому тракті. Експериментальні та епідеміологічні дані свідчать, що аутохтонні бактерії природних МВ не є чинниками патологічних розладів у людей та тварин і не здатні викликати руйнування клітинних культур *in vitro*. За останні роки органами охорони здоров'я не зафіксовано жодного випадку захворювань, які спричинені вживанням природних МВ [24].

В системі відкритих джерел кількість аутохтонних мікроорганізмів може повільно збільшуватися. Після фасування МВ з джерела в пляшки відбувається розмноження аутохтонних бактерій. Це обумовлено збільшенням поверхні, збагаченням МВ киснем і підвищенням температури в процесі зберігання.

Крім того, в МВ виявляють інші види непатогенних для людей псевдомонад. Згідно з існуючими даними, 87,6 % мікробіоти МВ провінції Болонья (Італія) складають бактерії роду *Pseudomonas* (*P. acidovorans*, *P. denitrificans*, *P. fluorescens*, *P. testosteroni*) [30], тобто, псевдомонадам відводиться переважна роль у формуванні мікробного ценозу МВ.

У МВ можуть розвиватися різні види псевдомонад: *P. fluorescens*, *P. stutzeri*, *P. migulae*, *P. mandelii*, *P. rodesiae*, *P. veronii*, *P. gessardii*, *P. cedrella*, *P. orientalis*, *P. libaniensis*, *P. jessenii*, *P. putida*, *P. denitrificans*, *P. brenneri*, *P. grimontii*, *P. indica*, *P. kilonensis*, *P. lini* [31].

Згідно сучасним уявленням, аутентичний рід *Pseudomonas*, що належить до  $\gamma$  – підкласу протеобактерій, включає в себе 84 види, серед яких 18 є збудниками хвороб рослин, види патогенні для вищих грибів [32]. Для ґрунтових бактерій роду *Pseudomonas* характерно, що види, які розвиваються у північних ґрунтах, продукують інтенсивний зелений пігмент, а види з жовтим, помаранчевим, коричневим та іншими додатковими пігментами преважують у південних ґрунтах [33].

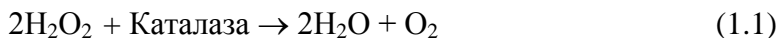
Невеликий розмір ( $1/3$ — $1/4$  величини звичайних бактерій) та неправильна форма клітин є загальною властивістю всіх аутохтонних мікроорганізмів МВ [34]. Їх основною ознакою є олігокарбофілія; зазвичай ці бактерії відносяться до психрофілів. Температурний діапазон для розмноження: від 0 до 25—30 °С і рідко перевищується [71, 72].

Аналіз якісного та кількісного складу мікроорганізмів МВ свідчить про їх активну біохімічну діяльність. Різноманіття неорганічних сполук та органічних речовин створює сприятливі умови для життєдіяльності мікроорганізмів, які збагачують воду біологічно активними продуктами метаболізму, що мають терапевтичну дію [63].

В МВ можуть бути присутні олігокарботрофні бактерії, які мають ефективну систему засвоєння субстрату і майже завжди кількісно переважають аллохтонні мікроорганізми у конкуренції за харчові речовини [70]. Сапрофітні бактерії посилюють процеси мобілізації хімічних елементів з порід та активізують міграцію у водному середовищі під впливом продуктів життєдіяльності, засвоюють речовини органічного походження, сприяють самоочищенню води. Сапрофітні мікроорганізми є продуцентами каталази — гемопротеїну, який містить чотири гемові групи. Каталаза здатна



використовувати одну молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$  в якості донора електронів, а другу — як окиснювач, тобто акцептор електронів. *In vivo* каталаза розкладає пероксид водню (1.1) [73]:



Каталаза є у крові, кістковому мозку, мембранах слизових оболонок, нирках та печінці. Її функція полягає у розкладанні пероксиду водню, який утворюється при дії аеробних дегідрогеназ [70, 73].

В деяких країнах спектр аналізованих мікробіологічних показників розширений за рахунок визначення водних сапрофітних бактерій, які можуть бути причиною появи сторонніх присмаків і запахів в МВ [35].

З МВ висівають мікроорганізми, які можуть погіршувати органолептичні показники [74, 75]: мікроміцети, які беруть участь у розкладанні органічних речовин; мікроорганізми, які засвоюють органічний азот; дріжджі, які приймають участь у розкладанні вуглецю; залізоокиснювальні, що сприяють утворенню оксиду заліза; марганецьокиснювальні, які сприяють окисненню двовалентного марганцю до чотиривалентного [76]; целюлозоруйнівні аероби та анаероби — показники впливу інфільтрованих з поверхні атмосферних вод на водовмісний горизонт; міксобактерії — показники забруднення водовмісного горизонту органічними відходами сільськогосподарського походження; спороутворювальні мікроорганізми відновлюють нітрати та є антагоністами індикаторних видів; амоніфікувальні аероби, які здатні розщеплювати білки і протеїни з утворенням амінів, амідів, амінокислот, сірководню, аміаку, індолу, меркаптану та скатолу; гнилісні анаероби (продуценти  $\text{NH}_3$  та  $\text{H}_2\text{S}$ ) [74]; денітрифікувальні бактерії, які обумовлюють процеси міграції азоту у підземних МВ [75].

Багато робіт [77—80] присвячено визначенню мікроорганізмів, які продукують біологічно активні речовини. Наприклад, амілолітичні бактерії є продуцентами  $\alpha$ -амілази (недостатність цього ферменту у людини супроводжує шлункові захворювання), впливають на розкладання крохмалистих речовин. Гетеротрофні бактерії є продуцентами амінокислот, які використовуються у біосинтезі поліпептидів і білків, а також у синтезі фосфатидів, порфірінів і нуклеотидів. Серед амінокислот, які продукують гетеротрофні мікроорганізми, в слабкомінералізованих водах з підвищеним умістом органічних речовин Трускавецького, Збручанського і Східницького родовищ виявлено продуценти лізину, серину, аланіну, треоніну. Лізин і треонін відносяться до незамінних амінокислот, які не синтезуються в організмі, а надходять екзогенним шляхом [77]. Жиророзщеплюючі бактерії розкладають жири з утворенням жирних кислот і  $\text{CO}_2$ . Тіонові бактерії окиснюють сірководень, сприяючи утворенню сульфатів, необхідних при лікуванні захворювань гепатобіліарної системи [78].

В роботі [79] показано, що маслянокислі бактерії (анаероби) здатні зброджувати різні вуглеводи та спирти і їхні сполуки з утворенням олійної кислоти і ряду сторонніх продуктів: кислот жирного ряду, ацетону, гліцеридів. Процес цей отримав назву маслянокислого бродіння, яке супроводжується інтенсивним газовиділенням ( $\text{H}_2$  і  $\text{CO}_2$ ). Найбільшого розвитку маслянокисле бродіння досягає в тих біотопах, де накопичуються безазотисті органічні речовини. Продукти життєдіяльності жиророзщеплюючих, тіонових, маслянокислих бактерій необхідні при лікуванні холециститу, гепатиту, циститу, сечокам'яної хвороби.

За даними [80] метанутворювальні мікроорганізми відносять до архебактерій. Вони мають унікальні особливості — у складі клітин є хромофорні фактори, що дозволяють використовувати цю властивість для їх кількісного підрахунку за допомогою люмінесцентної мікроскопії. Ці бактерії викликають бродіння солей органічних кислот, сприяють утворенню метану,  $\text{CO}_2$ , продукують вітамін  $\text{B}_{12}$ .

Вуглеводнеокиснювальні мікроорганізми окиснюють вуглеводні з утворенням різного типу органічних кислот, спиртів, альдегідів, вітамінів  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_{12}$ . В Україні їх виявлено в Трускавецьких слабкомінералізованих водах з підвищеним умістом органічних речовин. Представниками вуглеводнеокиснювальних мікроорганізмів є роди *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Corynebacterium*, *Acinetobacter*, *Micrococcus*, *Alcaligenes*, *Baccillus*, *Vibrio*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Rodococcus*, *Mycococcus*, *Actinomyces*, *Streptomyces*. Значною мірою руйнування вуглеводнів здійснюють корінеформні бактерії [79].

Для лікувальних МВ надзвичайно важливим є окиснювально-відновлювальний потенціал середовища, на який впливають сульфатвідновлювальні мікроорганізмами (*Desulfovibrio desulfuricans*) завдяки утворенню ними сірководню [80—87].

Сульфатвідновлювальні та денітрифікувальні бактерії здатні продукувати сильновідновлені продукти і, таким чином, впливати на властивості середовища [65]. За припущенням авторів роботи [65], окиснювально-відновлювальний потенціал є одним з факторів впливу на організм людини; він характеризує здатність цих МВ в залежності від конкретних умов постачати електронами

життєво важливі системи організму або викликати зворотній процес.

Біологічна дія МВ у значній мірі залежить від продуктів метаболізму їх мікробних ценозів [78]. У директиві 2009/54/ЄС [12] підкреслюється: «під природною флорою розуміються притаманні даній воді колонії мікроорганізмів, що зберігаються без значних змін до будь-якої обробки води біля джерела, при цьому кількісний та якісний аналіз колоній підлягає періодичній перевірці аналізуванню проб».

Значущість гігієнічної оцінки аутохтонної мікробіоти обумовлено її здатністю впливати на органолептичні показники (запах, присмак, каламутність, кольоровість) та бальнеологічні властивості МВ, які окрім загальноукріплювальної та імуномодулюючої дії, можуть специфічно впливати на перебіг деяких хвороб у зв'язку із антиспастичним, гіпотензивним, знеболюючим, гемопластичним та трофічним впливом [88].

### **1.3 Бактеріостатична та бактерицидна дія МВ**

В основі механізму бактеріостатичної і бактерицидної дії МВ лежить антибактеріальна дія «власної мікрофлори» води і комплексу органічних сполук. Ці речовини формуються як із продуктів життєдіяльності мікроорганізмів, так і з продуктів розпаду органічних речовин, що утворюються в результаті різноманітних хімічних реакцій [89]. На думку автора цієї роботи, дані про мікрофлору МВ та участь її в утворенні антибактеріальних речовин можуть мати практичне значення при використанні МВ як лікувально-питного фактору.

У роботі [90] встановлено, що в основі антибактеріальної дії вод лежить, головним чином,

специфіка органічних фракцій бітумінозного, бітумінозно-гумусового і гумусового типу, можливий вплив власної антагоністичної мікрофлори вод. Бактеріостатична і бактерицидна дія природної МВ залежала від кількісного і якісного змісту «власних» груп бактерій.

В роботі [40] встановлено факт присутності псевдомонад у різних МВ. Утворення антибіотичних речовин деякими флуоресціюючими видами *Pseudomonas spp.* (наприклад, *P. fluorescens*), представниками роду *Xantomonas* [91] вважається важливим фактором в конкуруванні мікроорганізмів, причому визнається різноманіття антибіотиків, які продукуються різними видами мікроорганізмів [92, 93]. До двох функціональних класів вторинних метаболітів, типових для *Pseudomonas spp.*, відносять сідерофори і ряд активних речовин, що мають властивості антибіотиків. Такі сполуки, як феназін [94], ніолютеорін [95], пірролнітрін [96], трополон [97], піоціанін [98] та 2,4-діацетілфлороглюцінол [99, 100] відносяться до класу азотвмісних гетероциклічних сполук і походять від проміжних або кінцевих продуктів біосинтезу ароматичних амінокислот. Інший важливий клас вторинних продуктів життєдіяльності *Pseudomonas spp.* включає в себе амінокислоти і пептиди. Окрім цих двох головних груп вторинних метаболітів, з культур *Pseudomonas spp.* виділено деякі гліколіпіди, ліпіди та аліфатичні сполуки з широким спектром антибактеріальної і протигрибкової дії [57].

За даними [61], аутохтонні мікроорганізми, які виділено з МВ «Віттел», відноситься до родів *Pseudomonas* (штам *P. fluorescens*) і *Xantomonas*, які антагоністичні відносно *E. coli* в неоднаковій мірі.

У роботі [79] вперше показано здатність вуглеводнеокиснювальних бактерій слабкомінералізованих вод продукувати водорозчинні пігменти, токсичні для

*E. coli*, що підтверджує вплив цієї групи мікроорганізмів на бактеріцидні властивості МВ.

Останні дослідження виживаності в МВ *E. coli* та інших бактерій-індикаторів групи кишкової палички (*Enterobacter cloacae* та *Klebsiella pneumonia*) показали, що кількість життєздатних клітин трьох видів ентеробактерій знизилась при всіх експериментальних умовах [101].

В експерименті [102] вивчали вплив хлоридних натрієвих МВ трьох свердловин на синьогнійну паличку. У якості контролю використовували стерильні МВ свердловин. Встановлено, що МВ має помітну антибактеріальну дію відносно кокових *Staphylococcus aureus*, *S. albus*, *Sarcina lutia* і паличковидних *Bacillus subtilis* та *Proteus vulgaris*.

Антимікробні властивості МВ «Усть-Качкинское» [103] обумовлені як хімічними мікрокомпонентами, так і структурними компонентами аутохтонної мікрофлори, а також антагоністичним впливом метаболітів цієї мікрофлори — неферментуючих грамнегативних бактерій *Flavobacterium odoratum*. Встановлено, що не тільки метаболіти, а й структурні компоненти клітин *F. odoratum* здатні пригнічувати ріст грамнегативних *E. coli*, грампозитивних бактерій *Staphylococcus aureus*, а також дріжджоподібних грибів *Candida albicans*, проявляючи помірну антагоністичну активність.

Виявлення сапрофітних псевдомонад може слугувати ще однією ланкою диференційованої оцінки терапевтичної дії МВ різних генетичних типів. Відзначено [104], що гідрофільні сполуки визначають значну частину бальнеологічного ефекту природних слабкомінералізованих вод з підвищеним умістом органічних речовин. Водорозчинні пігменти класу птеридина, які вносять істотний внесок у формування



біологічно активних речовин гідрофільної фракції, продукуються сапрофітними псевдомонадами. Практичним застосуванням цих похідних є спроба їх синтезу в якості антибактеріальних препаратів. Отже присутність псевдомонад сприяє формуванню бактерицидної дії води.

Важливим фактором лікувальної дії МВ Тускавецького та Східницького родовищ є їх антимікробні властивості, якими можна пояснити ефективність дії МВ при запальних захворюваннях жовчних та сечовивідних шляхів. Автори припускають, що механізм антагоністичного ефекту МВ пов'язаний із специфічною речовиною, яка інгібує *S. aureus* та *E. coli* [104].

У роботі [105] при дослідженні мікрофлори МВ «Нафтуся» на деякі умовно-патогенні бактерії, які було виділено у осіб із захворюваннями сечовивідних шляхів, встановлено, що серед 326 штамів 112 пригнічували ріст *S. pyogenes*, 43 — *E. coli*, 39 — *C. albicans*, 9 — *P. pyoganeum*.

Вивчення ступеню виживання *A. hydrophila* (штам SB14) МВ показало наступне. Штам *A. hydrophila*, доданий до стерильної води, мав сильний ступінь виживаності впродовж 150 днів за умови, що штами *Pseudomonas* краще адаптовані до даного середовища (виживаність більше 240 днів). *E. coli* була найменш адаптована і через 70 днів не виявлялася. Встановлено, що *A. hydrophila* є антагоністом *Pseudomonas* і *Escherichia* [106—19].

Ряд досліджень присвячено виживанню у МВ *E. coli* та *P. aeruginosa* [110—112].

Необхідність визначення антимікробної дії МВ обумовлено також тим, що застосування засобів із бактерицидним ефектом статистично достовірно знижує число хворих носіїв патогенних мікроорганізмів [113]. Це обумовлює важливість вимог Директиви 2009/54/ЄС [12]

щодо необхідності збереження аутохтонних мікроорганізмів у МВ.

#### **1.4 Продукти метаболізму аутохтонної мікрофлори МВ**

Як відомо, природну МВ не піддають ніякій антибактеріальній обробці. Після фасування в пляшки до реалізації її найчастіше зберігають протягом декількох місяців. Щоб оцінити потенційні ризики для здоров'я людини, важливо знати здатність патогенних мікроорганізмів і бактерій-індикаторів до виживання. У багатьох роботах, присвячених виживанню бактерій у воді, вважалося, що єдиною функціональною реакцією бактерій фекального походження на дію морської або прісної води є їх загибель або розкладання. Спочатку цей факт приписували «бактерицидній» властивості морської води [114] або здатності прісної води до самоочищення [115]. Розведення, вплив світла і температури, такі біологічні властивості, як інгібування, антагонізм і «хижацтво», вважалися важливими факторами існування патогенних мікроорганізмів або бактерій-індикаторів. Однак, не слід використовувати поняття «загибель» або «розкладання» для опису змін ступеню контамінації бактеріями в часі. Зниження кількості мікроорганізмів є не тільки результатом загибелі клітин, але й функцією фізіологічної адаптації до несприятливих умов навколишнього середовища. Зміни в ступеню бактеріальної контамінації можуть виражатися у вигляді втрат життєздатності, зміни здатності до росту на культуральних середовищах, стійкості або поновлення росту. У певних умовах метаболічного стресу (наприклад, при дефіциті живильних речовин) бактеріальні клітини можуть входити в *VBNC*-стан. У цьому стані клітини не ростуть на стандартних

культуральних середовищах, але зберігають певні ознаки живих клітин, зокрема, дихальну активність [116] і поглинання субстрату [117]. *VBNC* — стан є особливою «стратегією виживання» [118—120], і визнається, що велика кількість видів бактерій, у тому числі патогенні бактерії і бактерії-індикатори, входять в *VBNC*-стан у лабораторних або польових умовах.

Щодо фасованих МВ важливо враховувати особливі фактори, зокрема, вплив буріння, роль процесу фасування, виборче прикріплення деяких популяцій до твердих поверхонь, існування аутохтонних популяцій, кількість яких може досягати протягом декількох діб після фасуванню дуже високих значень, а також вплив матеріалів, з яких виготовлена тара, — ПВХ, PET або скло.

Першим, хто вивчив виживання ентеробактерій у МВ для оцінки впливу аутохтонних бактерій на бактерії-індикатори, був Р. Дюклюзо (Ducluzeau) [121—125]. У його експерименті *E. coli* вносилися в стерильну воду в концентрації  $1,2 \cdot 10^5$  CFU/ml. Кількість *E. coli* у чашках Петрі за 3 місяці знизилася менше чим на 1 логарифмічний порядок, а через 5 місяців все ще виявлялося більш  $10^2$  CFU/ml. Однак, при повторі цього експерименту з МВ, тобто в присутності аутохтонної мікрофлори (від  $5 \cdot 10^4$  до  $5 \cdot 10^5$  CFU/ml), повна втрата життєздатності *E. coli* відбувалася в період з 35 по 55-у добу. Таку ж втрату життєздатності досліджуваного мікроорганізму під впливом усієї аутохтонної мікрофлори виявлено деякими іншими штамами мікробіоти. Отже спостерігалася антагоністична активність аутохтонної мікробіоти МВ, а не вплив фізичних або хімічних властивостей води. Можливо, антагоністична активність пов'язана з деякою інгібуючою речовиною у воді впродовж послідовних циклів росту і загибелі популяції аутохтонних бактерій (рис. 1.1) [123].

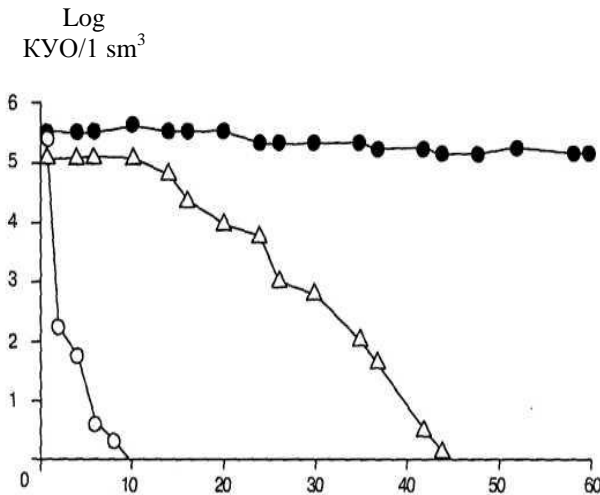


Рис. 1.1 — Антагоністичний вплив мікрофлори МВ на *E. coli*: ● — фільтрована вода, що містила аутохтонну мікрофлору протягом 50 діб; Δ — нефільтрована вода, що містила аутохтонну мікрофлору; ○ — фільтрована вода, що містила аутохтонну мікрофлору протягом 1 тижня.

Спостереження показують, що перш ніж антагоністичні речовини накопичуться у воді в бактерицидних концентраціях, достатніх для пригнічення життєдіяльності мікроорганізму, проходить кілька тижнів.

На рис. 1.2 наведено дані, отримані шляхом визначення кількості *E. coli* на триптиковому соєвому агарі [123].

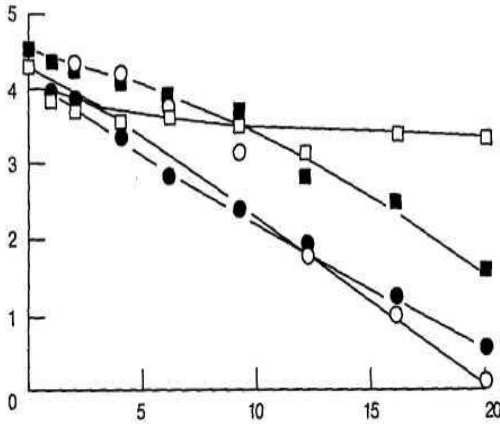


Рис. 1.2 — Вживання бактерій *E. coli* у МВ: ● — з аутохтонною мікробіотою у ПВХ-пляшках; ○ — у стерильній МВ у ПВХ-пляшках; ■ — у стерильній МВ в скляних пляшках; □ — у стерильній питній воді в скляних пляшках.

Вміст *E. coli* у МВ швидко знижувався, особливо у ПВХ-пляшках, незалежно від наявності або відсутності бактеріальної мікрофлори. У стерильній питній воді після первинного зменшення кількість життєздатних мікроорганізмів залишалася майже на постійному рівні протягом усього періоду.

Дослідження *E. coli* і інших бактерій-індикаторів групи кишкової палички, таких як *Enterobacter cloacae* і *Klebsiella pneumoniae*, показали, що кількість життєздатних клітин трьох видів ентеробактерій знизилася при всіх експериментальних умовах [126].

Із трьох досліджених видів ентеробактерій саме повільне зниження кількості життєздатних клітин у будь-яких розглянутих умовах спостерігалось для *E. cloacae*, хоча таке зменшення дещо більш виражене в стерильній

МВ у ПВХ-пляшках. Невелике постійне зниження кількості життєздатних клітин *K. pneumoniae* спостерігалось в МВ у ПВХ-пляшках з нативною мікрофлорою і у стерильній питній воді. З іншого боку, цей штам швидко інактивувався в стерильній МВ, фасованій у ПВХ- і скляні пляшки, що в результаті приводило до дуже низького вмісту життєздатних мікроорганізмів після 12-добового експериментального періоду. Разом з тим було виявлено, що аутохтонна мікробіота мінеральної води, вміст якої досягав протягом експериментального періоду  $10^3$ - $10^6$  CFU/ml, не впливає на виживання *E. coli* і *E. cloacae*, але впливає на виживання *K. pneumoniae*.

Інші дослідження, присвячені існуванню в МВ *E. coli* і патогенних бактерій, виконувалися без врахування впливу автохтонної мікрофлори. Показано, що *E. coli* здатні виживати у фасованій МВ протягом 42 діб, а *Salmonella typhimurium*, *Aeromonas hydrophila* і *P. aeruginosa* — не менше 70 діб; *Campylobacter jejuni* можна було виявити лише протягом 2—4 діб. У газованих водах виживання бактерій знижується на 25—50 % [127]. Відзначається також, що вміст *E. coli* у стерильній джерельній воді, що зберігається при 4 °С, знижується на 1 логарифмічний порядок кожні два тижні; поведінка *Yersinia enterocolitica* відрізняється від поведінки *E. coli* тим, що їх вміст у перші вісім тижнів збільшується, і через 64 тижні вона усе ще виявляється [128].

Увагу фахівців до питань вивчення захворювань, викликаних присутністю у воді ентеробактерій, обумовлена декількома спалахами захворювань, викликаних присутністю в питній і рекреаційній (яка використовується для наповнення ванн, басейнів тощо) воді штаму *E. coli* O157H7 [129]. Особливості виживання цього патогенного мікроорганізму вивчалися шляхом



інокуляції питної і рекреаційної води [130], бутильованої [31] і природної МВ [132]. Результати досліджень показують, що *E. coli* O157:H7 навряд є патогеном, здатним виживати у воді протягом тривалого часу. Деякі суперечливі дані про виживання кишкових патогенних мікроорганізмів можна пояснити застосуванням різних методик, різних штамів мікроорганізмів і типів води у лабораторному експерименті [133, 134].

*P. aeruginosa* часто виділяють із поверхневих вод. Здатність *P. aeruginosa* розмножуватися у воді навіть при низькій концентрації органічних речовин вивчалася стосовно водопровідної і дистильованої води [35—139], а також для визначення мікробіологічної стабільності МВ [140]. *P. aeruginosa* здатні розмножуватися у воді. Їх поведінка щодо здатності до культивування вивчалася в негазованій МВ в присутності аутохтонної мікробіоти або без неї [126]. Після інокуляції даного мікроорганізму в МВ спостерігалася різке зниження кількості життєздатних клітин. Пізніше в МВ з аутохтонною мікробіотою у ПВХ-пляшках відбувалося дуже повільне зниження кількості життєздатних клітин, тоді як їх кількість у стерильній МВ залишалася постійною. У роботі [141] відзначено існування деякої інгібуючої дії аутохтонної мікробіоти МВ на *P. aeruginosa*. Цикл генерації їх популяції при температурі 30 °С становить близько 19 год у воді з неушкодженою мікрофлорою, а в фільтрованій МВ становить 6 год. Популяція *P. aeruginosa* стає не здатною до росту на культуральних середовищах швидше при зниженні температури до 6 °С, причому первинна популяція чисельністю близько 100 CFU/ml не виявлялася після 210 днів культивування. Однак, при температурі 37 °С до кінця однолітнього періоду щільність популяції *P. aeruginosa* зростає з  $10^2$  до  $10^4$  CFU/ml.

Вивчено антагоністичний вплив аутохтонної мікробіоти на *P. aeruginosa* у трьох видах натуральної МВ (з дуже низьким, з низьким і з високим умістом мінеральних речовин) із застосуванням інокуляту, що давав у результаті приблизно 1 мікроорганізм на 1 см<sup>3</sup> фасованої води [142]. Використовували 4 контрольних штами: один — з культуральної колекції, один — від пацієнта із сепсисом і два — з поверхневих вод. Бактерії, що тестувалися, висівали відразу ж після відбору проб МВ з джерела. У фільтрованих водах кількість *P. aeruginosa* досягала значення більш 10<sup>4</sup> CFU/ml протягом декількох днів після інокуляції і залишалася майже на постійному рівні протягом 9 місяців експерименту. У МВ з аутохтонною мікробіотою вміст вихідного посівного матеріалу протягом експерименту взагалі не збільшувався (рис. 1.3).

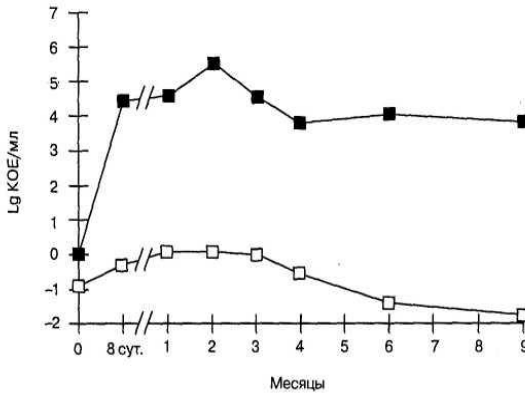


Рис. 1.3 — Вживання або ріст *P. aeruginosa* («дикий» штам), які визначаються числом життєздатних бактерій (КУО), що виростили на селективному середовищі після інокуляції в МВ, яку витримували при кімнатній температурі: ■ — з аутохтонною мікробіотою; □ — без аутохтонної мікробіоти.

Результати свідчать, що звичайна мікрофлора є сильним антагоністом до низького вмісту інокуляту *P. aeruginosa* [142].

Інгібуюча здатність аутохтонної мікробіоти, яку спостерігали в деяких експериментах, не може поширюватися на всі води і патогенні бактерії або мікроорганізми, що служать індикаторами фекального забруднення, оскільки в проведених дослідженнях використовувалися різні експериментальні умови, води з різним хімічним складом і пляшки з різних матеріалів. Крім того, в отриманих результатах не враховується здатність багатьох бактерій переходити в VBNC-стан. Важливо також пам'ятати, що переважна бактеріальна флора мінеральних вод відноситься до роду *Pseudomonas* і спорідненим родам, і що ці бактерії продукують вторинні метаболіти, які характеризуються бактерицидною або інгібуючою активністю щодо конкуруючих бактерій [143—145]. На відміну від вуглеводів, жирів, білків або нуклеїнових кислот вторинні метаболіти присутні протягом не всіх стадій циклу розмноження, і, не виступаючи в якості джерел енергії або запасних речовин, лише повільно метаболізуються. До двох функціональних класів вторинних метаболітів, типових для *Pseudomonas spp.*, відносять сидерофори і ряд активних речовин, які мають властивості антибіотиків.

За рідкісним винятком залізо для мікроорганізмів доступне лише в тривалентній формі. Через низькі константи дисоціації гідратних форм різних оксидів концентрація вільного заліза  $Fe^{3+}$  при рН 7 у найкращому разі становить  $10^{-17}$  mol/l, тоді як для забезпечення необхідного запасу для живих клітин необхідно  $10^{-6}$  mol/l. Бактерії, що присутні в ґрунті і воді, і бактерії інфікованих тварин або людей (у яких запас заліза обмежений, оскільки воно зв'язане у пептидні комплекси),

продукують безліч комплексних сполук (сидерофорів), які здатні забезпечувати доступність неорганічного заліза  $Fe^{3+}$  або зберігати його шляхом перехресного комплексування. Більшість відомих сидерофорів можна розділити на групи з гідроксаматною і фенолатно-катехолатною структурою, які мають різну ступінь спорідненості із тривалентним залізом. Як правило, псевдомонади води і ґрунту утворюють з гідроксаматної і фенолатної груп флуоресціюючі, жовто-зелені, водорозчинні сидерофори, які називають піовердинами або псевдобактеринами.

Сьогодні продукція антибіотиків деякими флуоресціюючими видами *Pseudomonas spp.* вважається важливим фактором у конкуруванні мікроорганізмів, причому зазначається різноманіття антибіотиків, які продукуються різними видами мікроорганізмів [101—103]. Такі сполуки, як феназини [103], піолотеорін [104], піролнітрин [105], трополон [106], піоціанін [107] і 2, діацетіл-флороглюцинол [108, 109] належать до класу азотвмісних гетероциклічних сполук і походять від проміжних або кінцевих продуктів біосинтезу ароматичних амінокислот. Інший важливий клас вторинних продуктів життєдіяльності *Pseudomonas* складає незвичайні амінокислоти і пептиди. Також з культур *Pseudomonas* було виділено деякі гліколіпіди, ліпіди і аліфатичні сполуки із широким спектром антибактеріальної і протигрибкової активності [134]. Ці дані було підтверджено генетичними дослідженнями, які показали, що мутанти, які не виробляють антибіотиків, втрачають свою інгібуючу активність щодо патогенних грибів [143, 144].

Флуоресціюючі види *Pseudomonas* є найбільшою і, імовірно, найбільш багатобіцяючою групою бактерій через їх здатність до швидкої і активної колонізації та до запобігання інвазії шкідливими або патогенними

мікроорганізмами. Їх використовували в біологічному контролі хвороб рослин, які викликаються бактеріями або грибами [145—147]. Відносна здатність різних штамів до утворення антибіотиків, сидерофорів, ціаніду водню і пряме конкурування за живильні речовини може суттєво різнитися, причому дані щодо ролі піовердинів або антибіотиків, які продукуються флуоресціюючими псевдомонадами, у контролі ґрунтових патогенних мікроорганізмів досить суперечливі [148—151].

Окремого обговорення потребує наявність серед вторинних метаболітів флуоресціюючих видів *Pseudomonas* карбонових кислот.

Обговорюючи результати проведених досліджень, автор дисертаційної роботи, присвяченої механізмам фізіологічної дії лікувальної води «Нафтуса» і її окремих компонентів [152], посилається на відомі експериментальні дані про біологічну активність карбонових кислот жирного ряду латвійських сульфідних вод, інгібуючу дію олеїнової, лінолевої і ліноленової кислот на АТФ — залежне поглинання іонів кальцію фрагментами ендоплазматичного ретикулуму м'язів коропа і спонтанні скорочення воротної вени пацюків.

У попередніх дослідженнях [79] показано, що зниження числа клітин сапрофітної мікрофлори природної МВ свр. № 1650 Збручанського родовища після місячного зберігання відбувалося на тлі зниження кількості вуглецю нелетучих органічних речовин і концентрації карбонових кислот. Надалі відбувалося наростання кількості мікрофлори і концентрації карбонових кислот, тоді як величина органічного вуглецю зменшувалася. Що стосується води, обробленої діоксидом вуглецю, то в ній спостерігалось наступне: поступове збільшення кількості вуглецю нелетучих органічних речовин і карбонових кислот супроводжувалася пульсуючим розвитком

сапрофітної мікрофлори. До кінця зберігання відбувалося наростання числа мікроорганізмів і зниження величини вуглецю, а також карбонових кислот.

За результатами досліджень МВ з підвищеним умістом органічних речовин [153] серед аліфатичних жирних кислот виділялися висотою піків (а, відповідно, і концентрацією) стеаринова і пальмітінова. У пробах різних родовищ підтвердили хроматографічне визначення кислоти із числом вуглецевих атомів  $C_1$  —  $C_{12}$ : мурашина, оцтова, пропіонова, масляна, валеріанова, капронова, енантова, каприлова, високий пік пеларгонової, катринової, ундеканової, лауринової. Кислоти варіюються в МВ у різних концентраціях. В окремих пробах розшифровано мірістінову, гейкозанову і трикозанову кислоти ( $C_{14}$ ;  $C_{21}$ ;  $C_{23}$ ).

Виділення антранілової кислоти і 2-п окси-4-хіноліну з «піо»-бульйону ферментації [154, 155] підтверджує, що «піо» — компоненти утворюються в результаті реакції між антраніловою кислотою і попередником жирної кислоти за схемою, яку запропоновано Cornforth і James [156]. Продуктом цієї реакції є маленова кислота, що характерно, зокрема для *P. aeruginosa* [157].

Показано також, що  $\beta$ -кето-капринова кислота походить із чотирьох одиниць малонату і однієї ацетату.

На додаток до можливої ролі капринової кислоти як попередника піокомпонентів слід зазначити, що гідроксі-N-капринова кислота є вихідним продуктом при синтезі піожирної кислоти, рамноліпиду, циклодепсипептиду віскозину, і, вірогідно, магnezидину. Цю жирну кислоту було також ідентифіковано як компонент ліпополісахаридного шару зовнішньої мембрани певних грамнегативних бактерій, включаючи псевдомонади [158].

Bergstrom і співавт. [159] повідомляли про екстракцію піожирної кислоти, антибіотика, ефективного проти *Mycobacterium tuberculosis*, із клітин *P. aeruginosa*. Середня молекулярна маса піожирної кислоти склала 500. Кислотний гідроліз цієї речовини приводить до утворення 27 %-ої рамнози і 73 %-ої фракції жирної кислоти, яка складається, головним чином, із  $\beta$ -гідроксікапринової кислоти, тоді як  $\beta$ -гідроксіоктанова і  $\beta$ -гідроксидодеканова кислоти представляють незначну складову. Раніше вважалося, що піожирна кислота ідентична L-рамнозил- $\beta$ -гідроксікапринової кислоті з молекулярною масою 334 [160]. Однак, стехіометрія сполук, знайдених при кислотному гідролізі, відповідає L-рамнозил-гідроксидеканоїл- $\beta$ -капринової кислоті з молекулярною масою 502 і містить 74 %  $\beta$ -гідроксікапринової кислоти.

Подібний гліколіпід був ізольований Jarvis і Johnson [161] з культуральної рідини *P. aeruginosa*, яку вирощували на гліцерині. Ця речовина була спочатку ідентифікована як L-рамнозил-(1,3)-L-рамнозил-гідроксидеканоїл- $\beta$ -капринова кислота. Пізніше встановлено, що правильний зв'язок між двома половинами рамнози виглядає як 1,2, а не 1,3 [162]. Визначено оптимальні умови для її формування з різних джерел вуглецю [163, 164]. Згодом вивчено ферментативний синтез цього рамноліпиду в екстрактах *P. aeruginosa*.

За даними [101] серед вторинних продуктів метаболізму псевдомонад знайдені бурштинова (амід),  $\alpha$ -кетоглютарова і яблучна кислоти (амід),  $\alpha$ -кетоглютарова кислота пов'язана з функціональною групою NH і відповідними карбоксильними групами [165, 166].

Яблучна кислота пов'язана з  $\beta$ -карбоксильною групою [167, 168]. В амідах розчину  $\alpha$ -кетоглютарової

кислоти існує рівновага між різними відкритими і циклічними формами [165, 166, 169].

Дікарбоніві кислоти належать до циклу лимонної кислоти, яка є, вірогідно, їх стартовим членом. Детальні дослідження [170] відносної кількості різних дікарбонівих кислот, з якими зустрічаються під час періоду росту *P. fluorescens*, показали, що глютарова і  $\alpha$ -кетоглютарова кислоти формують рівновагу. Амід бурштинової кислоти присутній від початку продукції піовердину (відповідно до виділення дігідропіовердину із заступником аміду бурштинової кислоти) [171, 172]. Вільна бурштинова кислота — продукт гідролізу. Амід яблучної кислоти продукується разом з амідом бурштинової кислоти [168] у циклі лимонної кислоти.

Сприйнятливість заліза, регульована піовердинами [173], варіації пептидних ланцюгів піовердинів, які продукуються різними штамми тих самих різновидів *Pseudomonas*, припускає наявність високоспецифічного механізму розпізнавання. Це підтверджується тим, що у *P. aeruginosa* можуть бути виділені принаймні три підвиди за ступенем стимуляції росту і сприйнятливості Fe після додаткового введення залізо-піовердинів у паралельних експериментах [174].

Модифіковані жирні кислоти з антибактеріальною активністю виділено у *P. fluorescens* (псевдомонні кислоти А і В) [175, 176] і в *P. cepacia* (цетацин А і В) [177]. Їх біосинтез частково пояснюється у роботі [178].

Окремої уваги вимагають феназини — метаболіти широкого різновиду мікроорганізмів, багато з яких мають антибіотичну активність. Деякі з них відомі протягом довгого часу, такі як синій піоціанін [179], пігмент синьо-зеленого гною, який продукується *P. aeruginosa*; зелений оксихлорофін [180] у *P. aeruginosa*, хлорофін і



фіолетовий йодинін [181] у різних бактерій (включаючи *P. aureofaciens*).

Щодо незаміщеного феназину [182] знайдено велику кількість гідроксіфеназинів і карбонових кислот гідроксіфеназину. Найбільш значимою щодо цього є *P. aureofaciens*. Цікаве спостереження виконано зі штамом *P. fluorescens*. Вирощений на залізодефіцитному середовищі в присутності  $\text{Fe}^{2+}$ , цей штам продукував підвищену кількість 2, 9-гідроксі- і 2,3,1-карбонових кислот, і здобував здатність (у такий спосіб) переживати надвисокі концентрації  $\text{Fe}^{2+}$  (біля 1,1 mmol/l) у середовищі [183].

Мас-спектрометричний аналіз димерної структури феназин-1-карбонової кислоти показав її зв'язок з антибіотиком, виділеним у *P. fluorescens* [184].

### 1.5 Каталазна активність мінеральних вод

Біологічна дія МВ залежить від ступеню мінералізації, хімічного складу, наявності біологічно активних компонентів та сполук, а також від продуктів метаболізму їх мікробних ценозів. Аналіз складу мікроорганізмів МВ свідчить про їх активну біохімічну діяльність [185].

Серед багаточисленних мікроорганізмів, які складають аутохтонну мікрофлору МВ, часто в значних концентраціях виявляються сапрофітні мікроорганізми, які є продуцентами каталази — ферменту класу оксидоредуктаз, гемвмісного хромопротеїду, що входить до складу антиоксидантної системи клітини і виконує функцію антиперекисного захисту [63]. Перекисні механізми можуть мати місце в мізку, в інших тканинах при старінні, впливі ядів і токсинів, при церебральних інсультах, пошкодженнях нервової системи та інших процесах. Біологічна роль каталази полягає в

комплексному ферментативному захисті кліткових мембран від деструкції під дією пероксиду водню. Каталаза метаболує пероксид водню, запобігаючи його накопиченню в клітині, з утворенням води та кисню. Найбільш актуальним є використання каталази для терапії захворювань, що вимагають ефективного антиоксидантного захисту: серцево-судинні, ревматоїдні хвороби, алергії, хвороби центральної і вегетативної нервової систем, шлунково-кишкові захворювання, онкологія, пластична хірургія тощо [63].

З урахуванням важливої фізіологічної ролі каталази є необхідним визначення каталазної активності МВ. На сьогодні методика визначення каталазної активності МВ відсутня, тому питання її розробки є важливим.

Методи кількісного визначення активності каталази засновано на визначенні кількості пероксиду водню, розщепленого ферментом; активність каталази визначають за допомогою каталазного числа.

В літературі є ряд методів визначення каталазної активності, але вони стосуються біологічних об'єктів (плазми, сироватки крові тощо). Для розробки методики визначення каталазної активності МВ розглянуто існуючі способи.

Відомий спосіб визначення каталазної активності за О.М. Бахом та О.І. Опаріним методом титрування [186], заснований на визначенні кількості пероксиду водню, розщепленого в процесі інкубації з ферментом. Кількість пероксиду водню в реакційній суміші визначають титруванням у кислому середовищі розчином перманганату калію. Проте недоліками способу є: трудомісткість, незадовільна відтворюваність результатів та низька чутливість.

Відомий газометричний спосіб визначення каталазної активності за Варбругом та його модифікації.

Його сутність — вимірювання об'єму кисню, що виділився після додавання до водного розчину пероксиду водню екстракту каталази [187]. Недоліки цього способу — необхідність розрахунку та обліку постійного об'єму посуду, залежність від зовнішніх умов (температури, висоти над рівнем моря та атмосферним тиском) та необхідність пристосування приладу для механічного збовтування.

Розроблений також і флуориметричний спосіб визначення каталазної активності в сироватці крові та його модифікації [188, 189]. Не дивлячись на високу чутливість методу, він є дуже витратний через застосування мікропланшетного рідеру для підвищення чутливості.

Метод визначення каталазної активності з застосуванням кисневого електроду Кларка та його модифікація [190] з використанням віртуального інструментарію LabVIEW також є високочутливим, але витратним.

Існують полярографічні методи, наприклад [191], але вони потребують спеціального обладнання та облаштування приміщень.

Потенціометричний спосіб засновано на вимірюванні швидкості вивільнення фторид-іонів за допомогою фтор-селективного електроду в результаті ферментативного розщеплення 4-фторфенолу пероксидазою в присутності пероксиду водню [192]. Таким чином, можна визначати кількість аеробних (каталазопозитивних) мікроорганізмів. Але спосіб потребує відпрацювання усіх параметрів для кожного об'єкту досліджень.

В біомедицині та харчовому виробництві відомий електрохімічний спосіб виявлення каталазопозитивних мікроорганізмів, розроблений з застосуванням імуноферментного аналізу та амперометрії для чутливого

визначення [193]. У способі використовуються нітроцелюлозні мембрани в якості твердої фази для селективного захоплення бактерій з використанням антитіл до мікроорганізмів. Підхід технологічно новий, чутливість висока, але спосіб потребує вартісного обладнання.

Отже, розглянуті вище способи визначення каталазної активності є недоступні для певних об'єктів і не можуть бути застосовані для МВ. Тому слід розробити метод визначення каталазної активності МВ, що характеризується достатньою точністю та ввести новий показник щодо оцінки їх якості та біологічної цінності.

## **1.6 Взаємозв'язок між геохімічними, геологічними, гідрологічними умовами формування МВ та їх фізико-хімічним складом і мікробіологічним станом**

Незважаючи на очевидність нерозривності в екосистемі біологічних, гідрологічних, геологічних, гідрогеохімічних, біогеохімічних і інших процесів, роль взаємозв'язку між геохімічними, геологічними, гідрологічними умовами формування МВ та їх фізико-хімічним та мікробіологічним складом в їх функціонуванні досі є предметом обговорювання.

Існує певна залежність особливостей гідрохімічної зональності від ряду фізико-географічних і геологічних факторів [194-196].

*Клімат* робить вирішальний вплив на формування мінералізації та хімічного складу підземних вод зони вільного водообміну, в результаті чого істотно змінюється верхня частина гідрохімічних розрізів гідрологічних структур. У сильно зволжених областях в зоні прісних вод з'являються гідрохімічні підзони дуже прісних ( $A_{0,1}$ ) і особливо прісних ( $A_{0,3}$ ) підземних вод. В областях аридного

клімату на слабодренованих рівнинах зона прісних вод (А) у багатьох випадках повністю заміщається зоною поширення вод різної мінералізації (Д). На зазначених рівнинах часто спостерігається повна відсутність прісних вод і широке поширення розсолів різної концентрації аж до дуже міцних. Гідрохімічні розрізи таких районів починаються солоними або розсольними водами, які змінюються менш мінералізованими водами – аж до прісних. Глибше знову з'являються більш мінералізовані води.

Не менш істотний вплив на формування хімічної зональності клімат робить і в областях багаторічної («вічної») мерзлоти. У північних басейнах зона прісних вод в багатьох районах проморожена повністю і в рідкій фазі зберігаються тільки солоні води і розсоли.

*Закономірності поширення МВ.* Підземні води характеризуються певними закономірностями поширення в надрах Землі, утворюючи скупчення і родовища. Під скупченнями підземної води розуміються гравітаційні води, що містяться в порожнинах порід, а під родовищами – скупчення води на певній ділянці, в межах якого можна отримати воду необхідної якості і в кількості, що забезпечує економічну доцільність її використання.

Поширення МВ, точніше проявів підземних природних вод, які відповідно за певним переліком показників можуть використовуватися в якості лікувальних, відображають загальні закономірності процесів формування підземної гідросфери [197, 198].

Основні процеси, відповідно до яких відбувається формування хімічного складу підземних вод, наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Основні процеси формування хімічного складу підземних вод

Вплив	Процеси	
Перенесення води та інших речовин	Дифузійний перенос	Концентраційна дифузія Бародифузія Термодифузія Самодифузія
	Конвективний перенос	Вимушена конвекція (фільтрація) Вільна конвекція
	Дифузійно-конвективний перенос	Змішення водних розчинів
Міграція розчинних речовин	Надходження речовини в розчин	Гідроліз Вилуговування і розчинення Насичення газами Гравітаційне вилуговування
	Винос речовини з розчину	Кристалізація солей Сорбція
	Обмінні процеси	Іонний обмін Окиснювально-відновні реакції Біохімічні реакції Радіоактивний розпад Радіоліз води
Міграція води	Видалення молекул	Підземне випаровування і виморожування
	Двостороння міграція води	Гідратація і дегідратація Мембранні ефекти

Процеси формування складу підземних вод є наслідком просторово-часового впливу відомих факторів (фізичних, геохімічних, геологічних тощо), які проявляються в різних поєднаннях в межах певної території в природному середовищі [199].

У сучасній гідрогеології пропонується розрізнити такі генетичні типи підземних вод [200]: 1) ґрунтові води — формування складу цих вод залежить виключно від поверхневого початку, тобто фізико-географічних умов; 2) напірні води артезіанських басейнів (басейнів пластових вод) — формування складу визначається геолого-структурними умовами, переважно наявністю резервуарів пластових вод; 3) напірні води гідрогеологічних масивів (масивів тріщинних вод) — впливають, головним чином, геолого-структурні умови, а саме, наявність ємностей підземних вод тріщинного або жильного типу; 4) підземні води кріолітосфери (території розвитку багатолітньомерзлих порід) — формування визначається термодинамічними особливостями території; 5) підземні води районів сучасного вулканізму — формуються під впливом термодинамічних факторів; 6) глибинні води — формування їх складу відбувається під впливом глибинного початку (внутрішніх напружень, геостатичного тиску, виносу речовини з мантії тощо); 7) підземні води під морями і океанами — в їх формуванні вирішальну роль відіграє специфіка субмаринних умов.

*Взаємозв'язки гідробіохімічної та гідрохімічної зональності підземних вод.* Мікроорганізми закономірно розподіляються в земній корі. Їх присутність і геохімічна діяльність обумовлені вмістом джерел енергії в системі вода — порода. У межах ділянки в земній корі, де можливе бактеріальне життя, залежно від вмісту вільного і зв'язаного кисню в підземній гідросфері виділяються аеробна, змішана та анаеробна гідробіохімічні зони. За

межами зазначених ділянок знаходиться зона відсутності бактерій [201].

Назви зон слугують індикаторами спрямованості окисно-відновлювальних геохімічних процесів, що протікають в підземній гідросфері. У аеробній зоні протікають тільки окиснювальні, в змішаній — окиснювальні і відновні, у анаеробній — тільки відновні геохімічні процеси.

Гідробіохімічна зональність пов'язана з гідродинамічною, гідротермічною і гідрохімічною зональністю підземних вод. Вона дозволяє судити про ступінь ізоляції водоносних горизонтів від денної поверхні, уточнювати положення кисневої межі у гідрогеологічних структурах як в регіональному плані, так і в межах окремих водоносних горизонтів, визначати фізико-хімічний стан досліджуваних вод [201].

Жодна з груп мікроорганізмів, що є в МВ, не є критерієм для віднесення вод до мінеральних. Але роль мікробного ценозу, як невід'ємної частини природної води, не може бути виключено. Мікробний ценоз обов'язково досліджується в МВ, що обґрунтовується його здатністю впливати на органолептичні показники та біологічну активність вод [202, 203].

Чим багатше вода органічними речовинами, тим більша кількість мікробів міститься в ній. Мікроорганізми по-різному реагують на світло, температуру, кисень, азот, вуглець, сірку, кальцій, кремній, органічні речовини. У них може бути неоднакова ступінь залежності від того чи іншого чинника — сильна, середня і слабка.

**Сапрофіти** і їх супутники в аеробних умовах розкладають органічні речовини до кінцевих продуктів, а в анаеробних – до більш простих органічних сполук [54, 202]. Вони також є продуцентами каталази.



**Олігокарбофіли** — одна з найменш вивчених груп мікроорганізмів, життєдіяльність яких забезпечується малою кількістю поживних речовин.

Залежно від цільового призначення води її фізико-хімічні та мікробіологічні показники мають відповідати певним вимогам [54].

Походження одного з вагомих аніонів макроскладу МВ — **гідрокарбонатів** — пов'язане з розчиненням карбонатів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , що входять до складу вапняків, мергелів, доломітів і карбонатного цементу, інших осадових порід; значний вплив мають також біогенні процеси, що призводять до накопичення у воді вуглекислоти. Кількість гідрокарбонат-іонів пов'язана з вмістом у воді інших форм вугільної кислоти:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ . В нейтральних і слабколужних водах (рН 6,0—8,5 од. рН) переважають іони  $\text{HCO}_3^-$  [54].

В кислих (рН < 5 од. рН) переважають  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , а іони  $\text{HCO}_3^-$  практично відсутні; при рН > 8 од. рН з'являються іони  $\text{CO}_3^{2-}$ .

В прісних водах  $\text{HCO}_3^-$  накопичується переважно в концентрації до 250—425 mg/l, у зв'язку з тим, що з кальцієм  $\text{HCO}_3^-$  утворюють слабкорозчинну сіль, але за певних умов їх концентрація може досягти 500—750 mg/l. Гідрокарбонатні іони здатні підтримувати кислотнолужний баланс в організмі [54].

Поява **сульфат-іонів** у воді пов'язана з вилуговуванням осадових порід, що утримують легкорозчинні солі — гіпсу, ангідриту, мірабіліту, а також з окисненням сульфідів (галеніт, пірит, халькопірит).  $\text{SO}_4^{2-}$ -іони слабо сорбуються, але їх кількість в підземних водах обмежується наявністю у воді іонів  $\text{Ca}^{2+}$ , з яким  $\text{SO}_4^{2-}$ -іони утворюють нерозчинні сполуки. Вилучення  $\text{SO}_4^{2-}$ -іонів із води відбувається також в результаті біогенних процесів. В анаеробних умовах, без кисню і під впливом

сульфатредукуючих бактерій в присутності органічних речовин,  $\text{SO}_4^{2-}$ -іони відновлюються до сірководню.

**Хлорид-іони** наявні в підземних водах через присутність їх чисельних джерел в гірських породах (галіт та ін.). Разом з тим,  $\text{Cl}^-$ -іони не утворюють важкорозчинні сполуки, не вилучаються з води біогенним шляхом і погано адсорбуються колоїдними системами. В прісних водах хлориди за кількістю займають третє місце [203, 204].

Макрокатиони прісних підземних вод – **кальцій і магній** з'являються внаслідок розчинення вапняків, доломітів, гіпсів, при вивітрюванні деяких силікатів. В прісних підземних водах вміст іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  вимірюється десятками  $\text{mg/l}$ . Із збільшенням мінералізації води кількість іонів  $\text{Ca}^{2+}$  зменшується внаслідок його поєднання в малорозчинні сульфати і карбонати. Крім того, іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  можуть переходити в поглинаючий комплекс дисперсної частини порід [203].

У водоносних горизонтах осадових порід кількість іонів  $\text{Ca}^{2+}$  звичайно в 2-4 рази вища від кількості іонів  $\text{Mg}^{2+}$  у водах вивержених порід. Це співвідношення може змінюватися.

Надходження **іонів натрію** в підземні води відбувається з соляних порід, із продуктів вивітрювання вивержених порід, а також при витісненні іонів  $\text{Na}^+$  із поглинаючого комплексу порід іонами  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Вилучення іонів  $\text{Na}^+$  із води можливе внаслідок обмінних реакцій з поглинаючим комплексом порід [203].

**Калій** в природних водах утримується в незначній кількості (близько 10 % від вмісту натрію), незважаючи на те, що джерела  $\text{K}^+$  в породах значні і  $\text{K}^+$ , як і  $\text{Na}^+$ , утворює легкорозчинні сполуки [203].

### **1.7 Аналіз досліджень зв'язків між показниками фізико-хімічного та мікробіологічного складу за допомогою кореляційного аналізу**

Обґрунтування раціональної експлуатації родовищ МВ, включаючи розробку моніторингу їх якості в складних природних умовах і при зростаючому антропогенному впливі, неможливе без всебічного вивчення їх формування за допомогою різних методів, в тому числі і статистичного моделювання. Статистичне моделювання є різновидом сучасних засобів вивчення складних природних систем, до яких відносяться і родовища МВ. Воно включає: 1) постановку дослідницьких завдань на основі системного підходу; 2) схематизацію природних умов і вибір змінних, що описують ці умови; 3) підготовку вихідної матриці даних; 4) вибір статистичних методів обробки і 5) обробку та інтерпретацію отриманих результатів.

На основі проведеної систематизації можна здійснити районування родовищ і дати рекомендації щодо подальшого їх вивчення з метою раціонального використання всіх різновидів МВ.

У гідрогеології набуло поширення статистичне моделювання на основі факторного аналізу. Він дозволяє вирішувати наступні завдання: 1) виявити структури взаємозв'язку змінних, що характеризують їх склад, умови формування МВ; 2) розмежувати багатовимірні спостереження на основі виявленої структури зв'язків змінних, включаючи виявлення аномальних значень. Основне завдання кластерного аналізу полягає в угрупованні безлічі об'єктів або спостережень по найбільш істотних ознаках так, щоб кожен об'єкт належав лише одній групі, а об'єкти різних груп розрізнялися між собою [205].

Існують небагаточисельні літературні дані щодо таких досліджень. Ряд дослідників займалися вивченням математичних зв'язків між показниками якості природних вод, переважно річок, часто визначали зв'язки параметрів між показниками результатів сезонного моніторингу [206—210].

Наприклад, автори [207] отримали високі кореляційні коефіцієнти між Na та K, Al, Ca, Mn, Fe, Ni та Co. Mg показав добру кореляцію з K, Al, Ca, Mn, Fe, Ni та Co, максимальний коефіцієнт кореляції автори спостерігали між парами Mg-Ca ( $r = 0,96$ ), Mg-Fe ( $r = 0,92$ ) та Mg-Ni ( $R = 0,84$ ). Ca показав добру кореляцію з Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu та Pb — максимальний коефіцієнт кореляції був у парах Ca-Cr ( $r = 0,82$ ), Ca-Fe ( $r = 0,96$ ), Ca-Ni ( $r = 0,98$ ). Cr корелював з Mn, Fe, Ni, Co, Cu та Pb, максимальний коефіцієнт кореляції — в парах: Cr-Fe ( $r = 0,84$ ), Cr-Co ( $r = 0,92$ ) та Cr-Pb ( $r = 0,83$ ). Автори припустили, що додатні коефіцієнти вказують на спільність між елементами, що корелюють, подібних до еволюційних моделей. Значні додатні кореляції, які визначено між Al, Na, K, Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, автори пояснюють їх спільним походженням та вказують на вплив людської діяльності [207].

Автори [208] за результатами статистичного аналізу побудували дендрограми кластерного аналізу та згрупували показники термальних вод краю Воєводини на півночі Сербії за наступними групами: перша —  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  та  $\text{HCO}_3^-$ ; друга —  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ; третя —  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ .

Автори [209] при дослідженні 22 брендів питних вод, які представлено в торговій мережі Шрі-Ланки, будували кореляційні матриці між електропровідністю, загальною концентрацією розчинених речовин та кількістю кишкових паличок, загальною кількістю

аеробних і анаеробних мікроорганізмів, але чітких кореляційних зв'язків не виявили.

Щодо поверхневих вод співвідношення між хімічними та мікробіологічними показниками також досліджувалися. Так, автори [210] в результаті кореляційного аналізу виявили, що індикатор наявності бактерій (в даному випадку БГПК), в основному, залежить від походження забруднення, а не від ступеню органічного навантаження.

Представляють інтерес результати дослідження авторів [211], які вивчали кореляційні зв'язки між мікроорганізмами та важкими металами. Попередньо авторами розглянуто роботи інших дослідників, які займалися цим питанням. Виявлено, що в деяких випадках присутність металів та мінералів можуть сприяти зростанню деяких видів мікроорганізмів, в інших — присутність важких металів може пригнічувати зростання мікроорганізмів. Авторами зроблено висновок, що, окрім антибактеріальної дії срібла, таку ж дію виявляє алюміній у підвищених концентраціях, але такі ствердження потребують підтвердження результатами досліджень. Стійкість до важких металів (свинець, мишьяк та гідроген) виявлено до штамів ентерококів. За результатами кореляційного аналізу усіх пар (мікроорганізми—важкий метал) чітких, а тим більше сильних кореляцій, між мікроорганізмами та важкими металами не виявлено. Автори сподіваються, що, можливо, кореляційні зв'язки буде знайдено між групами металів та мікроорганізмами.

Автори [212] досліджували популяції бактерій двох річок та виявили деяку кореляцію окиснювального метаболізму з кількістю осадів річок, припускаючи, що окиснювальні бактерії можуть бути вимиті з ґрунту.

Таким чином, встановлення зв'язків між фізико-хімічними та мікробіологічними параметрами МВ

представляє неабиякий інтерес і потребує проведення відповідних досліджень.

### 1.8 Діяльність мікроорганізмів як діючий фактор геологічних та гідрогеологічних процесів

Діяльність мікроорганізмів, безсумнівно, є діючим фактором геологічних та гідрогеологічних процесів [213], часто є головним у розкладі сульфідів, сірки та органічних речовин (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 — Мікроорганізми в геохімічних процесах [214]

Хімічний процес	Тип бактерій	Хід процесу	Приклади поширення процесів
Окиснення	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	$\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Води сульфідних,
	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	$\text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	рідше вугільних родовищ
	<i>Thiobacillus thioparus</i>	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$	Води сульфідних,
	Пофарбовані сіркобактерии	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$	нафтових та сірчаних родовищ
	<i>Thiobacillus nitriticans</i>	$\text{NH}_4^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	Ґрунтові води
Окиснення-відновлення	<i>Thiobacillus denitriticans</i>	$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	Води сульфідних, нафтових та сірчаних родовищ
Відновлення	<i>Vibrio desulfuricans</i>	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	Води сульфідних

Хімічний процес	Тип бактерій	Хід процесу	Приклади поширення процесів
			та нафтових родовищ
	Гнилісні бактерії	Білок $\rightarrow$ H <sub>2</sub> S	Води сірчаних родовищ
Розклад і утворення органічних речовин	<i>Bacterium methanicum</i>	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> $\rightarrow$ CH <sub>4</sub>	Ґрунтові, болотні води

Вивчення форм та інтенсивності розвитку мікроорганізмів дозволяє використовувати мікробіологічні методи для вивчення особливостей формування складу вод сульфідних родовищ для оцінки перспективності площ у відношенні рудоносності.

Лабораторні і дослідницькі роботи на сульфідних родовищах, на вугільних шарах, що містять пірит, марказит або інші сульфіди, показали, що при впливі на сульфіди *Th. ferroxidans* і *Th. thiooxidans* відбувається значна (приблизно в 5—10 разів) інтенсифікація процесів окиснення в порівнянні зі

Мікробіологічні процеси позначаються не тільки на збільшенні у водах вмісту металів, але й ведуть до серйозних змін складу води. Так, участь мікроорганізмів в окисненні сульфідів сприяє формуванню сульфатних вод, у процесах нітрифікації — нітратних і нітритних вод, денітрифікації — вільного азоту, у процесах відновлення сульфатів — безсульфатних сульфідних вод [215].

Усі підземні води містять розчинені органічні речовини, серед яких домінують речовини гумусового і нафтового ряду. Виявлені у водах органічні сполуки

характерні для живих організмів — білки, амінокислоти, вуглеводи, жири, ефіри, різноманітні кислоти.

Утворення живої речовини на поверхні землі відбувається, головним чином, у результаті фотосинтезу зелених рослин за наступною схематизованою реакцією:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{світлова енергія} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$ , тобто з води й  $\text{CO}_2$  під впливом хлорофілу, що відіграє роль каталізатора, і сонячної енергії зелені рослини синтезують вуглеводи та інші органічні сполуки, які умовно зображено як  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . У підземних водах, де сонячне світло відсутнє, відбувається мікробіологічний розклад рослинних і тваринних залишків, які, в основному, розчиняються у воді. При розкладанні органічної речовини в присутності вільного кисню більша їхня частина мінералізується, тобто окиснюється з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Отже, мінералізація — це процес протилежний фотосинтезу [214].

Разом з тим, далеко не вся органічна речовина, що розкладається, мінералізується, тому що значна його частина трансформується в нові сполуки. У ґрунтах та мулах найчастіше синтезуються специфічні високомолекулярні сполуки темного кольору — гумусові речовини, що відіграють важливу роль у підземних водах. Серед них виділяються сполуки складної будови — гумінові кислоти і фульвокислоти, що беруть участь у комплексоутворенні багатьох металів.

У седиментагенних водах поширені переважно речовини нафтового ряду — різні вуглеводні, зокрема, жирні й нафтеніві кислоти, бітуми, феноли, бензол, толуол тощо.

Основними джерелами надходження органічних речовин у підземні води є гірські породи, ґрунти, морські мули, нафтові поклади. Частина органічних речовин надходить в готовому вигляді. Це хімічно та біологічно стійкі сполуки типу гумусових речовин, фенолів,



вуглеводнів тощо. Інша частина є продуктом складних фізико-хімічних і біохімічних перетворень, що протікають у процесі круговороту води [216].

Одним з головних факторів перетворення органічної речовини у підземних водах є мікробіота [217].

У процесі свого розвитку бактерії використовують поживні речовини, які, з одного боку, служать джерелом енергії, а з іншого — дають матеріал для побудови клітини. Живильними речовинами можуть бути практично всі органічні речовини (жири, протеїни, вуглеводи, ліпіди, целюлоза, хітин, вуглеводні тощо), а також мінеральні речовини, вода і гази [218].

Стосовно кисню розрізняють аеробні та анаеробні бактерії [219].

Аероби розвиваються лише за наявності вільного кисню, анаероби — за його відсутності або обмеженого доступу. Останні використовують сульфати, нітрати, вуглекислоту і органічні речовини як джерело кисню.

За характером обміну бактерії підрозділяються на аутотрофні і гетеротрофні. Автотрофи для свого розвитку використовують винятково мінеральні речовини. Вуглець, необхідний для побудови клітини, вони одержують із  $\text{CO}_2$ , водень — із води,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  або  $\text{H}_2$ .

Гетеротрофи для побудови своїх клітин використовують готові органічні сполуки. У підземних водах поширено обидві групи бактерій, але переважають гетеротрофи [219].

Вміст бактерій у підземних водах, вивчених до глибини 3—4 km, складає від 10 до 500 тис. клітин в 1 ml води, сягаючи в особливо сприятливих умовах декілька мільйонів клітин в 1 ml. При цьому число живих клітин становить 95—99 %. Число бактерій у воді залежить від наявності в ній поживних речовин, у першу чергу органічних сполук. За даними С.І. Кузнецова [220],

розвиток бактерій відбувається вже при концентрації органічних речовин більш  $0,1 \text{ mg/ml}$ . За інших рівних умов, чим вище вміст  $C_{\text{орг}}$  у воді, тим активніше розмножується мікробіота.

Солоність підземних вод впливає на життєдіяльність бактерій лише при дуже великому її значенні. Багато мікроорганізмів існують при концентрації солей до  $250\text{—}300 \text{ g/l}$ . Відзначено пригнічуючий вплив на ріст бактерій деяких металів — срібло, ртуть, мідь, свинець тощо [216].

Тиск сприяє розвитку бактерій. Про це свідчать дані щодо утворення  $\text{H}_2\text{S}$  при сульфатредукції в умовах різних тисків. Межею тисків, при яких можлива діяльність бактерій, вважається  $12 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ .

Більшість бактерій найкраще розвиваються при рН у межах  $6\text{—}7,5$  од. рН, однак відомі такі, які добре розмножуються в кислих та лужних середовищах.

Склад бактеріальної мікрофлори підземних вод надзвичайно різноманітний [218].

Живлення підземних вод відбувається за рахунок атмосферних опадів, поверхневих вод і вологи конденсаційного походження. Води проникають у водоносні горизонти зверху, і тому зона прісних вод займає верхнє положення в гідрогеохімічному розрізі. Потужність цієї зони в гумідних областях найчастіше складає  $200\text{—}300 \text{ m}$ . Максимальна потужність зони прісних вод від  $500$  до  $2000$  і більш метрів формується у великих западинах, складених добре проникними породами в передгірних шлейфах і прогинах, в устях і долинах великих рік.

Склад прісних вод змінюється залежно від ландшафтно-геохімічних умов. Найменша мінералізація прісних вод спостерігається в умовах багаторічної мерзлоти, де вона дорівнює  $0,16 \text{ g/l}$ , а її склад

є гідрокарбонатним магнієво-кальцієвим. Для них характерна слабкоокисла реакція та підвищений уміст органічних речовин [215].

Трохи більша мінералізація — у середньому 0,2 g/l — спостерігається в гірничо-складчастих областях. Води найчастіше гідрокарбонатні магнієво-кальцієві та слабколужні.

Більш високою мінералізацією — 0,3 g/l — характеризуються прісні води областей помірного клімату. У цих умовах формуються води гідрокарбонатного натрієво-кальцієвого складу. Утворення мінеральної складової вод відбувається як у результаті вилуження гірських порід, так і розчинення органічних речовин.

Підвищення мінералізації і зміна хімічного складу підземних вод відповідає вертикальній і горизонтальній гідрогеохімічній зональності. Інтенсивність цих змін залежить від ландшафтно-геохімічної ситуації, але загальна їхня спрямованість приблизно однакова. В аніонній частині спочатку накопичуються гідрокарбонати, сульфати, а потім хлориди, у катіонній частині — спочатку кальцій, магній, а потім натрій. За ходом руху води спочатку спостерігається змішаний склад при перевазі гідрокарбонатів, потім води стають хлоридно-гідрокарбонатними натрієвими і гідрокарбонатно-хлоридними натрієвими. Зміна макрокомпонентного складу підземних вод носить досить складний характер, але й у ньому можна знайти певні закономірності [215, 221, 222].

Найбільший вплив на склад і властивості підземних вод серед інших мікроорганізмів виявляють бактерії. Серед них виділяються такі групи як аеробні, факультативні і анаеробні. Для життєдіяльності аеробних бактерій потрібний вільний кисень у воді. При його недоліку або відсутності аеробні бактерії гинуть. Факультативні бактерії

можуть функціонувати при малій кількості кисню у воді. Вільний кисень для анаеробних бактерій токсичний. Вони засвоюють зв'язаний кисень із наступних сполук:  $\text{CO}_2$  і  $\text{HCO}_3^-$ . Серед бактерій, що беруть участь в окисних процесах, одержали поширення амоніфікувальні, денітрифікувальні, тіонові, воденьокиснювальні, метаноокиснювачі. У відновлювальних процесах беруть участь такі бактерії як денітрифікувальні, воденьредукувальні, метанутворювальні, сульфатвідновлювальні. Сприятливими факторами для функціонування бактерій є: наявність живлення (органічні та біогенні речовини); низька мінералізація і певний хімічний склад води; оптимальна температура (0—60 °С), хоча деякі представники мікроорганізмів можуть існувати і при температурі більше 100 °С. Тривалість життя мікроорганізмів обмежується 30—400 добами і зростає при збільшенні числа бактерій в одиниці об'єму речовини [214].

Мікроорганізми беруть активну участь у хімічному перетворенні геологічного середовища, у якому вони функціонують. За їх допомогою створюється малий біогеохімічний круговорот речовини, відбувається руйнування і трансформація мінералів, утворення нових мінералів, гуміфікація і консервація органічних речовин, зміна порового простору, газогенерація, перетворення хімічного складу газів і підземних вод.

Мікроорганізми здатні руйнувати породоутворювальні мінерали: силікати, алюмосилікати і карбонати. У цих процесах беруть участь не тільки бактерії, але й гриби, мікроводорості і дріжджі. Продуктами їх діяльності є органічні кислоти, луги, окиснювачі. Розклад сульфідів дає вільну сірчану кислоту. Процеси нітрифікації сприяють утворенню вільної азотної кислоти. Органічні кислоти реагують з хімічними

елементами, що входять до складу мінералів, сприяють їхньому руйнуванню й утворенню в розчині комплексних сполук. Сірководень розкладає алюмосилікати і розчиняє тривалентне залізо. Винос речовини при мікробіологічному вивітрюванні виявляється у два-три рази більшим, ніж при процесах без участі мікроорганізмів. Мікробіологічне вивітрювання карбонатних порід призводить до утворення карсту [223].

Досить широке поширення одержали мікробіологічні процеси, що призводять до трансформації мінералів і новоутворень. Найчастіше вони пов'язані з нагромадженням кальциту і карбонатів, сульфідів, глинозему, бокситів, сірки, гіпсів, сполук заліза та інших мінеральних утворень. Особливо глибоко мікроорганізми перетворюють органічні речовини. За їх допомогою проходять процеси їх гуміфікації і консервації. Сотні років необхідно для створення ґрунтового покриву, розкладання органічних залишків і їх гуміфікації. При неповному розкладі органічної речовини у відновлювальних умовах і кислому середовищі відбувається утворення торфу, пелоїдів, вугілля. У такий спосіб природа забезпечує консервацію сонячної енергії, яка була отримана рослинністю для її перетворення в корисну копалину [223].

Мікроорганізми беруть активну участь у руйнуванні будівельних матеріалів, які використовують для спорудження фундаменту, стін і підземних покриттів. Тіонові бактерії, нітрифікуючи, створюють кисле середовище. У результаті їх діяльності з'являються вільні сірчана та азотна кислоти. В анаеробному середовищі ці процеси сприяють діяльності сульфатредуючих і амоніфікуючих форм бактерій. У результаті біокорозії будівельні матеріали руйнуються, втрачають міцність.

Смітники є досить сприятливим середовищем для життєдіяльності мікроорганізмів. У цих місцях звичайно

містяться харчові відходи, деревина, целюлоза, папір, тканини, різні предмети побуту та інші матеріали. Більшість із них досить легко трансформується та утворює джерела забруднення підземних вод. Розтікання забруднених вод може захоплювати площі в багато разів перевищуючі площі смітників [223].

Функціонування мікроорганізмів залежить від мінералізації, складу і температури підземних вод і поживного середовища. Склад останнього досить різноманітний. Він визначається присутністю в ньому таких компонентів і сполук, як кисень, вуглець, азот, водень, сірка, залізо, фосфор, калій, кальцій, магній, натрій і інших елементів.

Для того, щоб зрозуміти роль біохімічних процесів у формуванні хімічного складу підземних вод, слід оцінити частку їх участі в загальному хімічному балансі цих вод. Вона складається із трьох складових: атмохімічної; біогідрогеохімічної (акумуляцією речовини в шарі в результаті біогенних (мікробіологічних) процесів; літогенної (вилуження водовмісних порід). Кількісну оцінку цих процесів для зони гіпергенезу, що характеризується умовами активного водообміну і переважним розвитком прісних вод, дав С.Л. Шварцев [218].

Типові умови формування прісних вод можуть бути охарактеризовані відповідно чотирма ландшафтно-кліматичними зонами: 1 — тундри та північної тайги (умова багаторічної мерзлоти), 2 — ландшафтів з помірно вологим кліматом, 3 — ландшафтів з аридним кліматом, 4 — гірських ландшафтів (із проявами висотної поясності).

Найбільш вагомий внесок у хімічний баланс підземних вод вносить гідрогенно-біогенна складова (до 2/3 хімічного виносу). Далі впливає атмогенна складова

— близько 1/5 (вона різко зростає в аридній зоні — до 2/3). Літогенна складова перебуває на останньому місці і рідко перевищує 1/10 від сумарного хімічного виносу. Виявлені закономірності тією чи іншою мірою регулюються впливом зональних географічних, а також геохімічних факторів [218].

Особливе місце в хімічному балансі прісних вод має вуглець. Не завжди можна чітко визначити та дати кількісну оцінку фазам і формам його перетворення. Найбільш активний і, в основному, замкнений круговорот вуглецю відбувається в рослинному покриві і ґрунтово-приповерхневих відкладеннях [218].

Запаси живої фітомаси і мортмаси характеризують вуглецевий потенціал території. Максимальні запаси фітомаси спостерігаються на півдні лісової зони. До півночі цей показник знижується зі зменшенням суми активних температур, у південному напрямку зменшується з зростанням сухості клімату. Найбільша річна продуктивність фітомаси спостерігається в ландшафтах із трав'янистою рослинністю (степи, лугу). Вона зменшується в північному напрямку та відбиває температурний режим території. Найбільші запаси мортмаси накопичуються в торфових болотах. Таким чином, розподіл фітомаси в значній мірі залежить від ландшафтно-кліматичних умов. У гірських районах розподіл фітомаси залежить від географічної зональності та висотної поясності.

Роль фітомаси у формуванні хімічного складу прісних вод верхніх шарів зони гіпергенезу досить велика. Вона забезпечує накопичення вуглецю і його сполук у підземних водах. Завдяки їй активізується участь біогенних речовин в утворенні комплексних сполук з високою міграційною здатністю. Фітомаса може ефективно захищати підземні води від забруднення [218].

Хімічний склад підземних вод зони гіпергенезу в різних ландшафтних зонах досить близький. Цьому не заважає навіть збільшення мінералізації підземних вод, яке відбувається за рахунок гідрокарбонатів  $\text{Ca}$  і  $\text{Mg}$ . Це й зрозуміло, оскільки формування хімічного складу підземних вод у цих зонах визначають процеси вуглекислотного вилуження.

Кліматичні умови на півдні гумідного поясу і на півночі аридного поясу сприяють цим процесам. В аридній зоні мінералізація підземних вод зони гіпергенезу швидко зростає під впливом випарних процесів соленакопичування і тому в цих умовах зустрічаються не тільки прісні, але й солоні води, і навіть розсоли.

Зона гіпергенезу обмежується глибиною в кілька десятків метрів. Тут розташовуються наймолодші води з віком до перших десятків, сотень років. Із глибиною в хімічному балансі прісних вод зростає роль літогенної складової, відповідно, зменшується значення атмогенної і біогенної.

Слід зазначити, що забруднення підземних вод у кожній ландшафтно-кліматичній зоні має специфічний характер, оскільки кожна з них характеризується своїм спектром забруднюючих речовин і різними умовами живлення та формування складу прісних вод. Природні забруднювачі підземних вод наступні: у першій ландшафтно-кліматичній області — залізо, алюміній; у другій— залізо, алюміній, марганець, берилій; у третій— алюміній, бром, бор, барій, марганець, берилій; у четвертій— алюміній, залізо, берилій. Це далеко не повний перелік елементів, які погіршують якість підземних вод. До них можна додати ртуть, ванадій, титан і деякі інші компоненти [214, 218].

Поряд із зональними факторами дії мікробіологічних процесів нерідко утворюються і локальні



ділянки їх прояву. Вони виникають в умовах забруднення підземних вод органічними сполуками: протоки нафти та нафтопродуктів, побутові смітники, торфоутворення, проникнення промислових і комунальних стоків. Забруднення ґрунтових вод спостерігається на ділянках систематичного внесення мінеральних добрив. Залежно від виду забруднення ґрунтових вод у них з'являється підвищена кількість хлоридів, сульфатів, гідрокарбонатів, нітратів, органічних кислот та зміна співтовариства мікроорганізмів [223, 224].

При підвищенні температури середовища, звичайно, збільшується розчинність хімічних сполук (для карбонатів зменшується). При зниженні температури хімічні реакції вповільнюються.

Інфільтраційні та седиментаційні води, поринаючи в земні надра, беруть участь у літогенних процесах. Їхній склад при цьому змінюється, що фіксується гідрогеохімічною зональністю підземних вод. Прісні води із глибиною замінюються солоними, а солоні води — розсолами. Взаємодія води з породами відбувається при різних граничних умовах, обумовлених взаємодією породи і води, під впливом температурних умов і парціального тиску  $\text{CO}_2$  протягом геологічного часу [187]. Формування гідрохімічних інверсійних зон зобов'язане процесам прямої і зворотної метаморфізації хімічного складу підземних вод.

Діяльність мікроорганізмів підземних вод зони гіпергенезу супроводжується виділенням і споживанням газів. При біогенному руйнуванні органічних речовин, карбонатів, сульфатів, сульфідів і інших мінералів утворюються  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , летючі органічні речовини та інші гази. Газова фаза споживається мікроорганізмами при деструкції азотних сполук, окисненні  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ . Особливо

інтенсифікуються процеси біогенної газогенерації на території міських агломерацій [214]. Цьому сприяють наявність покриву техногенних відкладань, поховані смітники, цвинтарі, засипані болота і русла рік, літоринові відклади. Газоутворюючі процеси активізуються також у результаті випадання кислих дощів, просочування промислових і побутових стоків, витоків із каналізаційних мереж.

На території міст поряд з газами біохімічного походження нерідко зустрічаються гази радіоактивного (радон) і глибинного (гелій) генезису. Разом з тим радон по деяких тектонічних порушеннях проникає в підвали і нижні поверхи будинків, створюючи загрозу для здоров'я людей.

Біохімічні процеси беруть участь у формуванні не тільки газового, але й хімічного складу підземних вод, сприяючи накопиченню в них азотних сполук, сірки, алюмосилікатів, кремнезему, фосфатів, заліза і різних органомінеральних комплексів. Проникаючі фекальні води, поховані торфи, теплові аномалії підсилюють діяльність мікроорганізмів. У зоні окиснення важливе значення мають процеси нітрифікації, які призводять до утворення нітратів, сірчаноокислих солей, кальцію, натрію. Окиснення сірки приводить до утворення сульфат-іону і вільної сірчаної кислоти. Залізоокиснювальні бактерії сприяють виносу тривалентного заліза з розчину. В аеробних умовах сірководень перетворюється в сірчану кислоту, а аміак — в азотну та азотисту. Мікроорганізми беруть активну участь в інших окисних процесах, забезпечуючи перехід у розчинений стан органічних речовин, металів, комплексних сполук тощо [224-226].

В анаеробних умовах найбільше значення мають процеси денітрифікації, нітратредукції і сульфатредукції. З першою групою пов'язане утворення нітритів, з другою —

вільного азоту, з третьою — сірководню й гідросульфідів. Особлива роль належить аммоніфікувальним бактеріям, які розкладають білки та переводять органічний азот у мінеральний. Розклад білків приводить до утворення амінокислот, що перетворюються при подальшому розкладу в аміак і органічні кислоти.

Мікроорганізми беруть участь у руйнуванні, трансформації та новоутворенні мінеральних речовин, гуміфікації і консервації органічної речовини. Вони здатні руйнувати головні породоутворюючі мінерали — силікати, алюмосилікати та карбонати. У цих процесах беруть участь не тільки бактерії, але й гриби, водорості, дріжджі. У результаті їх діяльності утворюються луги, органічні кислоти, а при розкладанні сульфідів — вільна сірчана кислота. Мікроорганізми створюють умови для біокорозії та електрохімічного розчинення. Це призводить до порушення міцності будівельних матеріалів і розкладання побутових відходів.

Азотне забруднення підземних вод. Азотні сполуки досить широко поширені в ґрунтових водах. Їх прояв пов'язано не лише з внесенням добрив, але й з інфільтрацією побутових і тваринницьких стоків, кислотних дощів, смітниками, промисловими відходами. Азотні сполуки відносяться до дуже стійких забруднювачів. Це пов'язано з можливістю переходу сполук азоту з одного валентного стану в інший в різних фізико-хімічних умовах. У цих процесах активну участь приймають відповідні групи мікроорганізмів [217, 221, 222]. Розподіл азотних сполук у підземних водах носить зональний характер, оскільки контролюється окисно-відновлювальними процесами (Eh) та кислотно-лужними умовами (pH).

Найбільша концентрація нітратів спостерігається у верхній частині розрізу до глибини 10 м. Швидкість

вертикальної міграції нітратів досягає 1—5 м/рік, тому в деяких сільськогосподарських районах при тривалому використанні азотних добрив глибина їх проникнення досягає 60—100 м. Відзначаються два типи гідрогеохімічної зональності розподілу нітратів – прямий і зворотний. При прямому типі зональності спостерігається нормальний розподіл окисно-відновлювальних умов. Зверху залягає окисна зона, знизу — відновлювальна. Тому зверху вниз нітратні води ( $\text{NO}_3^-$ ) змінюються на нітритні ( $\text{NO}_2^-$ ), а ще глибше на амонійні ( $\text{NH}_4^+$ ) [218]. Це означає, що у верхніх зонах спостерігаються процеси нітрифікації, а в нижніх — денітрифікації. Зворотний вид гідрогеохімічної зональності азотних вод спостерігається на ділянках, де з поверхні відбувається проникнення великої кількості азотних сполук. У цих умовах верхня водоносна зона має низькі додатні і навіть від'ємні значення Eh. У той же час у нижній зоні зберігається окисність і додатні значення Eh — більше 200 mV. Тому у верхніх зонах переважає амоній ( $\text{NH}_4^+$ ) і нітрити ( $\text{NO}_2^-$ ), при цьому в нижніх зберігається присутність нітратів ( $\text{NO}_3^-$ ).

Оцінка захищеності водоносних систем від забруднення або їх уразливості до проникнення забруднювачів у підземні води є однією з найважливіших проблем екологічної гідрогеохімії. Її розв'язання визначає можливості використання підземних вод для різних практичних цілей, насамперед, для господарсько-питного призначення.

Усе це тісно пов'язано з необхідністю розв'язання завдань щодо поліпшення якості підземних вод.

## 1.9 Обґрунтування вибору типів МВ, що досліджувалися

*Кремнієві МВ* мають значне поширення. Згідно до діючих нормативних документів нижня межа вмісту метакремнієвої кислоти, як терапевтично активного компоненту, складає 50 mg/l [2, 227]. Деякі дослідники вважають, що верхня межа лікувальної концентрації кремнієвих кислот для внутрішнього застосування (пиття і інгаляції) знаходиться в межах 120—130 mg/l. Для зовнішнього використання вміст кремнієвої кислоти може зростати до 250—300 mg/l [227].

Кремній відноситься до слабкорухомих елементів. Він займає друге місце з розподілу елементів в земній корі. Його кларк складає 29,5 %. Хімічний зв'язок кремнію з киснем найбільш міцний, тому його геохімія багато в чому є геохімією кремнезему ( $\text{SiO}_2$ ). Вільний кремнезем у формі кварцу і його різновидів становить близько 12 % земної кори, а 75 % складають польові шпати, слюди, амфіболіти та інші мінерали.

Кремній є слабким мігрантом, його мінерали важко розчиняються. Води, як правило, не насичені кремнеземом, і він мігрує у розчинних або колоїдних формах, випадаючи з розчину у формі гелю — опала. Рухомість аморфного кремнезему збільшується з підвищенням температури. Розчинність  $\text{SiO}$  залежить від рН, сягаючи максимуму в сильних кислотах і сильних лугах. Форми сполук, в яких знаходиться кремній у розчині, досить різні. Часто  $\text{Si}$  знаходиться в розчиненому стані у вигляді кремнієвої кислоти і полікремнієвих кислот. Розрізняють кілька форм кремнієвих кислот: ортокремнієва ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) метакремнієва ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), пірокремнієва ( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ), дікремнієві кислоти ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) та ( $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$ ) [223].

Кремнієві кислоти є слабкими. Розчини кремнієвої кислоти можуть бути отримані розчиненням аморфного кремнезему у воді, з розчинів силікатів лужних металів, взаємодіючих з кислотами, іонним обміном або електродіалізом, гідролізом сполук Si, поліконденсацією одних кремнієвих кислот в інші. У рівноважному розчині аморфного кремнезему знаходяться мономірні форми кремнієвої кислоти, в основному,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

У процесі утворення розчину кремнієвої кислоти спочатку отримують нестійкий розчин  $\text{H}_2\text{SiO}_4$ , яка вступає у поліконденсацію. Внаслідок поліконденсації можуть утворюватися різноманітні полікремнієві кислоти з лінійною, розгалуженою і змішаною структурою. До продуктів поліконденсації кремнієвої кислоти відносяться гідрозолі (колоїдний кремнезем) і гідрогелі кремнезему, силікогель тощо.

Полікремнієві кислоти мають ізоелектричну крапку в інтервалі рН 2—3. Швидкість поліконденсації мінімальна при рН 2—3, причому в області рН < 2 конденсація прискорюється протонами, а при рН > 2 — іонами ОН. Поліконденсація в кислому середовищі протікає за донорно-акцепторним механізмом з утворенням перехідного комплексу, в якому атом кремнію тимчасово набуває координаційне число 6 замість 4. Стійкість золь кремнієвої кислоти залежить від її концентрації, температури, рН тощо. З часом золь втрачає стійкість і переходить в гель (при рН > 7,5 гідрозоль термодинамічно стійкий до коагуляції). Швидкість гелеутворення максимальна при рН 5,5—6,0 [228].

Концентрація кремнієвих кислот у водах залежить від температури і тиску. Вміст цієї сполуки — до 50 mg/l — характерний для холодних, слабкотермальних вод з температурою до 35 °С, які утворюються на невеликих глибинах з невисоким тиском. Концентрації від 50 до

100 mg/l спостерігаються в термальних водах глибинного походження при температурі до 60—70 °C в умовах підвищеного тиску. Більш високий вміст (понад 100 mg/l) зустрічається на території України досить рідко.

Кремнієві кислоти в МВ присутні в колоїдній формі у вигляді високодисперсного золю і колоїдного комплексу, що складається з групи  $\text{SiO}_2$ , мономолекулярної недисоційованої метакремнієвої ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) або ортокремнієвої ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) кислот, а також гідроксилату ( $\text{HSiO}_3$ ) в іонній формі.

В умовах підвищених температур та тиску найменш стійким в гірських породах у присутності води є кремнезем. Розчинність у воді збільшується з підвищенням тиску і температури. При температурі 300 °C і тиску 87 атмосфер накопичується  $\text{SiO}_2$  — 98 mg/l. При 350 °C і 165 атмосфер — 198 mg/l, а при 450 °C і 3000 атмосфер — майже 4500 mg/l [215]. Процес розчинення кварцу і польовошпатних мінералів вивержених порід підсилюється, якщо вода насичена фтористим натрієм, сульфатом натрію, кальцію і магнію, хлоридом калію і натрію і бікарбонатом натрію [229].

МВ з високим вмістом кремнієвих кислот зустрічаються в зонах новітнього гороутворення, вони охоплюють як платформні області, стародавні кристалічні масиви і складчасті області, так і області молодого орогенезу.

За геоструктурними, гідрохімічними і геотермальними умовами в Україні можна виділити такі два основних регіони розвитку кремнієвих МВ: область молодого гороутворення — Карпати (термальні кремнієві) та платформна область (Український кристалічний масив, Дніпровсько-Донецька западина, Волино-Подільська плита тощо) [1, 215].

Газовий склад розглянутих МВ визначається інертними газами: азот, аргон, радон, гелій і неон.

Газонасиченість термальних МВ у Закарпатті може бути досить високою за рахунок вуглекислоти та метану.

Для хімічного складу кремнієвих вод, як правило, характерна низька мінералізація, що не перевищує 2 г/л. Однак мінералізація вод, насичених вільною вуглекислою, може сягати 25 г/л та вище. Так, у Закарпатті мінералізація коливається від слабкої — 0,6—08 г/л до малої, середньої та розсільної — 137 г/л [1].

Іонний склад МВ визначається вмісними породами. Води, що циркулюють в осадових породах Дніпровсько-Донецької западини, Волино-Подільської плити, Причорноморської западини, гранітах Українського кристалічного масиву тощо, за своїм складом гідрокарбонатні, сульфатно-гідрокарбонатні, хлоридно-гідрокарбонатні кальцієві, натрієво-кальцієві, магнієво-кальцієві. Вони формуються в результаті вилуговування кварцево-польовошпатових мінералів. Води, головним чином, інфільтрогенного, рідше змішаного інфільтрогенно-седиментаційного походження.

Основний хімічний склад кремнієвих вод гірського регіону набагато складніший. Він варіює від гідрокарбонатного кальцієво-натрієвого до хлоридного натрієвого складу. Головним процесом формування сольового складу є вилуговування водовмісних порід в умовах підвищених температур. В останньому випадку агресивність води підсилюється за рахунок великої кількості термометаморфічної вуглекислоти. Формування вод гідрокарбонатного кальцієво-натрієвого складу здійснюється за рахунок атмосферних опадів. Можливий невеликий домішок вод седиментаційного генезу. Хімічний склад хлоридних натрієвих вод утворився за рахунок змішування інфільтрогенних та седиментаційних вод [215, 221].

Вміст кремнієвої кислоти у термальних водах коливається у широких межах. Слабкомінералізовані води



містять її до 110 mg/l. У водах малої та середньої мінералізації її концентрація сягає 234 (с. Красне) та 230 mg/l (с. Гораздівка, Закарпатська обл.). Концентрація кремнієвої кислоти у МВ високої мінералізації та розсолах коливається від 75 (Берегово) до 137 (Розівка) g/l [215].

МВ Українського кристалічного масиву у своєму складі містять кремнієву кислоту у значно менших концентраціях, яка дуже рідко перевищує 60 mg/l.

Екологічне розподілення кремнію у значному ступені залежить від активності мікроорганізмів. Деякі мікроорганізми засвоюють його і використовують для побудови та підтримки клітинних структур. До них відносяться діатомові, золотисті водорості, деякі *Silicoflagellates*, *Xanthophytes*, радіолярії та *actinopodes*. Швидкості засвоєння кремнію діатомовими водоростями вимірювалися, але механізм, завдяки якому кремній засвоюється, на сьогодні зрозумілий лише частково. Деякі бактерії забезпечують включення кремнію. Деякі бактерії, гриби та лишайники здатні солюбілізувати сілікати і діоксид кремнію. Вони досягають цього шляхом формування ентросорбентів, кислот, лугів або екзополісахаридів, які реагують з діоксидом кремнію та сілікатами. Ці реакції відіграють важливу роль у вивітрянні порід та кремнію у природі [224].

Головні родовища МВ з підвищеним умістом органічних речовин (МВПУОР) локалізуються, головним чином, у Карпатській гірській системі та Волино-Подільської частині Східноєвропейської платформи.

У Львівській області МВПУОР приурочені до нижньоменілітової підсвіти, менше до головецької та бистрицької світ палеогену.

Нижньоменілітова підсвіта складається перешаруванням менілітових сланців з пісковиками та алевролітами. У розрізі виділяються декілька горизонтів та

пачок. У підшві завжди залягають мергельно-кремністий горизонт, потужність якого змінюється від 5,0 до 20,0 м. Він складається знизу кременями, а зверху — кремнієвими мергелями. Більшою часткою МВПВОР приурочені до контакту цього горизонту, де вони утворюють пласти товщиною від 5—8 до 12—15 м (с. Східниця, с. Верхнесиньовидне, Львівська обл., Н. Мізунь, Івано-Франківська обл.). Загальна потужність відкладів нижньоменілітової підсвіти змінюється від 150 до 300 м. У відкладах менілітової світи виявлено підвищений уміст органічних речовин, які у кернях свердловин становлять 20 % і більше, у приповерхневій зоні розвитку МВ — 8—15 % [1].

Підземні води верхньої гідродинамічної зони характеризуються підвищеним умістом органічних речовин та присутністю сірководню. За хімічним складом це гідрокарбонатні магнієво-кальцієві або натрієві води з мінералізацією до 1,0 г/л.

У гідрогеологічному відношенні родовища приурочені до мініатюрних артезіанських басейнів, у межах яких розташовані області живлення розвантаження та транзиту, а площа не перевищує декілька квадратних кілометрів.

Усі відомі родовища та прояви МВПУОР платформної частини України, окрім Шкловського, розташовані у південно-східній частині Волино-Подільської водоносної системи, яка у геолого-структурному відношенні є однойменною плитою із кристалічними породами фундаменту і трьома пачками осадових порід — відкладами каледонського структурно-стратиграфічного комплексу, мезо-кайнозойською товщою осадових порід та четвертинними утвореннями.

Область розповсюдження МВПУОР розташована у південній частині Волино-Подільської водоносної системи,

де виділяються водоносні горизонти та комплекси четвертинних, міоценових, сеноманських, силурійських відкладів верхнього протерозою. З водоносним комплексом останнього пов'язані усі відомі прояви МВПВОР даного регіону. Умови циркуляції підземних вод у силурійських карбонатних колекторах визначаються ступенем їх тріщинуватості. Водозбагаченність у зонах тектонічних порушень досить велика і різко знижується на ділянках, де розломна тектоніка має слабкі прояви.

Сучасними дослідженнями встановлено, що МВПВОР мають інфільтрогенне походження. Вони формуються у зонах активного водообміну у процесі взаємодії вода — водовмісна порода у певних гідрохімічних умовах [215].

Джерела надходження органічних речовин для різних родовищ генетично різні. Для Трускавецького родовища — це розсіяні органічні бітумінозні речовини, для Подільського регіону — органічні залишки силурійського моря, для Прикарпатських родовищ — менілітові утворення. Загальними та обов'язковим умовами утворення МВПВОР є слабо відновлювальні умови —  $E_h = 90 - (-200) \text{ mV}$ .

МВПУОР на території України вперше знашли своє лікувальне застосування на території сучасного курорту Трускавець ще у 16 столітті. МВ «Нафтуся» приурочена до збагачених органічними речовинами піщаноглинистих відкладів воротищенської світи палеогену [1, 171].

Бальнеологічна цінність МВПВОР на сьогодні оцінюється на підставі оцінки концентрації органічного вуглероду (не менше 5,0 mg/l) та інтегральної дії МВ на організм лабораторних тварин. Усі інші характеристики мають дискусійний характер та не нормовані.

Джерелом органічної речовини є тоноколистні, не вапнякові бітумінозні аргіліти — флішеві менілітові

сланці. Найбільш багаті родовища Львівської області — Східницьке та Верхньосиневідне. Води за хімічним складом гідрокарбонатні натрієві, кальцієво-натрієві з умістом органічної речовини у перерахунку на  $C_{\text{орг}}$ . — 10—24 mg/l. Експлуатаційні запаси, які затверджено у Державній комісії по запасах корисних копалин України для Східницького родовища, становлять 100 м<sup>3</sup>/добу, для Верхньосиньовидного — близько 250 м<sup>3</sup>/добу.

У Карпатському регіоні виявлено низку проявів МВПВОР — у Івано-Франківській, Чернівецькій та Львівській областях.

На геологічній платформі України МВПВОР розташовані у межах Подільської височини, у південній частині Волино-Подільської плити. Географічно — це центральна частина Придністровського Поділля у межах західної частини Хмельницької та східної частини Тернопільської областей.

На території України, у Криму також відомі МВПВОР. Це джерело «Савлук-Су», що знаходиться в Алуштинському районі на території Кримського заповідно-мисливського господарства. Джерело висхідного типу, приурочено до флішевих карбонатних порід юрського віку. Водовмісними породами є вапняки та аргіліти. Дебіт джерела становить біля 400 м<sup>3</sup>/добу. Специфічність МВ — у наявності органічних речовин, вміст яких виявлено в межах 6,7—7,0 mg/l. В експерименті на тваринах встановлено високу біологічну активність МВ.

Загальний органічний вуглець є найбільш надійним показником сумарного вмісту органічних речовин у природних водах, на нього припадає в середньому близько 50 % маси органічних речовин. Компонентами органічних речовин є представники всіх хімічних речовин (вуглеводи, карбонові кислоти, білки та ін.). Основними джерелами

надходження органічних речовин в підземну воду є гірські породи, ґрунту, нафтові поклади. Частина органічних речовин надходить в підземну воду в готовому вигляді. Це, в основному, хімічно і біологічно стійкі сполуки типу гумусових речовин, фенолів, вуглеводнів та ін. Інша частина є продуктом складних фізико-хімічних і біохімічних перетворень.

Всі органічні речовини, які містяться в підземних водах, в тій чи іншій мірі беруть участь в біо- і геохімічних процесах [215].

Склад і вміст органічних речовин у природних водах визначається сукупністю багатьох різних за своєю природою і швидкістю процесів: виділень гідробіонтів; надходження з атмосферними опадами та господарсько-побутовими і промисловими стічними водами. Концентрація загального органічного вуглецю схильна до сезонних коливань. Органічні речовини знаходяться у воді в розчиненому, колоїдному і зваженому станах, що утворюють деяку динамічну систему, загалом не рівноважну, в якій під впливом фізичних, хімічних та біологічних факторів безперервно здійснюються переходи з одного стану в інший [221].

Джерелом органічних речовин в МВ можуть бути менілітові сланці, збагачені на органічні речовини, товща слабкокарбонатних бітумінозних глин з прошарками пісків, розвантаження нафтових покладів вуглеводних родовищ. Вміст загального органічного вуглецю в МВ з підвищеним умістом органічних речовин коливається в межах 5—30 mg/l незалежно від їх різної концентрації в материнських породах.

На даний час, в Україні, виділяється кілька областей поширення мінеральних вод з підвищеним умістом органічних речовин: Карпатська область з найбільш відомими родовищами Трускавецьким, Східницьким,

Шкловським; Подільська область з родовищами Збручанське, Ново-Збручанське, Сокирнянське; Харківська область з Березівським та Рай-Оленівським родовищами; Львівська область - Верхне-Синьовидненське (Сколівське) [1].

Вивчення водорозчинних органічних речовин набуває великого значення у зв'язку з оцінюванням їх бальнеологічної ролі в МВ, визначенням граничнодопустимих концентрацій органічних речовин як забруднювачів в МВ та оцінюванням ступеню їх участі в утворенні органічних міграційних форм хімічних елементів, які впливають на формування хімічного складу МВ. Особливий інтерес представляє компонентний аналіз органічної складової об'єкту, що вивчається [228]. Таким чином, основними складовими органічних речовин МВ є наступні:

*Бітуми* — тверді або смоловидні продукти, що представляють собою суміш вуглеводнів та їх азотистих, кисневмісних, сірчаних і металовмісних похідних. Природні бітуми — корисні копалини органічного походження з первинною вуглеводневою основою. До них відносяться природні похідні нафти, що утворюються при порушенні консервації її покладів в результаті хімічного і біохімічного окиснення. За складом, залежно від вихідних нафт і умов їх перетворення, умовно поділяються на декілька класів: мальти, асфальти, асфальтити, керити і антраксоліти. Штучні (технічні) бітуми — це залишкові продукти переробки нафти, кам'яного вугілля і сланців за складом схожі з природними бітумами [228].

*Гумус* — частина органічної речовини ґрунту, представлена сукупністю специфічних і неспецифічних органічних речовин ґрунту, за винятком сполук, що входять до складу живих організмів та їх залишків. Гумінові кислоти — група темнозбарвлених гумусових

кислот, розчинних у лугах і нерозчинних у кислотах. Фульвокислоти — група гумусових кислот, розчинних у воді, лугах і кислотах [230].

*Карбонові кислоти* — клас органічних сполук, молекули яких містять одну або декілька функціональних карбоксильних груп — COOH. Кислі властивості пояснюються тим, що дана група може порівняно легко відщеплювати протон. За рідкісними винятками карбонові кислоти є слабкими [231].

*Нафтенові кислоти* — одноосновні карбонові кислоти, що містять 5- і 6-членні насичені цикли, входять до складу нафти. Відомі моно-, бі- і трициклічні сполуки загальних формул  $C_nH_{2n-2}O_2$ ,  $C_nH_{2n-4}O_2$  і  $C_nH_{2n-6}O_2$ . Їх карбоксильна група пов'язана безпосередньо з циклом через парафіновий боковий ланцюг. У природі зустрічаються, головним чином, кислоти з циклопентановим кільцем.

*Амінокислоти* (амінокарбонові кислоти) — органічні сполуки, в молекулі яких одночасно присутні карбоксильні і амінні групи.

*Вуглеводи* — органічні речовини, що містять карбонільну групу і кілька гідроксильних груп. Це — великий клас органічних сполук, серед них зустрічаються речовини, які сильно розрізняються за властивостями. Вуглеводи є невід'ємним компонентом клітин і тканин всіх живих організмів представників рослинного і тваринного світу, складаючи (за масою) основну частину органічної речовини на Землі.

*Феноли* — органічні сполуки ароматичного ряду, в молекулах яких гідроксильні групи пов'язані з атомами вуглецю ароматичного кільця. За кількістю OH-груп розрізняють: ареоли, арендиоли, арентриоли [232].

МВ з підвищеним умістом органічних речовин використовують при лікуванні сечокам'яної хвороби. Такі

води сприяють відходженню каменів, допомагають після дроблення або видалення каменів, нормалізують обмін речовин в організмі, а також впливають на рН крові та сечі, зменшують утворення сечової кислоти і сприяють її видаленню з організму, зменшують кислотність шлункового соку, знижують проникність клітинних мембран, знижують кровоточивість, мають протизапальну дію, підвищують діурез, видаляють надлишки рідини з організму [1].

Таким чином, саме ці типи МВ — кремнієві та з підвищеним умістом органічних речовин — представляють неабияку важливість щодо вивчення динаміки змін їх хімічного складу в залежності від показників мікробіологічного стану.



## РОЗДІЛ 2 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД

### 2.1 Програма досліджень

МВ — природні підземні води, що характеризуються певним та стабільним фізико-хімічним складом, умістом біологічно активних компонентів та сполук відповідно до кондицій, установлених для кожного об'єкта (родовища), які використовуються без додаткової обробки, що може вплинути на хімічний склад та мікробіологічні властивості [202].

Профілактична або лікувальна дія МВ обумовлюється всім комплексом розчинених в них речовин, їх співвідношенням, наявністю специфічних біологічно активних компонентів та сполук. Аутохтонна мікробіота є важливим фактором формування хімічного складу МВ. Важливою функцією мікроорганізмів МВ є їх участь в синтезі біологічно активних речовин, таких як сірководень, діоксид вуглецю, органічні кислоти, деструкція органічних сполук тощо.

Головні фізико-хімічні характеристики МВ — значення рН, Eh води, загальна мінералізація, іонний склад, газовий склад, вміст біологічно активних компонентів та сполук, параметрів безпечності, що нормуються.

У якості об'єктів дослідження було обрано МВ різних типів:

1) кремнієва слабкомінералізована гідрокарбонатна магнієво-кальцієва вода джерела № 1 с. Хижинці Лисянського району Черкаської області;

2) кремнієва слабкомінералізована хлоридно-гідрокарбонатна натрієва вода свердловини № 2

с. Знаменівка Новомосковського району Дніпропетровської області;

3) з підвищеним умістом органічних речовин слабкомінералізована гідрокарбонатна складного катіонного складу свердловини № 1393-Д с. Сатанів Городоцького району Хмельницької області;

4) борна маломінералізована гідрокарбонатна натрієва мінеральна природна вода свердловини № 59-П с. Плоске Закарпатської області;

5) маломінералізована гідрокарбонатно-хлоридна, хлоридна натрієва мінеральна природна вода свердловини № 2 смт. Царичанка Дніпропетровської області;

6) маломінералізована хлоридна натрієва мінеральна природна вода свердловини № 3510-Д м. Миргород Полтавської обл.

Комплекс проведених досліджень був обумовлений метою роботи — виявлення та простеження взаємозв'язку між фізико-хімічним складом мінеральних вод та їх мікробіологічними властивостями з визначенням показників, що пов'язані з продуктами метаболізму аутохтонної мікрофлори мінеральної води.

1 етап — проведення досліджень нативних МВ безпосередньо на водопунктах, відбір проб для стаціонарних лабораторних досліджень.

Безпосередньо на водопунктах визначались показники, які можуть легко змінюватись під впливом зовнішніх факторів (температура, тиск, окиснення киснем повітря): рН, гідрокарбонат-, карбонат-іони, залізо, перманганатна окиснюваність, кисень, діоксид вуглецю, сірководень, нітрат- нітрит-іони, іони амонію).

2 етап — проведення стаціонарних лабораторних досліджень мінеральних вод, відібраних у природних умовах та мінеральних вод, відібраних у позагеологічних умовах, при зберіганні протягом шести місяців.

На початку зберігання виконувались фізико-хімічні дослідження основного макроскладу (гідрокарбонат-карбонат-іони, хлориди, сульфати, кальцій, магній, натрій + калій), санітарно-хімічних показників (нітрат-, нітрит-іони, іони амонію), вмісту компонентів, що нормуються (фтор, миш'як, свинець, цинк, селен, уран, кадмій, мідь, ртуть, стронцій, феноли), вмісту біологічно активних компонентів та сполук (йод, бром, кремній, бор, органічний вуглець).

Щомісячно проводився контроль таких показників як: органолептичні (забарвленість, каламутність, запах, смак та присмак), рН, Eh, вміст нітрат-, нітрит-іонів, іонів амонію, вміст гідрокарбонат-іонів, специфічних біологічно активних компонентів та сполук (кремній, органічний вуглець). Для визначення швидкості та направленості процесів, пов'язаних з життєдіяльністю мікрофлори МВ, періодично проводилось визначення компонентного складу жирних (карбонових) кислот, біохімічного споживання кисню та вмісту каталази.

При визначенні фізико-хімічних характеристик мінеральних вод використовувались методики [233 — 244].

Флуориметричний метод використовували при аналізі води на вміст в ній урану, миш'яку, фенолів.

Жирні (карбонові) кислоти визначали за методикою, яку надано у роботах [245, 246].

Кількісне представництво еколого-трофічних груп мікроорганізмів у водах виявляли методом посіву на тверді та рідкі поживні середовища [16, 247].

Бактерицидну дію проб визначали за допомогою тест-культури кишкової палички (*Escherichia coli*, штам 846). Виживання тест-культури визначали за суворо регламентованих умов експерименту (однакова доза *E. coli* для контамінації) [248].

Водорості та ціанобактерії у МВ визначали за допомогою поживного середовища Чу-10 [249].

Статистичне моделювання на основі факторного аналізу [205, 250] виконували з використанням матриці факторних навантажень «А» згідно рівняння:

$$C = A'F + E,$$

де С – матриця значень концентрацій розглянутих компонентів хімічного та мікробіологічного складу МВ;

F – матриця значень факторів;

A' – матриця факторних відображень;

E – матриця залишків або помилок.

## **2.2 Результати дослідження мінеральної кремнієвої слабкомінералізованої гідрокарбонатної магнієво-кальцієвої води**

2.2.1 Гідрогеологічні та геохімічні умови формування хімічного складу води.

Джерело МВ розташоване у 4 km на захід від с. Хижинці Лисянського району Черкаської області. Абсолютна відмітка витoku джерела становить 183 m. Географічні координати джерела наступні: N 49° 19.560' E 030° 47.3450'.

Дебіт джерела становить близько 20 m<sup>3</sup>/добу. Вихід знаходиться у надземній надкаптажній споруді. Надкапажна споруда має розміри у плані 4x4 та висоту 3 m. Джерело каптовано кільцями, глибина — 2 m. Надкаптажну споруду не обладнано відповідною апаратурою для ведення режимних спостережень за гідродинамічними параметрами підземних вод та їх якістю.

Вода з джерела частково переливає до ємності, з неї витікає та створює постійний водотік — потік Хоробра, який є правою притокою р. Рось.

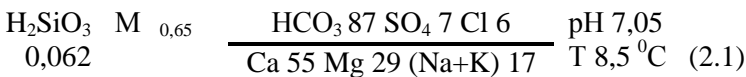
Джерело східного типу. За співвідношенням основних катіонів і аніонів вода слабкої мінералізації гідрокарбонатна магнієво-кальцієва, що дозволяє її характеризувати як інфільтрагенну за походженням.

У межах ділянки родовища МВ існуючих джерел поверхневого забруднення не встановлено. Потенційну загрозу становить наявність сільськогосподарських земель вище за схилом від джерела, де постійно існує загроза фільтрації хімдобрив. У цьому випадку необхідно організувати другу зону санітарної охорони з введенням обмеження, заборони застосування хімікатів. Навколо джерела також необхідно обладнати зону санітарної охорони суворого режиму.

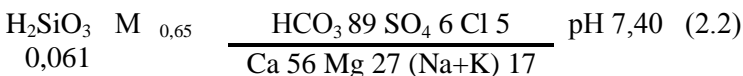
#### 2.2.2 Фізико-хімічні дослідження

Органолептичні показники: без запаху, прозора, безбарвна, прісна. Для води характерна нейтрально-слабколужна реакція, значення рН МВ в природних умовах 7,05 од. рН, в позагеологічних умовах — 7,40 од.рН.

Досліджена МВ — кремнієва слабкомінералізована гідрокарбонатна магнієво-кальцієва з загальною мінералізацією 0,65 г/л. Формула хімічного складу МВ в природних умовах (2.1):



Формула хімічного складу МВ в позагеологічних умовах (2.2):



Санітарно-хімічні показники (нітрат-, нітрит-іони, іони амонію) та компоненти і сполуки, що

регламентуються ДСТУ 878-93 [2], визначено у концентраціях, нижчих за гранично допустимі. Вміст такої біологічно активної сполуки як метакремнієва кислота складає від 61,52 (у природних умовах) до 61,16 mg/l (у позагеологічних умовах), що відповідає існуючим критеріям до кремнієвих МВ (вміст метакремнієвої кислоти не менше 50 mg/l).

За результатами досліджень фізико-хімічних характеристик МВ, відібраної у природних та позагеологічних умовах, в процесі зберігання, відмічається тенденція зростання рН в процесі зберігання, від 7,05 до 7,40 од. рН в воді, відібраній в природних умовах, і від 7,40 до 7,60 од. рН в воді, відібраній в позагеологічних умовах, тобто середовище стає більш лужним. На величину окиснювально-відновлювального потенціалу впливає співвідношення між окисненими та відновленими формами сполук, присутніх у МВ. Всі зразки мають додатний потенціал. Збільшення рН веде до зменшення ОВП системи, що узгоджується з рівнянням Нернста з врахуванням впливу кислотно-основних рівноваг.

Незмінний вміст гідрокарбонат-іонів свідчить про стабільність макрокомпонентного складу води. Вміст біологічно активного компоненту — метакремнієвої кислоти — в процесі зберігання зменшується від 61,52 до 54,04 mg/l в воді, відібраній в природних умовах, і від 61,16 до 54,04 mg/l в воді, відібраній в позагеологічних умовах, що може бути пов'язано з процесами життєдіяльності аутохтонної мікрофлори.

### 2.2.3 Мікробіологічні дослідження

Результати мікробіологічних досліджень МВ джерела № 1 с. Хижинці свідчать про здатність сапрофітних бактерій поступово збільшувати свою чисельність до 4-го місяця по мірі знаходження МВ у

позагеологічних умовах. До 6-му місяця зберігання їх представництво знову знижувалось. Це стосується також мікроорганізмів, які засвоюють органічний азот та олігокарботрофних бактерій. Процес коливання кількості колонієутворювальних одиниць цих бактерій спостерігали в усіх пробах МВ, як у природних, так і у позагеологічних умовах.

Починаючи з проби, яку аналізували біля джерела, кількість сапрофітних бактерій була вищою, ніж того вимагає Директива 2009/54/ЕС [12]. До 5-ого місяця у пробі природної води кількість сапрофітних бактерій почала значно знижуватись і кількість олігокарботрофних бактерій вже переважала кількість сапрофітних, що характерно для вод без забруднень.

У позагеологічних умовах ці співвідношення спостерігали на місяць пізніше — через 6 місяців. Іноді з води висіювали незначну кількість амілолітичних бактерій — продуцентів  $\alpha$ -амілази — та залізоокиснювальних бактерій. Чисельність останніх збільшувалася та варіювала впродовж зберігання МВ. У позагеологічних умовах ріст цих бактерій не зафіксовано. У МВ знайдено залізоокиснювальні бактерії.

Маслянокислі бактерії — продуценти жирних кислот — мали значне чисельне представництво в обох випадках, і зберігали його протягом спостережень. Теж стосується і амоніфікувальних бактерій. Інтенсивність розвитку цих мікроорганізмів оцінено у 5 балів. Серед амоніфікувальних бактерій визначено присутність флуоресціюючих псевдомонад, метаболічна діяльність яких супроводжувалася накопиченням у воді карбонових кислот, які було знайдено у МВ.

Флуоресціюючі псевдомонади можуть бути продуцентами ферментів [251]. Так, при вивченні процесу синтезу ферменту аспарагінази використовують

*P. fluorescens*. Аспарагіназа володіє канцеростатичною дією. В Німеччині організовано виробництво ферменту пероксидази. У якості продуцента пероксидази використовують бактерії *P. fluorescens*.

У пробах МВ с. Хижинці виявлено жиророзщеплюючі бактерії, які здатні розкладати жири з утворенням жирних кислот та  $\text{CO}_2$ .

Також спостерігали наявність метанутворювальних мікроорганізмів, які відносять до архебактерій. До складу їх клітин входять хромофорні фактори, що дозволило використовувати цю властивість при підрахунку їх кількості за допомогою УФ-опромінювання. Ці бактерії викликають бродіння солей органічних кислот, сприяють утворенню метану,  $\text{CO}_2$ , вітаміну  $\text{B}_{12}$ .

Проба природної МВ (у склі) мала сульфатвідновлювальні бактерії, (*Desulfovibrio desulfuricans*), які не реєструвалися у пробі у позагеологічних умовах. Ці бактерії здатні активно впливати на окиснювально-відновлювальний потенціал води, завдяки утворенню сірководню. Але їх кількісне представництво у воді було незначним — 1, 0 CFU/ml.

В пробах зареєстровано розвиток тіонових бактерій (*Thiobacillus thioparus*). Ці бактерії окиснюють сірководень, сприяючи утворенню сульфатів, необхідних при лікуванні захворювань гепатобіліарної системи. Тільки у пробі, яка знаходилась у позагеологічних умовах, зареєстровано розвиток цих бактерій 3-місячного зберігання. При цьому, кількість тіонових бактерій була підвищена з  $10^3$  до  $10^5$  CFU/ml. Як відомо [251], всі тіонові бактерії здатні використовувати енергію відновлювальних сполук сірки у сірчану кислоту для асіміляції вуглецю, для побудови клітин та усіх інших функцій. Бактерії роду *Thiobacillus* мають велику фізіологічну пристосованість до умов мешкання. Вид *Thiobacillus thioparus* є типовим



представником аутотрофних тіонових бактерій. Його культивування здійснювали на поживному середовищі з тіосульфатом натрію. Розвиток цих бактерій супроводжувався появою на поверхні середовища плівки сірки.

Лише з природної МВ висіяно денітрифікувальні бактерії, які обумовлюють процеси міграції азоту у підземних водах. Ці бактерії здатні застосовувати вуглеводи, смоли, бітуми, спирти, органічні кислоти, продукти розпаду білків, вони сприяють звільненню водної маси від нітритів та нітратів.

У МВ було знайдено клітини *Chaetoceros sp.*, *Nitzschia sp.*, пусті клітини діатомових водоростей.

МВ (природна та у позагеологічних умовах протягом спостережень відповідали санітарно-мікробіологічним вимогам [2].

За впливом на тест-культуру кишкової палички воду джерела оцінено як суттєво бактерицидну протягом 6 місяців спостережень.

Таким чином, природна МВ колонізована більш різноманітною мікрофлорою, чим при зберіганні у позагеологічних умовах, хоча і остання має достатню кількість аутохтонної мікробіоти, еколого-фізіологічні групи якої здатні розвиватися у аеробних та анаеробних умовах.

### **2.3 Результати дослідження мінеральної води з підвищеним умістом органічних речовин (МВПВОР) слабкомінералізованої гідрокарбонатної складного катіонного складу**

#### **2.3.1 Гідрогеологічні, геохімічні умови формування хімічного складу води**

МВ свр. № 1393-Д смт. Сатанів Хмельницької області належить до Збручанського родовища МВПВОР, що знаходиться у 1,5—4,0 km на захід від смт. Сатанів і приурочена до долини р. Збруч, її схилів та вододілів. Тут уперше на Поділлі було відкрито МВПВОР.

За хімічним складом МВ гідрокарбонатні натрієво-магнієво-кальцієві з мінералізацією 0,8—1,1 g/l. Уміст органічної речовини становить 13—30 mg/l.

У межах Збручанського родовища сьогодні пробурено та експлуатуються три свердловини: № 1393-Д — для промислового фасування МВ «Збручанська», № 3 та № 1650 — для лікувального застосування в санаторно-курортних закладах.

У 1975—1978 рр. виконано детальну розвідку цього родовища. Експлуатаційні запаси слабкомінералізованих (0,6—0,9 g/l) гідрокарбонатних кальцієво-магнієво-натрієвих вод Збручанського родовища, які містять органічні речовини у кількості 13—30 mg/l, підраховано станом на 1.07.78 р. і вперше представлено на розгляд ДКЗ СРСР в наступних кількостях (за категоріями, м<sup>3</sup>/добу) (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 — Експлуатаційні запаси слабкомінералізованих гідрокарбонатних кальцієво-магнієво-натрієвих вод Збручанського родовища

Номери свердловин, які обгрунтовують запаси	А	В	С
1650	—	257	—
1393-Д	—	216	—

У процесі розгляду звітних матеріалів протоколом ДКЗ СРСР від 21.09.78 р. № 3572 до затвердження запаси були прийняті у кількості 257 м<sup>3</sup>/добу за категорією В (свр. № 1650).

Запаси категорії В, авторського підрахунку, у кількості 216 м<sup>3</sup>/добу згідно дебіту свр. № 1393-Д, досягнутому в процесі перервного випуску, не було прийнято до затвердження, оскільки можливість експлуатації даної свердловини при стабільному режимі і незмінній якості води дослідженнями не було підтверджено.

Український НДІ медичної реабілітації та курортології у 2004— 2005 рр. (протокол Вченої ради від 11.03.2005 р. № 5) виконав дослідження підземних вод свр. № 1393-Д, яку було пробурено у 2004 р. в межах Східної ділянки Збручанського родовища Хмельницької області, з метою медико-біологічної оцінки їх якості та цінності, визначення придатності їх до промислового фасування. МВ включено до ДСТУ 878-93 під назвою «Збручанська».

Свердловину № 1393-Д облаштовано на водоносному комплексі, який надійно захищений від поверхневого забруднення. У районі свердловини відсутні джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту (накопичувачі промислових стоків, сховища отрутохімікатів, кладовища тощо). Свердловину облаштовано відповідною надкаптажною спорудою, що має зону санітарної охорони суворого режиму.

В результаті проведеного ПДРГП «Північгеологія» геологічного вивчення оцінено експлуатаційні запаси мінеральних лікувально-столових вод, які фасуються із свердловини № 1393-Д Східної ділянки Збручанського родовища, у кількості 216,0 м<sup>3</sup>/добу.

Таким чином, аналіз геолого-гідрогеологічних та гірничо-санітарних умов ділянки водозабору свідчить про можливість видобутку на даній території якісних МВ для організації їх промислового фасування.

### 2.3.2 Фізико-хімічні дослідження

Органолептичні показники МВ: слабкий запах сірководню, прозора, безбарвна, прісна. Для води характерна нейтральна реакція, значення рН у природних умовах 7,0 од. рН.

За результатами досліджень МВ — з підвищеним вмістом органічних речовин слабкомінералізована гідрокарбонатна складного катіонного складу з загальною мінералізацією 0,72 г/л. Формула хімічного складу МВ у природних умовах (2.3):

$$\begin{array}{l} C_{\text{орг.}} \text{ М } 0,72 \quad \text{HCO}_3 \text{ 82 Cl 12 SO}_4 \text{ 6} \quad \text{pH 7,0} \\ 0,013 \quad \text{Mg 38(Na+K) 33 Ca 29} \quad \text{T 9,5 } ^\circ\text{C} \end{array} \quad (2.3)$$

Санітарно-хімічні показники (нітрат-, нітрит-іони, іони амонію) та компоненти і сполуки, що регламентуються ДСТУ 878-93 [2], в природній воді визначено у концентраціях, нижчих за гранично допустимі.

Валовий вміст органічних речовин складає 12,8 mg/l, що відповідає існуючим критеріям до МВ з підвищеним вмістом органічних речовин (вміст  $C_{\text{орг.}}$  від 5,0 до 30 mg/l).

Якісний склад органічних речовин підземних вод надзвичайно складний. Найбільш повно охарактеризовано такі речовини як органічні кислоти, ароматичні вуглеводні, феноли, гумусові речовини, бітуми. Деякі органічні речовини на сьогодні визначають в підземних водах лише якісно (гетероциклічні сполуки, терпени, вуглеводні).

В дослідженій воді компонентний склад органічних речовин представлено наступними сполуками: бітуми — 4,65 mg/l, карбонові кислоти — 0,08 мг-екв/l, гумінові речовини — 2,7 mg/l, фульвокислоти — 0,5 mg/l.

Суттєві і швидкі перетворення органічних речовин проходять при біохімічних процесах. Геологічна діяльність

мікрофлори виражається в аеробному розкладі білків, вуглеводнів з утворенням таких продуктів як жирні кислоти, амінокислоти, спирти та інші органічні речовини, присутні в МВ. Проведено ідентифікацію і визначення аліфатичних карбонових (жирних) кислот. В воді присутні як насичені, так і ненасичені жирні кислоти, зокрема, такі як:

- мірістинова —  $C_{13}H_{27}COOH$ ,
- пальмітінова —  $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ ,
- стеаринова —  $C_{17}H_{35}COOH$ ,
- олеїнова —  $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ ,
- ліноленова —  $CH_3(CH_2CH=CH)_3(CH_2)_7COOH$ .

В насичених жирних кислотах вуглеводневий радикал має зигзагоподібну конфігурацію. Подвійні зв'язки в ненасичених жирних кислотах обумовлюють можливість існування цис- і трансізомерів цих кислот. Майже всі природні ненасичені кислоти мають цис-конфігурацію. Подвійні зв'язки в ненасичених жирних кислотах є активними реакційноздатними центрами, особливо по відношенню до дії окиснювачів.

Такі поліненасичені жирні кислоти як лінолева та ліноленова — есенціальні речовини, особливо необхідні для людини, відносяться до омега-3 жирних кислот. Гамма-ліноленова кислота, найбільш активна з омега-6 кислот перетворюється в простагландин  $E_1$ . Ця речовина підсилює імунітет, регулює роботу мозку та нервової системи, нормалізує рівень інсуліну [252, 253].

Контроль вмісту санітарно-хімічних показників в процесі зберігання наглядно відображає перехід неорганічних сполук азоту (рис. 2.1).

В природній воді вміст іонів амонію складає 8,33 mg/l при відсутності нітрит- і нітрат- іонів. В процесі зберігання в присутності кисню і під дією ферментів нітрифікуючих бактерій аміак окиснюється до азотистої

кислоти, в воді визначаються нітрит-іони, вміст їх зростає впродовж 3—5 місяців зберігання від 0,37 до 2,713 мг/л, тобто на п'ятому місяці зберігання вода не відповідала нормативам за вмістом нітрит-іонів. Нітрит-іон є нестійким і доволі швидко переходить в найбільш стабільний іон азотної кислоти — нітрат-іон. Вміст нітрат-іонів в МВ після шести місяців зберігання складав 11,25 мг/л при відсутності нітрит-іонів і іонів амонію. Швидкість цього процесу залежить від температури води, її сольового складу, присутності відповідних мікроорганізмів та інших факторів.

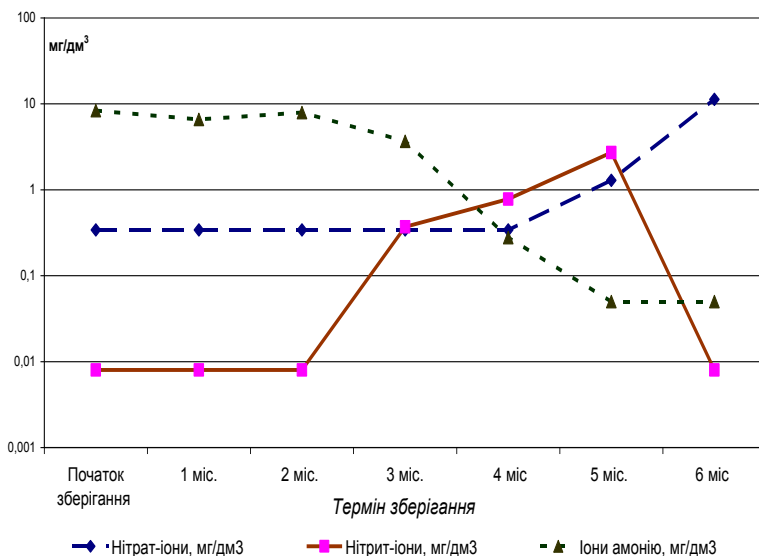


Рис. 2.1 — Динаміка змін санітарно-хімічних показників МВ свр. № 1393-Д в процесі зберігання

Паралельно іде процес зміни мікрофлори води. Ця взаємозалежність є підставою для використання азотвмісних речовин як показників можливого забруднення води патогенними мікроорганізмами.

Макрокомпонентний склад МВ стабільний впродовж всього терміну зберігання. Вміст валового органічного вуглецю протягом зберігання зменшується від 12,80 до 5,50 mg/l, що пов'язано як з процесами окиснення органічних речовин, так і з процесами їх деструкції за участі аутохтонної мікрофлори води.

### 2.3.3 Мікробіологічні дослідження

Як показали результати досліджень, у МВ свр. № 1393-Д після відбору кількість сапрофітів дорівнювала 0, через 3 доби — 2 CFU/ml, потім кількість їх значно зросла до 1-ого місяця зберігання в позагеологічних умовах.

У природній воді було знайдено метанутворювальні, маслянокислі, жиророзщеплюючі, сульфатвідновлювальні (*D. desulfuricans*), тіонові (*T. thioparus*) бактерії. Після місячного знаходження у позагеологічних умовах було зареєстровано у значній кількості амоніфікувальні аеробні бактерії, серед яких виявлено флуоресціюючі псевдомонади, здатні продукувати сірководень. Їх кількість залишалася значною впродовж спостережень. Це стосується також амоніфікувальних анаеробних бактерій, інтенсивність розвитку яких оцінено досить у 4—5 балів.

За впливом на тест-культуру *E. coli* воду спочатку оцінено як помірно бактерицидну, наприкінці зберігання— як суттєво бактерицидну.

## **2.4 Результати дослідження мінеральної води кремнієвої слабкомінералізованої хлоридно-гідрокарбонатної натрієвої**

### 2.4.1 Гідрогеологічні, геохімічні умови формування хімічного складу води

Ділянка водозабору МВ розташована на північно-західній околиці с. Знаменівка Новомосковського району Дніпропетровської області. Географічні координати свр. № 2 — N 48° 39'38"; O 35° 28' 42" .

У 2002 р. по свр. № 2 було затверджено запаси МВ у кількості 120 м<sup>3</sup>/добу за категорією В (протокол ДКЗ України від 23.10.2002 № 697).

Експлуатаційні запаси по свр. № 4 Північної ділянки Знаменівського родовища затверджено у 2008 р. у кількості 220 м<sup>3</sup>/добу за категорією В (протокол ДКЗ України від 4.06.2008 р. № 1521).

За результатами контрольних визначень гідрогеологічних параметрів експлуатаційних свердловин водовідбір з них не перевищував кількості затверджених запасів.

Можливі джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту (накопичувачі промислових стоків, шламосховища, сховища отрутохімікатів) на ділянці водозабору відсутні. Навколо свердловин обладнано зону санітарної охорони суворого режиму.

Експлуатаційні свердловини мають надкаптажні споруди, обладнані відповідною апаратурою, що дозволяє вести режимні спостереження за гідродинамічними параметрами підземних вод та їх якістю.

Враховуючи незначну глибину залягання продуктивного водоносного горизонту, відсутність в покрівлі витриманої водотривкої товщі порід, обов'язковим є дотримання режиму охорони родовища у межах санітарних зон першого та другого поясу.

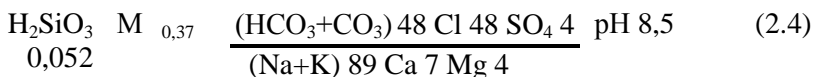
#### 2.4.2 Фізико-хімічні дослідження

Органолептичні показники: МВ без запаху, прозора, безбарвна, прісна. Для води характерна лужна

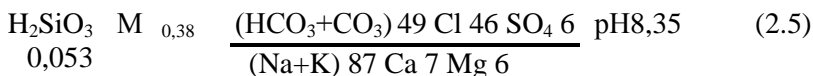


реакція, значення рН МВ в природних умовах 8,5 од. рН, в позагеологічних умовах — 8,35 од. рН.

За результатами досліджень МВ — кремнієва слабкомінералізована хлоридно-гідрокарбонатна натрієва з загальною мінералізацією 0,37 — 0,38 g/l. Формула хімічного складу МВ в природних умовах (2.4):



Формула хімічного складу МВ в позагеологічних умовах (2.5):



Санітарно-хімічні показники (нітрат-, нітрит-іони, іони амонію) та компоненти і сполуки, що регламентуються ДСТУ 878-93 [2], визначено у концентраціях, нижчих за гранично допустимі. Вміст такої біологічно активної сполуки як метакремнієва кислота складає від 52,22 (у природних умовах) до 52,76 mg/l (у позагеологічних умовах).

Проведено ідентифікацію і визначення карбонових (жирних) кислот, в воді присутні такі кислоти як:

- мірістинова —  $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$ ,
- пальмітінова —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ,
- стеаринова —  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ,
- олеїнова —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ,
- ліноленова —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- ліолева —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
- арахідонова —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
- 11-ейкозенова —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
- бегенова —  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$

— лігноцерина —  $C_{24}H_{48}O_2 = C_{23}H_{47}.CO_2H$ .

Результати досліджень фізико-хімічних характеристик МВ, відібраної у природних умовах та у позагеологічних умовах, в процесі зберігання підтверджують стабільність органолептичних показників, макрокомпонентного складу, вмісту біологічно активної сполуки — метакремнієвої кислоти, значень рН і Eh.

#### 2.4.3 Мікробіологічні дослідження

Аналіз отриманих результатів показав, що МВ свр. № 2 с. Знаменівка містила при посіві біля джерела підвищену кількість сапрофітних бактерій, тобто —  $1,5 \cdot 10^2$  CFU/ml, на відміну від вимог Директиви [12], яка вимагає 20 CFU/ml. Через 6 діб ЗМЧ вже складало  $> 10^4$  CFU/ml. Через місяць у пробі природної МВ та МВ у позагеологічних умовах зберігання кількість вже була значно знижена, була схожа з пробою МВ джерела № 1 с. Хижинці. У МВ свр. № 1393-Д, навпаки, до 1 місяця спостерігали зливний ріст сапрофітів. Кількість олігокарботрофних бактерій збільшувалася поступово і досягла  $10^3$  CFU/ml до 2-го місяця (проба МВ природної), у МВ у позагеологічних умовах вони були на порядок менше. Мікроорганізми, які засвоюють органічний азот, змінювали свою чисельність у межах, подібних до сапрофітів в обох видах МВ.

У процесі спостережень реєстрували домінування найбільш стійких до екологічних змін мікроорганізмів: маслянокислих, амоніфікувальних аеробів та анаеробів. Крім цих еколого-фізіологічних груп у природній воді знайдено жиророзщеплюючі, тіонові та метанутворювальні бактерії.

З МВ висіяно діатомові водорості.

Як показали результати досліджень динаміки аутохтонної мікробіоти МВ, яка знаходилась у позагеологічних умовах у PET-пляшках, мікробіота даної

МВ є складним угрупованням різноманітних мікроорганізмів. Деякі з них чітко реагують на термін зберігання, знижуючи свою чисельність, а інші зберігають своє досить значне кількісне представництво і високу метаболічну активність (маслянокислі, амоніфікувальні, гнилісні) як продуценти біологічно активних речовин. Як і у природній воді (скло) до 4-го місяця виявлялись сульфатвідновлювальні та тіонові бактерії, але кількісно вони перевищували чисельність у природній воді.

Таким чином, є підстава констатувати, що при обох способах зберігання МВ маслянокислі, амоніфікувальні та гнилісні бактерії активно розмножуються та зберігають свою значну чисельність. За впливом на тест-культуру кишкової палички МВ оцінено як суттєво бактерицидну незалежно від умов зберігання.

## **2.5 Результати дослідження мінеральної борної гідрокарбонатної натрієвої води**

2.5.1 Гідрогеологічні та геохімічні умови формування борних вуглекислих гідрокарбонатних натрієвих мінеральних вод (Плосківське родовище)

В адміністративному відношенні Плосківське родовище вуглекислих МВ розташоване на території та околицях с. Плоске Свалявського району Закарпатської області.

Районний центр (м. Свалява) знаходиться на відстані 16 km на південний схід від с. Плоске.

Географічні координати Плосківського родовища вуглекислих МВ, площа якого складає 20 га, наступні: N 48°38'00" — 48°41'00"; E 22°53'00" — 22°55'30"

У межах родовища експлуатуються для промислового фасування мінеральних лікувально-столових

вод свердловини: № 59-П, № 47-П (Плосківська») та свердловина № 33-П («Поляна Плосківська»).

Географічні координати водозабірної свердловини № 59-П: N 48°39'53", E 22°54'42"; свердловини № 47-П: N 48°38'55", E 22°54'32"; № 33-П: N 48° 40,185', E 022° 33,924'.

Село Плоске розташовано в гірській місцевості, біля південних схилів Полонинських гір Українських Карпат, витягнуте в плані вздовж долини р. Великої Пінії з півночі на південь.

На північній околиці с. Плоске знаходиться ТОВ «Плосківський завод мінеральних вод».

Плосківське родовище МВ є одним з групи родовищ вуглекислих гідрокарбонатних натрієвих вод, які розвинені в басейні річок Пінії та її витоків — Великої та Малої Пінії.

Плосківське родовище займає крайню західну позицію в групі цих родовищ, об'єднаних під назвою «Полянської».

Свр. № 47-П розташована в 140 м на південний захід від цеху фасування Плосківського заводу, в 60 м нижче моста через р. Велика Пінія. Свердловину пробурено глибиною 120,3 м у 1982 р. Статичний рівень підземних вод встановлюється на глибині + 0,75 м. Дебіт свердловини становить 43,2 м<sup>3</sup>/добу при зниженні рівня на 4,5 м. Запаси підземних вод по свр. № 47-П затверджено ДКЗ СРСР протоколом від 22 березня 1984 р. № 9696 по категорії А у кількості 43 м<sup>3</sup>/добу.

Свр. № 59-П розташована в 360 м на північний схід від території заводу фасування. Свердловину пробурено глибиною 80,0 м у 1958 р. Статичний рівень підземних вод встановлюється на глибині + 2,5 м. Дебіт свердловини становить 50,0 м<sup>3</sup>/добу при зниженні рівня на 12,5 м. Запаси підземних вод по свр. № 59-П затверджено ДКЗ

СРСР протоколом від 22 березня 1984 р. № 9696 по категорії В у кількості 35 м<sup>3</sup>/добу.

Термін оцінки запасів в Протоколі від 22.03.84 № 9696 визначено до 30 років, тобто до 2014 р.

Свр. № 33-П розташована на північно-східній околиці с. Плоске, на правому березі струмка Мінеральний, у 150 м на південний схід від заводу фасування. Абсолютна відмітка витоку свердловини становить 321,6 м. Свердловина виводить на поверхню МВ з теригенних відкладів бачавської світи верхньої крейди, які представлено пісковиками з прошарками гравеліту в інтервалі глибин 60—100 м та ритмічним чергуванням флішових пакетів, складених гравелітами, пісковиками, аргілітами, алевролітами (100—150 м). Згідно з геофізичними дослідженнями в інтервалі глибин 60—110 м виділяються основні зони інтенсивної тріщинуватості та водопритоку.

Таким чином, дослідження [254, 255] проводились за наступними гідрогеологічними параметрами свердловин Плосківського родовища (табл. 2.2).

Водозабірні свердловини № 59-П та № 33-П розташовано вище по долині від заводу фасування та забудови села Плоске.

Гірська долина струмка Мінерального екологічно безпечна. Дно долини досить вузьке (100—150 м), поросле травою, чагарником; схили долини круті, порослі лісом. Вище водозабору свр. № 59-П по долині жодної забудови немає і не планується. Землі вище свердловини є землями Свалявського лісгоспу.

Природне середовище в зоні впливу водозабору свр. № 59-П та № 33-П є екологічно безпечне і жодного впливу на водозбір від поверхневих природних та техногенних процесів не передбачається.

Таблиця 2.2 — Геолого-гідрологічні параметри свердловин Плосківського родовища мінеральних вод

№№ свр.	Глибина свр., m	Геологічний індекс	Водовмісні породи	Інтервал залягання, m	Статичний рівень, m	Зниження, m	Дебіт, м <sup>3</sup> /добу
47-П	120,3	K <sub>2</sub> bc	пісковики і аргіліти	5,0—120,3	+ 0,75	4,5	43,2
59-П	80,0	K <sub>2</sub> bc	пісковики і аргіліти	6,0—73,0	+ 2,5	12,5	50,0
33-П	150,0	K <sub>2</sub> bc	пісковики і аргіліти	60,0—110,0	+15,0	14,7	10,0

Дещо складніша ситуація на водозаборі свр. № 47-П. Свердловину розташовано в селі, в приватній садибі, в площі сінокосу, на першій надзаплавній терасі, в 3-х метрах від її обриву в річку (висотою 2 м). Зона санітарної охорони дещо менша від нормативної, що компенсується її розташуванням в площі сінокосу, приблизно в 20—25 м від городу.

Таким чином, у районі Плосківського родовища джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту (накопичувачі промислових стоків, сховища отрутохімікатів, кладовища тощо) на ділянці водозабору родовища відсутні. Санітарний стан водозабору задовільний.

Свердловини облаштовано відповідними надкаптажними спорудами і мають зони санітарної охорони суворого режиму.

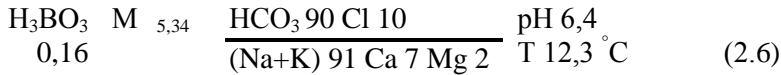
#### 2.5.2 Фізико-хімічні дослідження

За результатами фізико-хімічних досліджень МВ свр. № 59-П с. Плоске Закарпатської області органолептичні показники такі: без запаху, прозора, безбарвна, смак лужний. Температура води 12,3 °С. МВ містить природний діоксид вуглецю у кількості 1232,0 mg/l, вміст сірководню — 0,68 mg/l. Природний діоксид вуглецю обумовлює слабкокисло реакцію води, значення рН МВ в природних умовах — 6,4 од. рН, окиснювально-відновлювальний потенціал  $E_h$  — + 425 mV; в позагеологічних умовах при штучному насиченні МВ діоксидом вуглецю (масова частка діоксиду вуглецю — 0,60 мас. %) значення рН становить 5,05 од. рН, окиснювально-відновлювальний потенціал  $E_h$  — + 450 mV. Вміст двовалентного заліза складає 1,2 mg/l (визначення проводилось безпосередньо на водопункті).

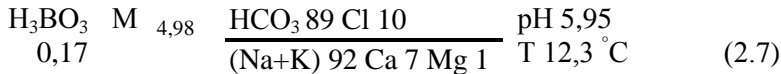
Досліджена МВ — борна середньої мінералізації гідрокарбонатна натрієва. Загальна мінералізація води в

природних умовах 5,34 g/l, в позагеологічних умовах — 4,98 g/l.

Формула хімічного складу МВ в природних умовах (2.6):



Формула хімічного складу МВ в позагеологічних умовах (2.7):



Уміст біологічно активної сполуки — ортоборної кислоти — складає 161,6 mg/l (у природних умовах) та 173,8 mg/l (у позагеологічних умовах), що відповідає існуючим критеріям до борних МВ (вміст ортоборної кислоти не менше 35 mg/l [1]). Бор — необхідний мікроелемент, що володіє кумулятивною властивістю, відноситься до умовно-есенціальних елементів, відіграє значиму роль в обміні вуглеводів та жирів, ряду вітамінів та гормонів, впливає на активність деяких ферментів. Вплив бору на організм при використанні МВ є позитивним при перебігу таких хвороб, як хронічний гастрит із збереженою чи підвищеною секреторною функцією шлунку; дізбактеріоз кишечника (різноманітної етіології); рефлюкс-гастрит з підвищеною секреторною функцією; діскинезія товстого кишечника з недостатнім випорожненням; діскинезія товстого кишечника з прискорюваним випорожненням; інсулінзалежний діабет легкого ступеню важкості тощо [1].

Санітарно-хімічні показники (вміст нітрат-, нітрит-іонів) та компоненти і сполуки, що регламентуються



ДСТУ 878-93 [2], визначено у концентраціях, нижчих за гранично допустимі. У воді присутні іони амонію в кількості 4,26 mg/l в природній МВ та 3,20 mg/l в МВ у позагеологічних умовах. В МВ амоній природного походження утворюється при розчиненні в воді аміаку внаслідок біохімічного розкладу азотвмісних органічних сполук і не є ознакою антропогенного забруднення.

Компоненти та сполуки, що нормуються, містяться в досліджуваних водах в концентраціях, що не перевищують ГДК для мінеральних лікувально-столових вод.

Аналіз результатів досліджень фізико-хімічних характеристик МВ, яку відібрано у природних та позагеологічних умовах, в процесі зберігання показує тенденцію зростання рН в процесі зберігання від 6,40 до 6,65 од. рН у воді, яку відібрано в природних умовах, і від 5,05 до 6,45 од. рН в воді в позагеологічних умовах, що пов'язано зі зменшенням вмісту діоксиду вуглецю в процесі зберігання. Масова частка діоксиду вуглецю в воді в позагеологічних умовах зменшується від 0,68 на початку зберігання до 0,48 мас. % після 6 місяців зберігання. На величину окиснювально-відновлювального потенціалу впливають співвідношення між окисненими та відновленими формами сполук, присутніх у МВ, зокрема наявність у природній воді сірководню, амонію та продуктів життєдіяльності мікробіоти води. Всі досліджені зразки мають додатний потенціал, що зростає в процесі зберігання від + 425 до + 530 mV в воді, яку відібрано в природних умовах, і від + 450 до + 500 mV в воді в позагеологічних умовах.

Стабільним залишається в процесі зберігання вміст гідрокарбонат-іонів, що свідчить про незмінність макрокомпонентного складу води протягом зберігання як в природних так і в позагеологічних умовах. Вміст

біологічно активного компоненту — ортоборної кислоти — в процесі зберігання визначено в діапазоні 141,73—161,16 mg/l в воді в природних умовах, та 131,82—173,80 mg/l в позагеологічних умовах.

Вміст іонів амонію протягом зберігання зазнає коливань в межах 3,75—4,73 mg/l в МВ в природних умовах, в межах 3,20—4,09 mg/l для МВ в позагеологічних умовах при відсутності нітрит- і нітрат-іонів, що може бути обумовлено процесами життєдіяльності мікробіоти води (рис. 2.2).

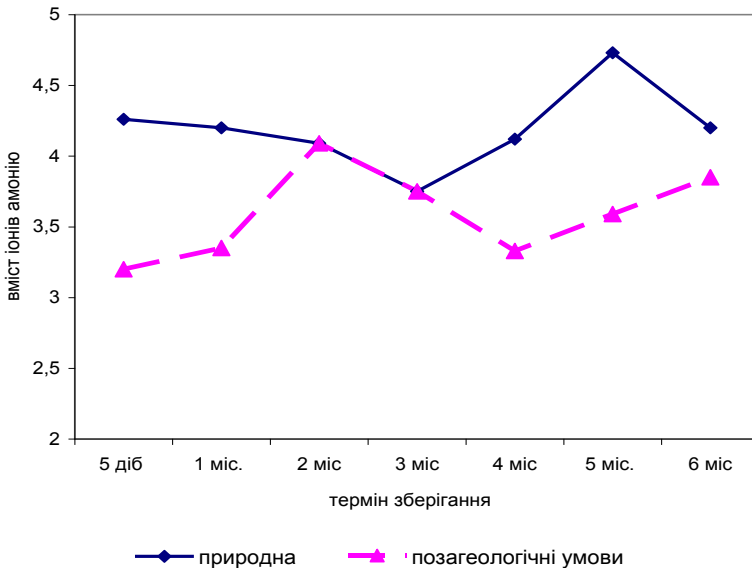


Рис. 2.2 — Динаміка змін вмісту іонів амонію (mg/l) у МВ свр. № 59-П с. Плоске Закарпатської обл.

За вмістом нормованих компонентів і сполук МВ свр. № 59-П с. Плоске Закарпатської області у природних та позагеологічних умовах протягом шести місяців зберігання відповідає вимогам ДСТУ 878-93 [2].

### 2.5.3 Мікробіологічні дослідження

На рис. 2.3—2.6 представлено результати спостережень за висіюваністю мікроорганізмів з МВ свр. № 59-П у природних та позагеологічних умовах, проби якої зберігалися протягом шести місяців (у склі та PET).

При посіві води на місці розташування водопункту сапрофітні бактерії (рис. 2.3) та мікроорганізми, які засвоюють органічний азот (рис. 2.4), були представлені незначною кількістю CFU/ml. Олігокарботрофні бактерії (рис. 2.5) кількісно переважали сапрофітні бактерії, що характерно для чистих незабруднених вод.

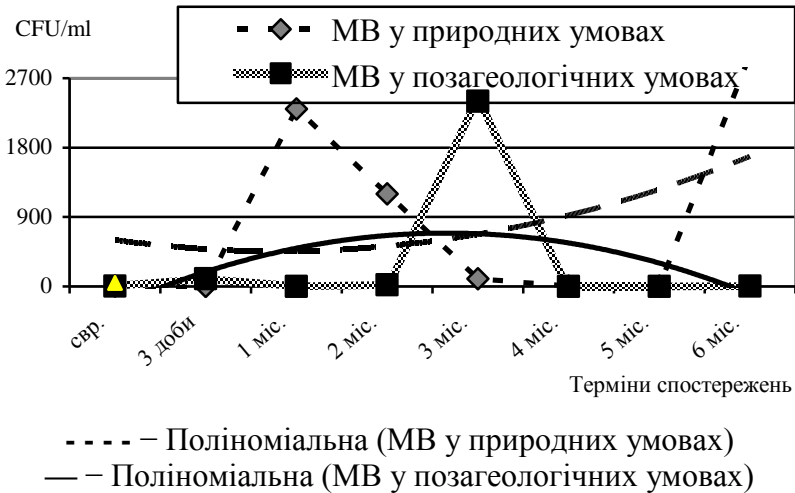


Рис. 2.3 — Порівняння розвитку сапрофітних мікроорганізмів в МВ свр. № 59-П у природних та позагеологічних умовах

У пробах МВ у природних та позагеологічних умовах після двох місяців знайдено гетеротрофні бактерії — продуценти амінокислот (рис. 2.6). До кінця спостережень ці бактерії зберігалися лише у пробі МВ у природних умовах.

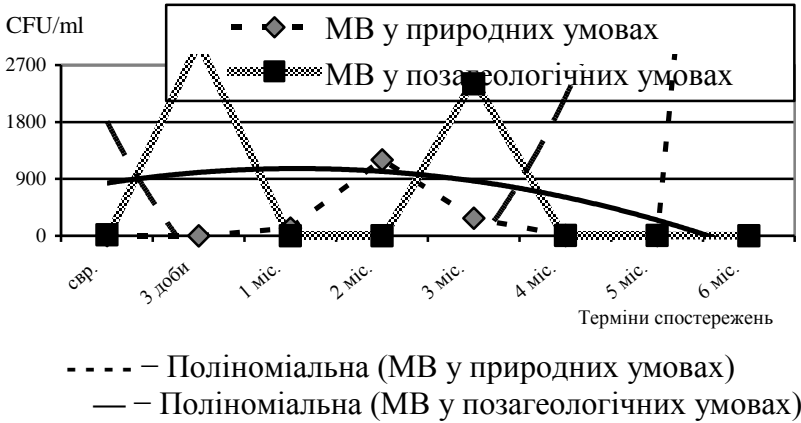


Рис. 2.4 — Порівняння розвитку мікроорганізмів, які засвоюють органічний азот в MB свр. № 59- П у природних та позагеологічних умовах

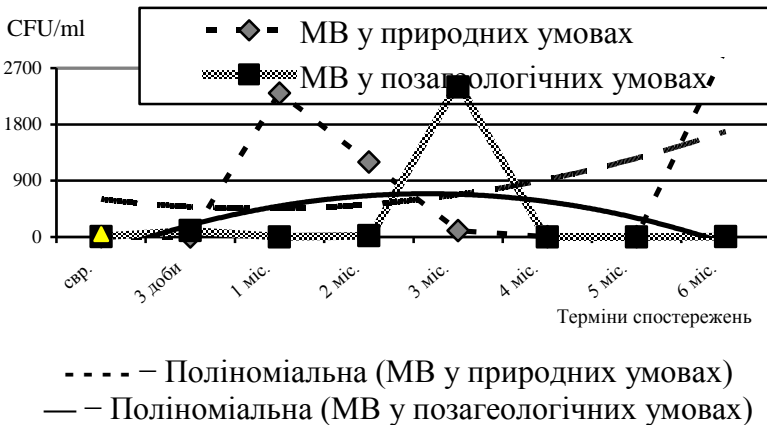


Рис. 2.5 — Порівняння розвитку олігокарботрофних бактерій в MB свр. № 59-П у природних та позагеологічних умовах

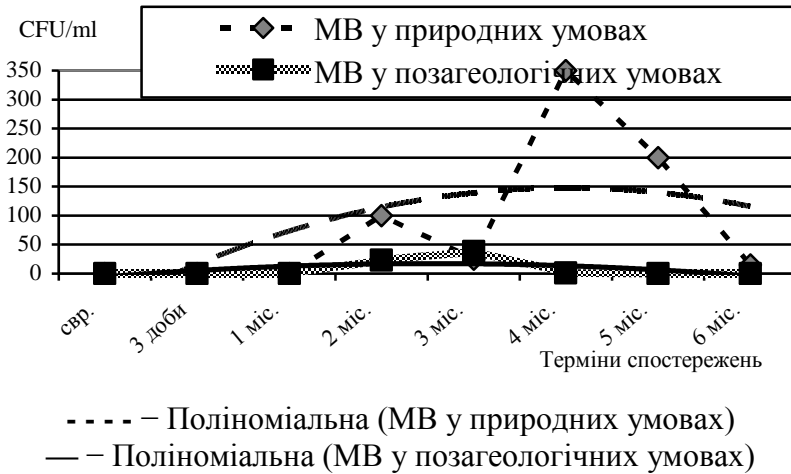


Рис. 2.6 — Порівняння розвитку гетеротрофних бактерій — продуцентів амінокислот — в МВ свр. № 59-П у природних та позагеологічних умовах

В обох пробах присутні залізоокиснювальні гетеротрофні бактерії, які у пробі МВ у позагеологічних умовах висіювались лише до першого місяця спостережень.

У пробі МВ у природних умовах знайдено марганецьокиснювальні бактерії.

Маслянокислі бактерії склали значну кількість КУО в обох пробах. До трьох місяців зберігання МВ ці бактерії висіювались в рівній кількості, але до четвертого місяця у МВ в позагеологічних умовах спостерігали значне зниження КУО. По закінченні спостережень ця група в обох пробах досягала  $10^8$  CFU/ml.

У жиророзщеплюючих бактерій динаміка розвитку була більш виявленою у пробі МВ у природних умовах. Наприкінці спостережень у МВ в природних умовах ця

група мала чисельність більше ніж  $5,9 \cdot 10^2$  CFU/ml, тоді як у пробі МВ у позагеологічних умовах — 9,0 CFU/ml.

Сульфатвідновлювальні бактерії (*D. desulfuricans*) у пробі МВ у природних умовах зафіксовано лише на третьому місяці, у пробі МВ у позагеологічних умовах відразу після насичення діоксидом вуглецю, як і тіонові бактерії (*T. thioparus*). У МВ у природних умовах останні бактерії до кінця зберігання досягали  $10^2$  CFU/ml.

Амоніфікувальні аеробні бактерії мали значну кількість у МВ у природних умовах спочатку і до кінця зберігання. Флюоресціювання поживного середовища було свідомством наявності серед цих бактерій флюоресціюючих псевдомонад. Ці бактерії продукували аміак та сірководень. У МВ у позагеологічних умовах кількість цих бактерій коливалася в залежності від строку спостережень і наприкінці була значно меншою, ніж у пробі МВ у природних умовах. Серед цих бактерій реєстрували також продуцентів аміаку та сірководню. Флюоресціюючі бактерії знайдено і в МВ у позагеологічних умовах.

У пробах МВ знайдено гнилісні бактерії, але лише у пробі МВ у позагеологічних умовах вони були здатні продукувати сірководень. Серед цієї групи знайдено також флюоресціюючі бактерії.

Денітрифікувальні бактерії з МВ у природних умовах почали висіюватись через три місяці і до кінця зберігання, тоді як у МВ у позагеологічних умовах вони реєструвались лише спочатку.

Метанутворювальні бактерії у пробах МВ у природних та позагеологічних умовах спочатку були представлені однаковою кількістю —  $10^1$  CFU/ml. До третього місяця в МВ у природних умовах вони досягали  $10^5$  CFU/ml, а у МВ у позагеологічних умовах були на попередньому рівні та більш не реєструвалися. До кінця

зберігання ця група в МВ у природних умовах досягала  $10^2$  CFU/ml.

Окрім зазначених груп мікроорганізмів МВ досліджувались на присутність фосфатмобілізуючих бактерій, які здатні мобілізувати фосфат з важкорозчинних неорганічних сполук, а також мінералізувати органічні сполуки фосфору [256—259]. Таким чином, фосфатмобілізуючі бактерії перетворюють важкорозчинні неорганічні і органічні сполуки фосфору в більш доступну для споживання організмами форму — у вигляді ортофосфату.

Різні види бактерій здатні розчиняти важкорозчинні неорганічні сполуки фосфору – ді- та трикальцій фосфат, гідроксиапатит, фосфорит, фосфати алюмінію та заліза. Серед бактерій, що мають фосфатрозчиняючу здатність, мають штами родів *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhizobium*, *Burholderia*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Micrococcus*, *Aerobacter*, *Azospirillum*, *Flavobacterium* і *Erwinia*. Бактерії вивільняють ортофосфат з важкорозчинних неорганічних фосфатів, продукуючи органічні і мінеральні кислоти і хелатор [259].

Мінералізація органічних сполук фосфору досягається шляхом гідролітичного розщеплення, який каталізується ферментами групи фосфатаз. Активні бактерії, які мінералізують органічні сполуки фосфору, включають *Bacillus megaterium*, *B. subtilis*, *B. malabarensis*, *Serratia sp.*, *Proteus spp.*, *Arthrobacter spp.*, *Streptomyces spp* та ін. [259].

Результати досліджень МВ свр. № 59-П щодо присутності бактерій, які мобілізують фосфат із неорганічних сполук, та бактерій, які мінералізують органічні сполуки фосфора, показали, що їх кількість після шести місяців зберігання значно вище в МВ у природних

умовах (зливний ріст), ніж у МВ у позагеологічних умовах ( $2,3 \cdot 10^1$  CFU/ml).

У МВ присутні клітини, ймовірно, класу *Chroococophyceae*, та на поживному середовищі Чу – № 10 зареєстровано розвиток ціанобактерій.

## **2.6 Результати дослідження гідрокарбонатно-хлоридної, хлоридної натрієвої мінеральної води**

### 2.6.1 Гідрогеологічні умови формування гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридних натрієвих мінеральних вод Царичанського родовища

У гідрогеологічному відношенні Царичанське родовище маломінералізованих гідрокарбонатно-хлоридних, хлоридних натрієвих вод приурочено до південно-західного схилу Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну (ДДАБ) [260]. У межах території виділяються 6 водоносних горизонтів та комплексів [261].

Особливості геологічної будови району, його геоморфологічні, гідрологічні і кліматичні умови обумовили гідрохімічну зональність і сприяли формуванню трьох гідрогеодинамічних зон: активного водообміну, уповільненого водообміну та дуже уповільненого водообміну [262].

Ділянку водозабору підземних вод свр. № 1-е та № 2-е розташовано на правому березі р. Орель, на північно-західній околиці смт. Царичанка Дніпропетровської області, на території ЗАТ «Царичанський завод мінеральної води».

Географічні координати свердловин: свр. № 1-е —  $N48^{\circ} 57' 31''$ ,  $E 34^{\circ} 27' 09''$ ; свр. № 2-е —  $N 48^{\circ} 57' 31''$ ,  $E 34^{\circ} 27' 10''$ .

В геоструктурному відношенні ділянку водозабору розміщено в межах ДДЗ, в межах якої широко



розповсюджені осадочні утворення зі значними ресурсами підземних вод, що можуть використовуватися без будь-якої додаткової обробки як мінеральні питні.

Води такої якості на ділянці Царичанського родовища розкрито свердловинами № 1-е і № 2-е у відкладах буцацького ярусу палеогену (2бґ). Геолого-гідрологічні параметри представлено у табл. 2.3.

Щодо МВ ділянки Царичанського родовища по свр. № 1-е затверджено запаси у кількості 190 м<sup>3</sup>/добу за кат. В (протокол УТКЗ від 05.12.85 № 4510).

За хімічним складом води гідрокарбонатно - хлоридні, хлоридні натрієві з мінералізацією 1,5-2,0 г/л.

Геологічні умови ділянки водозабору природно захищають підземні води у відкладах буцацького ярусу палеогену від поверхневого забруднення. Можливість перетоку в продуктивний водоносний горизонт некондиційних підземних вод, які залягають вище, виключається системою обсадних труб з цементацією до гирла свердловин. Водоносний горизонт захищено від техногенного впливу шаром водотривких порід (мергелів), який має регіональне поширення.

У межах ділянки родовища існуючих або потенціальних джерел поверхневого забруднення не встановлено. Захист водоносного горизонту від виснаження в період експлуатації свердловин забезпечується дотриманням оптимального режиму експлуатації свердловин, раціональним використанням підземних вод.

Навколо свердловин влаштовано зону санітарної охорони суворого режиму. Відповідні гірничо-санітарні умови розташування ділянки водозабору сприяють задовільним якісним характеристикам води, що підтверджується показниками санітарно-бактеріологічного стану та радіологічним паспортом.

Таблиця 2.3 — Геолого-гідрогеологічні параметри свр. № 1-е і № 2-е ділянки Царичанського родовища Дніпропетровської області

№№ свр.	Глибина, м	Геологічний індекс	Водовмісні породи	Інтервал залягання м	Статичний рівень, м	Дебіт, м <sup>3</sup> /добу	Зниження, м
1-е	116,0	р <sub>2</sub> bč	піски	98,8-116,0	28,5	300,0	6,0
2-е	116,0	р <sub>2</sub> bč	піски	98,8-116,0	21,9	532,8	11,3

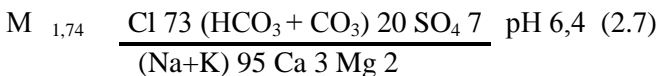
Таким чином, підземні води гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридні натрієві мінеральні води буцацького водоносного горизонту на площах Царичанського родовища у природних умовах мають інфільтраційний генезис, а їх хімічний склад формувався внаслідок метаморфізації багатоконпонентних вод при сприятливому певному сполученні геологічних, геохімічних і гідродинамічних умов. Ці ж умови сприяли формуванню значних ресурсів вод задовільної якості, захищених від забруднення.

#### 2.6.2 Фізико-хімічні дослідження

МВ свр. № 2-е смт. Царичанка Дніпропетровської області за органолептичними показниками без запаху, прозора, безбарвна, смак слабкосолонуватий. Температура води 13,0 °С, тобто відноситься до категорії холодних. Газонасиченість води невелика, в окремих пробах визначався сірководень до 0,3 mg/l. Для води характерна слабколужна реакція, значення рН МВ в природних умовах 7,5 од. рН, окиснювально-відновлювальний потенціал Eh — + 415 mV; в позагеологічних умовах при штучному насиченні МВ діоксидом вуглецю (масова частка діоксиду вуглецю — 0,68 мас. %) значення рН становить 5,0 од. рН, окиснювально-відновлювальний потенціал Eh — + 435 mV.

За співвідношенням основних катіонів і аніонів досліджена мінеральна вода — маломінералізована гідрокарбонатно-хлоридна (хлоридна) натрієва. Загальна мінералізація води в природних умовах — 1,74 g/l, в позагеологічних умовах — 1,75 g/l.

Формула хімічного складу МВ в природних умовах (2.7):



Формула хімічного складу МВ в позагеологічних умовах (2.8):

$$M_{1,75} \frac{Cl\ 73\ (HCO_3 + CO_3)\ 20\ SO_4\ 7\ pH\ 5,0\ (2.8)}{(Na+K)\ 95\ Ca\ 3\ Mg\ 2}$$

Специфічних біологічно активних компонентів та сполук у бальнеологічних концентраціях води не містять. Санітарно-хімічні показники (вміст нітрат-, нітрит-іонів) та компоненти і сполуки, що регламентуються ДСТУ 878-93 [2], визначено у концентраціях, нижчих за гранично допустимі. У воді присутні іони амонію в невеликій кількості — 0,63 mg/l в природній МВ, 0,52 mg/l в МВ у позагеологічних умовах.

Нормовані компоненти та сполуки містяться в МВ, що досліджуються, в концентраціях, що не перевищують ГДК для мінеральних лікувально-столових вод.

За результатами досліджень фізико-хімічних характеристик МВ свр. № 2-е смт. Царичанка Дніпропетровської області, які відібрано у природних умовах та у позагеологічних умовах, в процесі зберігання протягом шести місяців встановлено наступне.

Відзначається зростання рН в процесі зберігання від 7,50 до 8,10 од. рН в воді, яку відібрано в природних умовах, і від 5,00 до 5,60 од. рН в воді в позагеологічних умовах, що пов'язано із зменшенням вмісту діоксиду вуглецю в процесі зберігання.

Масова частка діоксиду вуглецю в воді в позагеологічних умовах зменшується від 0,40 на початку зберігання до 0,37 мас. % після 6-и місяців зберігання. Окиснювально-відновлювальний потенціал має додатні значення, що зростають в процесі зберігання від + 415 до

+ 445 mV у воді, яку відібрано в природних умовах, і від + 415 до + 435 mV у воді в позагеологічних умовах.

Хімічний склад води стабільний, вміст гідрокарбонат-іонів в процесі зберігання не змінюється. Вміст хлорид-іонів протягом зберігання дещо зменшується: від 710,0 до 603,5 mg/l у воді в природних умовах та від 710,0 до 639,1 mg/l у позагеологічних умовах, проте залишається в межах, обумовлених ДСТУ 878-93 — 550—800 mg/l. Загальна мінералізація при незначному зниженні в процесі зберігання (від 1,74 до 1,54 g/l у воді в природних умовах та від 1,75 до 1,61 g/l у позагеологічних умовах) відповідає вимогам ДСТУ 878-93 — 1,5—2,0 g/l, тип води не змінюється, вода як в природних, так і в позагеологічних умовах, є мало мінералізованою гідрокарбонатно-хлоридною натрієвою.

У МВ в позагеологічних умовах санітарно-хімічні показники (нітрат-, нітрит-іони) протягом всього терміну зберігання визначено у концентраціях, нижчих за гранично допустимі; вміст іонів амонію протягом зберігання зазнає незначних коливань в межах 0,48 — 0,59 mg/l.

У МВ в природних умовах динаміка вмісту санітарно-хімічних показників в процесі зберігання наглядно відображає перехід неорганічних сполук азоту (рис. 2.7).

В нативній воді вміст іонів амонію складає 0,63 mg/l при відсутності нітрит- і нітрат-іонів. Протягом чотирьох місяців вміст іонів амонію незначно коливається в межах 0,62—0,66 mg/l. Після чотирьох місяців зберігання під дією ферментів нітрифікуючих бактерій іони амонію окиснюються до нітрат-іонів, які визначено МВ в позагеологічних умовах через п'ять місяців у кількості 2,13 mg/l, через шість місяців — у кількості 2,09 mg/l. Вміст іонів амонію після п'ятого та шостого місяців зберігання нижче межі визначення методу.

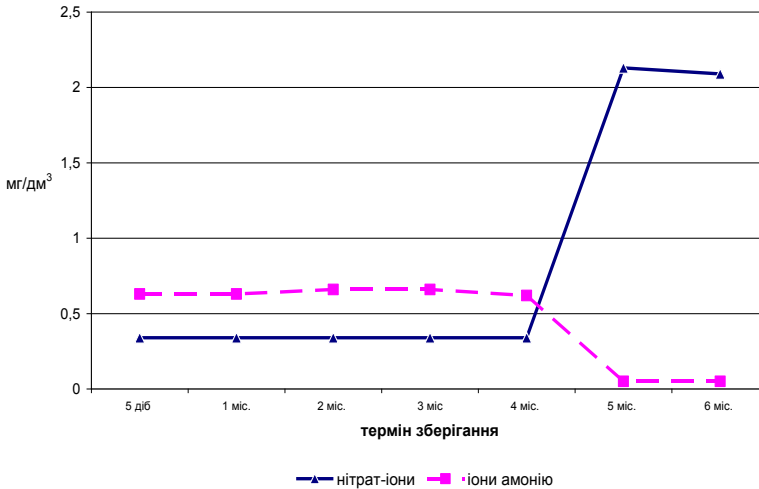
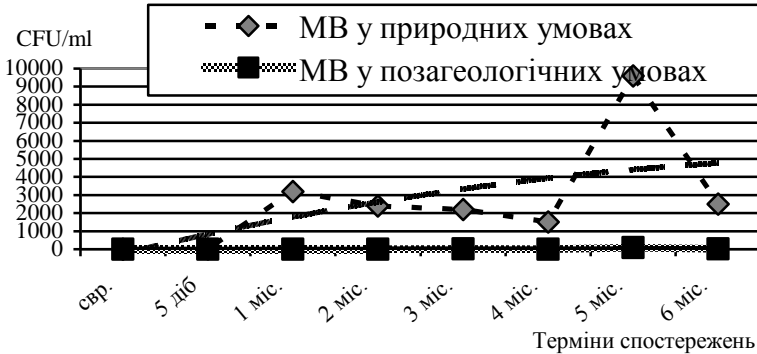


Рис. 2.7 — Динаміка змін санітарно-хімічних показників МВ свр. № 2-е смт. Царичанка Дніпропетровської обл, які відібрано у природних умовах, у процесі зберігання, mg/l

За вмістом компонентів і сполук, що нормуються, мінеральна вода свердловини № 2-е у природних та позагеологічних умовах протягом 6 місяців зберігання відповідає вимогам ДСТУ 878-93 [2].

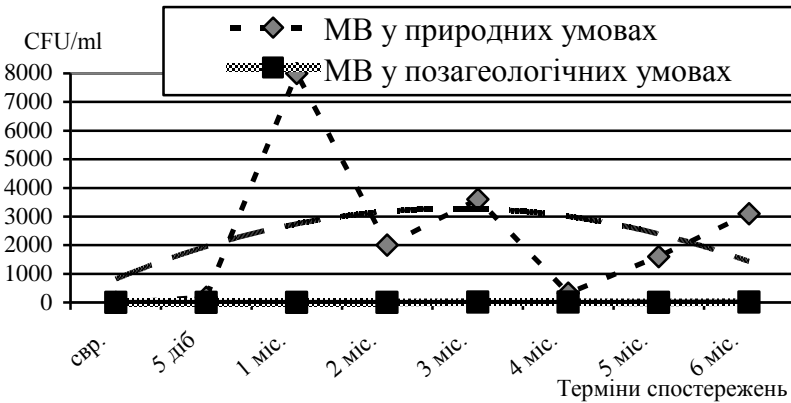
### 2.6.3 Мікробіологічні дослідження

На рис. 2.8—2.11 представлено результати спостережень за висіюваністю мікроорганізмів з МВ свр. № 2 у природних та позагеологічних умовах, проби якої зберігалися протягом шести місяців.



- - - - - Поліноміальна (МВ у природних умовах)  
 — — — — — Поліноміальна (МВ у позагеологічних умовах)

Рис.2.8—Порівняння розвитку сапрофітних мікроорганізмів в МВ свр. № 2 в природних та позагеологічних умовах



- - - - - Поліноміальна (МВ у природних умовах)  
 — — — — — Поліноміальна (МВ у позагеологічних умовах)

Рис.2.9—Порівняння розвитку бактерій, які засвоюють органічний азот в МВ свр. № 2 у природних та позагеологічних умовах

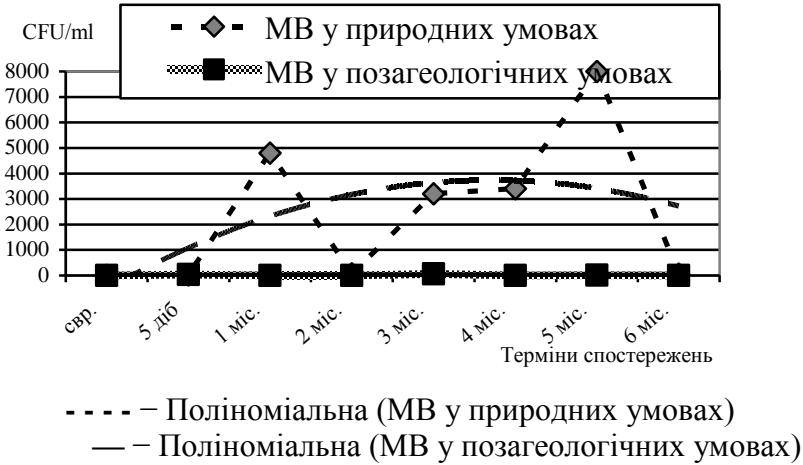


Рис. 2.10—Порівняння розвитку олігокарботрофних бактерій в MB свр. № 2 у природних та позагеологічних умовах

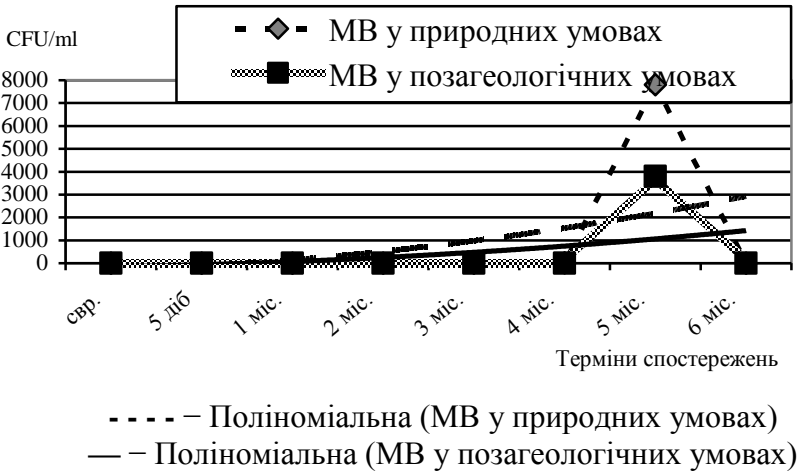


Рис. 2.11 — Порівняння розвитку гетеротрофних бактерій — продуцентів амінокислот — в MB свр. № 2 у природних та позагеологічних умовах



У пробах МВ у природних та позагеологічних умовах спочатку знайдено гетеротрофні бактерії — продуценти амінокислот. Протягом спостережень ці бактерії зазнавали коливання від 2,0 до  $7,8 \cdot 10^3$  CFU/ml у пробі МВ у природних умовах та до  $3,8 \cdot 10^3$  CFU/ml у МВ в позагеологічних умовах на п'ятому місяці. Після шести місяців ці бактерії не висіювались.

Лише у пробі МВ у природних умовах знайдено амілолітичні бактерії — продуценти  $\alpha$ -амілази, які досягали значної кількості до четвертого місяця спостережень. Пізніше вони не висіювались. Ця проба мала також залізо- та марганецьокиснювальні бактерії, кількість яких зростала впродовж зберігання до третього місяця. Потім ці бактерії не фіксувались.

Маслянокислі бактерії склали значну кількість КУО в обох пробах. До шостого місяця зберігання МВ у природних та позагеологічних умовах ці бактерії висіювались в значній кількості, але до кінця в МВ у природних умовах спостерігали значне зниження їх КУО.

У жиророзщеплюючих бактерій більшу кількість було виявлено у пробі МВ у природних умовах.

Висіюваність тіонових бактерій (*T. thioparus*) не була стабільною в обох пробах. У МВ у природних умовах останні бактерії досягали  $10^2$  CFU/ml до третього місяця зберігання, що було у 10 разів більше, ніж у пробі МВ у позагеологічних умовах.

Амоніфікувальні аеробні бактерії зберігали значну кількість у МВ у природних умовах спочатку ( $10^8$  CFU/ml) і до кінця ( $10^5$  CFU/ml). Про наявність серед цих бактерій флуоресціюючих псевдомонад свідчило флуоресціювання поживного середовища. Ці бактерії продукували аміак та сірководень. На відміну від МВ у позагеологічних умовах кількість цих бактерій значно коливалася в залежності від строку спостережень і

наприкінці була значно меншою, ніж у пробі МВ у природних умовах. Серед цих бактерій реєстрували також продуцентів аміаку та сірководню. Флюоресціюючі бактерії знайдено і в МВ у позагеологічних умовах.

У пробах МВ знайдено гнилісні бактерії, які при зберіганні у позагеологічних умовах зазнавали більш різкого кількісного коливання та були здатні продукувати аміак та сірководень. Серед цієї групи було також знайдено флуоресціюючі бактерії.

Денітрифікувальні бактерії, які фіксувалися до кінця спостережень, було висіяно лише з проби МВ у природних умовах.

Метанутворювальні бактерії у пробі МВ у природних умовах спочатку було представлено кількістю у  $10^4$  CFU/ml. До третього місяця зберігання МВ у природних умовах вони склали  $10^3$  CFU/ml, а до шостого —  $10^2$  CFU/ml. У МВ у позагеологічних умовах ця група почала реєструватися лише до третього місяця у кількості  $10^3$  CFU/ml та наприкінці спостережень кількість було знижено до  $10^2$  CFU/ml.

Порівняння висіюваності з проб МВ свр. № 2 через п'ять днів та шість місяців зберігання у природних та позагеологічних умовах (після насичення діоксидом вуглецю) показало наступне. Проба природної МВ, яка зберігалася п'ять днів до посіву на поживні середовища, мала сапрофітні бактерії – продуценти каталази, жиророзщеплюючі, метанутворювальні, маслянокислі, гетеротрофні бактерії – продуценти амінокислот, амілолітичні, тіонові, денітрифікувальні, мікроорганізми які засвоюють органічний азот, амоніфікувальні (аероби), гнилісні (анаероби), залізоокиснювальні бактерії. Додавання до МВ діоксиду вуглецю пригнічувало розвиток сапрофітних та метанутворювальних бактерій. Жиророзщеплюючі, амілолітичні, денітрифікувальні,

залізоокиснювальні бактерії у кінці зберігання з проби не висіювались.

Зберігання природної води протягом шести місяців (скло) сприяло відмиранню гетеротрофних бактерій – продуцентів амінокислот, амілолітичних бактерій. У пробі, яку було оброблено діоксидом вуглецю, після шести місяців збереглися сапрофітні бактерії – продуценти каталази, метанутворювальні, мікроорганізми, які засвоюють органічний азот, амоніфікувальні аероби, гнилісні анаеробні бактерії.

Таким чином, стійкими до зберігання у природній МВ були сапрофітні бактерії – продуценти каталази, жиророзщеплюючі, метанутворювальні, маслянокислі, тіонові, денітрифікувальні, мікроорганізми, які засвоюють органічний азот, амоніфікувальні аероби, гнилісні анаероби, залізоокиснювальні бактерії. У воді, яка зберігалася у PET, стійкими були також сапрофітні бактерії, метанутворювальні, мікроорганізми, які засвоюють органічний азот, амоніфікувальні аероби та гнилісні анаеробні бактерії.

Для кожної групи мікроорганізмів зареєстровано інтенсивність розвитку у балах, яка коливалася протягом спостережень. Найбільш метаболічно активними були бактерії у пробах МВ у природних умовах.

МВ із свердловини по впливу на кишкову паличку було оцінено як слабкобактерицидну, відразу після обробки діоксидом вуглецю як суттєво бактерицидну. Після трьох місяців проба із свердловини досягла суттєвої бактерицидної дії, проба, яку оброблено діоксидом вуглецю, також мала суттєву бактерицидну дію. Після шести місяців зберігання МВ була суттєво бактерицидна.

Результати досліджень МВ свр. № 2 щодо присутності бактерій, які мобілізують фосфат із неорганічних сполук, та бактерій, які мінералізують

органічні сполуки фосфора, показали, що їх кількість після шести місяців зберігання значно вище в МВ у природних умовах (зливний ріст) ніж у МВ в позагеологічних умовах ( $2,7 \cdot 10^1$  та  $3,1 \cdot 10^1$  CFU/ml відповідно)

У МВ свр. № 2 знайдено клітини діатомових водоростей.

## **2.7 Результати дослідження хлоридної натрієвої мінеральної води**

### 2.7.1 Гідрогеологічні умови формування хлоридних натрієвих мінеральних вод Миргородського родовища

Миргородське родовище мінеральних маломінералізованих вод розташовано в межах м. Миргород Полтавської області та його околиць. Площа Миргородського родовища складає  $14 \text{ km}^2$ . На даний час мінеральні маломінералізовані хлоридні натрієві води Миргородського родовища розробляються одинадцятьма експлуатаційними свердловинами глибиною 700-716 м на шести ділянках родовища [263]:

— Курорт «Миргород»: санаторії «Миргород», «Хорол», «Полтава», «Березовий гай» ПрАТ «Укрпрофоздоровниця» — експлуатаційні свердловини №№ 9, 10д, 16;

— Санаторій ім. Гоголя — експлуатаційні свердловини №№ 1, 2;

— МРЦ «Миргород» Міністерства внутрішніх справ України — експлуатаційні свердловини №№ 1-Е, 2-РЕ;

— Санаторій «Слава» Міністерства соціального забезпечення України — експлуатаційна свердловина № 350-В;

— ПАТ «Миргородський завод мінеральних вод»  
фасування мінеральної природної лікувально-столової  
води «Миргородська» — експлуатаційні свердловини:  
№ 3510, 3512;

— ПрАТ «Миргородський завод продтоварів  
«Калинка» — експлуатаційна свердловина № 287-В.

Експлуатаційні запаси маломінералізованих вод  
Миргородського родовища розвідано ДП  
«Укргеокаптажмінвод» у 2000 р. (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 — Експлуатаційні запаси  
маломінералізованих хлоридних натрієвих мінеральних  
вод Миргородського родовища

Ділянка (водозабір)	Свердловини, №	Запаси за категоріями, м <sup>3</sup> /добу			Разом
		А	В	С <sub>1</sub>	
Курорт «Миргород»	9 та 10	134	366	-	500
Санаторій ім. Гоголя	1 р	-	120	-	120
МРЦ МВС «Миргород»	1-Е	-	-	-	-
Санаторій «Слава»	350В	-	-	50	50
ПАТ «Миргородський завод мінеральних вод»	3510	121	3	-	124
	3511	-	376	-	376
ПрАТ «Миргородський завод продтоварів «Калинка»	287В	-	120	-	120
Всього:		255	985	50	1290

В гідрогеологічному плані родовище є частиною Дніпровського артезіанського басейну (ДАБ) і має всі характерні риси, притаманні умовам басейну. Продуктивним водоносним горизонтом на маломінералізовані води є горизонт сеноману — нижньої

крейди, який представлений пісками та пісковиками, та залягає на глибинах 560—705 м [263].

Водоносний горизонт харківської світи розкритий на території Миргорода сьома свердловинами. З них п'ять належать місцевому ПУВХ (водоканал), дві — Миргородському заводу мінеральних вод (МЗМВ) — № 604/1, що розташована безпосередньо на території заводу, і № 604/2 — розташованою на новій водозабірній ділянці в 1 km від заводу на схід [264].

Дебіт свердловин становить від 360 (свр. № 604/1) до 720 м<sup>3</sup>/добу (свр. № 604/2). Живлення водоносного горизонту відбувається за рахунок інфільтрації атмосферних опадів на північно-східному схилі Дніпровсько-Донецької западини. Розвантажується, в основному, шляхом видобування діючими водозаборами.

Водоносний горизонт захищений від зовнішнього техногенного впливу. У районі свердловин джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту відсутні. Оголовки свердловин обладнано для режимних спостережень. Навколо свердловин організовано зони суворої санітарної охорони. З цих свердловин надходить слабкомінералізована гідрокарбонатна натрієво-кальцієва, магнієво-натрієво-кальцієва вода.

Формули хімічного складу вод свр. №№ 604/1, 604/2 наступні (2.9, 2.10):

$$M_{0,55} \quad \frac{HCO_3 \ 85 \ SO_4^{2-} \ 8}{(Na+K) \ 37 \ Ca \ 47 \ Mg \ 19} \quad \begin{array}{l} pH \ 6,7 \\ T \ ^\circ C \ 10 \ (2.9) \end{array}$$

$$M_{0,54} \quad \frac{HCO_3 \ 90 \ SO_4^{2-} \ 6}{(Na+K) \ 20 \ Ca \ 60 \ Mg \ 20} \quad \begin{array}{l} pH \ 6,85 \\ T \ ^\circ C \ 11 \ (2.10) \end{array}$$

За результатами досліджень визначено придатність підземних вод свердловин № 604/1, 604/2 до промислового фасування як мінеральної природної столової під назвою «Миргородська лагідна». Води інших свердловин використовується в господарчо-питних цілях. Її запаси не підраховувалися і зони санітарної охорони не виділялися.

На території МЗМВ пробурено свр. №№ 3578/2-Д та 3578/3, підземні води яких мають добрі органолептичні характеристики — прозорі, безбарвні, без запаху. Для вод характерна слабколужна реакція — рН 7,85—7,90 од. рН. За температурою належать до холодних — 12 °С [265].

За співвідношенням основних катіонів і аніонів води свердловин № 3578/2-Д та 3578/3 характеризуються як слабкої мінералізації гідрокарбонатно-хлоридні натрієві (2.11, 2.12):

$$M_{1,51} \quad \frac{Cl\ 58\ (HCO_3+CO_3)\ 33}{(Na+K)\ 96\ Ca\ 2} \quad \begin{array}{l} pH\ 7,85 \\ T\ 12,0\ ^\circ C\ (2.12) \end{array}$$

На сьогодні підземні води використовуються для водопостачання міста Миргорода в суміші з водами харківського водоносного горизонту або після відповідної водопідготовки (курорт), а також в якості технічної, як сировина для виготовлення питних вод (МЗМВ).

Водоносний горизонт в альб-сеноманських відкладах в межах ДДЗ розвинутий повсюдно, містить прісну воду питної якості.

Загальна потужність горизонту в межах родовища складає 132—146 м, ефективна — 88—109 м.

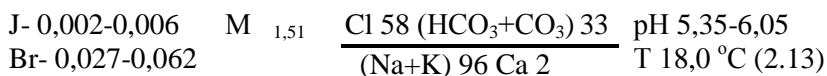
Водоносний горизонт кимеридзького ярусу верхньої юри розвинутий на всій території Миргородського прогину. Вивчений геофізичними методами свердловиною № 1-Миргород на «Курорті». В процесі будівельної відкачки з цієї свердловини було отримано

воду хлоридного натрієвого складу з мінералізацією 4 g/l, що на 0,5 g/l більше, ніж по інших свердловинах родовища. Після короткого періоду експлуатації мінералізація води в цій свердловині наблизилася до значень в інших свердловинах.

Водоносний горизонт у відкладах середньої юри має повсюдне розповсюдження. На території Миргороду водоносний горизонт викрито та апробовано двома свердловинами — № 1012 на території санаторію ім. Гоголя та № 1 – Миргород — на території «Миргородкурорт».

Свердловину № 1012 пробурено глибиною 1184,4 м на території санаторія ім. Гоголя Південної залізниці у м. Миргород Полтавської області. Географічні координати свердловини наступні: N 49°59.294'; E 033°35.923'. Абсолютна відмітка гирла свердловини 92 м над рівнем моря [266, 267]. Дебіт свердловини за паспортними даними становить 132 м<sup>3</sup>/добу. У районі свердловини джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту відсутні.

Згідно до існуючої класифікації МВ свердловини № 1012 може бути охарактеризована як мінеральний бромний, йодо-бромний розсіл хлоридного натрієвого складу слабкокислої реакції [268]: Хімічний склад води відповідає формулі (2.13):



Свердловину № 1-Миргород пробурено глибиною 1500 м, апробовано у 1989 р. Свердловина викрила підземні води у інтервалі глибин 1180—1180 м.

За хімічним складом води аналогічні воді свердловини № 1012 та відповідають формулі 2.14 [269]:



J- 0,005-0,011 M<sub>1,53</sub>  $\frac{\text{Cl } 59 (\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 33}{(\text{Na} + \text{K}) 96 \text{ Ca } 2}$  pH 5,45 (2.14)  
 Br- 0,049-0,062

На території ПАТ «Миргородський завод мінеральних вод», який розташовано на південній околиці м. Миргород, пробурено свердловини № 3510, 3510Д, 3511. Свердловину № 3512 пробурено на окремі ділянці, у 1 km на схід від території заводу.

Свр. № 3510, 3510-Д на сьогодні не використовуються, свр. № 3511 та 3512 використовуються для промислового фасування мінеральної природної лікувально-столової води «Миргородська». Свр. № 3510, 3510Д, 3511 та 3512 пробурено глибиною від 700 до 702 м.

Водоносний горизонт добре захищений від зовнішнього техногенного впливу. Джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту відсутні. Навколо свердловин організовано зону санітарної охорони суворого режиму. Води свр. №№ 3510Д, 3511, 3512 — без запаху, прозорі, безбарвні. Для вод характерна нейтральна слабколужна реакція — 6,8—8,1 од. рН. Температура води на гирлі свердловин змінюється у залежності від водовідбору і коливається від 17,5 до 23 °С [269].

За співвідношенням основних катіонів і аніонів мінеральні води Миргородського родовища є хлоридними натрієвими малої мінералізації. Хімічний склад вод стабільний у часі і відповідає формулам 2.15 — 2.18:

Свердловина № 3510 (2005—2006 рр.)

M<sub>3,24</sub>  $\frac{\text{Cl } 77 \text{ HCO}_3 12}{(\text{Na} + \text{K}) 95 \text{ Ca } 3}$  pH 7,6 (2.15)

Свердловина № 3510Д (2005—2006 рр.)

$$M_{3,23-3,24} \frac{Cl\ 77\ HCO_3\ 13}{(Na+K)\ 95\ Ca\ 3} \quad pH\ 7,1—7,5 \\ T\ ^\circ C\ 17,5\ (2.16)$$

Свердловина № 3511 (2005—2006 pp)

$$M_{3,23-3,24} \frac{Cl\ 77-78\ HCO_3\ 13}{(Na+K)\ 95\ Ca\ 3} \quad pH\ 7,5—7,7 \\ T\ ^\circ C\ 18\ (2.17)$$

Свердловина № 3512 (2005—2009 pp.)

$$M_{2,91-3,32} \frac{Cl\ 77 - 84}{(Na+K)\ 93-97} \quad pH\ 6,8—8,1 \\ T\ ^\circ C\ 18,5—23\ (2.18)$$

Свр. № 287-В розташована на території ЗАТ «Миргородський завод продтоварів «Калинка» на південній околиці м. Миргород.

Води свр. № 287-В використовувалась для промислового фасування мінеральної природної лікувально-столової води «Миргородська № 2». Свр. № 287-В пробурено у 1974 р. глибиною 700 м у межах Миргородського родовища, по якому підраховано та затверджено запаси МВ (Протокол ДКЗ України від 21.09.2000, № 568), які на ділянці ВАТ «Калинка» — свр. № 287-В становили 120 м<sup>3</sup>/добу за категорією В.

Водоносний горизонт добре захищений від зовнішнього техногенного впливу. У районі свердловин джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту відсутні. Навколо свердловини організовано зону санітарної охорони суворого режиму.

Вода свердловини № 287-В — без запаху, прозора, безбарвна. Для води характерна слабколужна реакція — 7,5 од. рН. За температурою належать до слабкотермальних — до 20,0 °С. У воді виявлено незначну кількість діоксиду вуглецю — 33,88 mg/l та сірководню — 1,07 mg/l [270]. За співвідношенням основних катіонів і аніонів мінеральна вода свердловини № 287-В є малої

мінералізації хлоридною натрієвою. Хімічний склад вод стабільний у часі і відповідає формулі 2.19:

$$M_{3,34-3,46} \frac{Cl\ 77-80\ (HCO_3+CO_3)\ 11-12}{(Na+K)\ 92-95\ Ca\ 3-5} \quad pH\ 7,8-7,9 \quad T\ 21,0\ ^\circ C\ (2.19)$$

Санаторій ім. Гоголя, на території якого пробурено свердловини № 1р та 2р, розташований на північній околиці м. Миргорода. Свердловини розкривають водоносний горизонт в утвореннях альб-сеноманських відкладів, які представлено пісками з прошарками пісковиків та глин, сумарною потужністю 35—40 м. У підлозі продуктивного горизонту залягають глини верхньоюрського віку, а покрівлі — водонепроникні мергельно-крейдянні відклади верхньої крейди. Води високонапірні — до 610 м. Щодо свр. № 1р затверджено запаси мінеральних вод у кількості 120 м<sup>3</sup>/добу за категорією В (Протокол ДКЗ України від 21.09.2000, № 568).

Водоносний горизонт добре захищений від зовнішнього техногенного впливу. У районі свердловин джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту відсутні. Навколо свердловин організовано зони суворої санітарної охорони [271].

Води свердловин № 1р та 2р — без запаху, прозорі, безбарвні. Для вод характерна слабколужна реакція — 7,7—8,0 од. рН. Температура води на гирлі свердловин на момент досліджень становила 12—14 °С.

Хімічний склад вод стабільний у часі і відповідає формулам 2.20, 2.21:

Свердловина № 1р (1982—2006 рр.)

$$M_{2,47-3,45} \frac{Cl\ 73-78\ (HCO_3+CO_3)\ 11-18}{T\ ^\circ C\ 12 - 20\ (2.20)}$$

(Na+K) 95-96 Ca 2-3

Свердловина № 2р (1982—2006 рр.)

М <sub>3,22-3,95</sub>  $\frac{\text{Cl } 75-78 (\text{HCO}_3+\text{CO}_3) 11-13}{(\text{Na}+\text{K}) 93-95 \text{ Ca } 2-4}$  рН 7,3-7,7  
Т °С 14 – 20 (2.21)

Слід зауважити, що у воді свердловини № 2р у 2006 р. спостерігалось значне зростання концентрації фторид-іонів — до 5,99 mg/l у порівнянні з даними 1998 р. — 2,5 mg/l.

МВ санаторію ім. Гоголя використовуються у лікувальній практиці та для промислового фасування як лікувально-столова вода «Південна».

Свр. №№ 9, 10, 10д, 16 розташовані на території ЗАТ ЛОЗ «Миргородкурорт», на правому березі р. Хорол. Свр. № 9 та 10д використовуються у лікувальних цілях на курорті. Свр. № 16 є резервною. Свр. № 10 на сьогодні не використовується [272, 273].

У 2001 р. по свр. №№ 9, 10 підраховано та затверджено в ДКЗ України експлуатаційні запаси мінеральних вод у кількості 366 та 134 м<sup>3</sup>/добу відповідно.

У районі свердловин джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту відсутні. Навколо свердловин створено зону санітарної охорони суворого режиму.

Води свр. №№ 9, 10, 10-Д та 16 мають слабкий сульфідний запах (кількість сірководню 0,24—0,43 mg/l), прозорі, безбарвні. Для вод характерна слабколузна реакція — 7,9—8,5 од. рН. За температурою належать до слабкотермальних — до 21,0 °С. Відносно низька температура води свр. № 16 (18 °С) пояснюється тривалими перервами у її експлуатації [272].

Хімічний склад вод стабільний у часі і відповідає наступним формулам (2.22—2.25):

Свр. № 9	М	<sub>2,47-3,45</sub>	$\frac{\text{Cl } 76 (\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 15}{(\text{Na} + \text{K}) 95} \text{ Ca } 3$	pH 8,0 T °C 20,5 (2.22)
Свр. № 10	М	<sub>2,47-3,45</sub>	$\frac{\text{Cl } 77 (\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 12}{(\text{Na} + \text{K}) 94} \text{ Ca } 4$	pH 7,9 T °C 21,0 (2.23)
Свр. № 16	М	<sub>2,88</sub>	$\frac{\text{Cl } 76 (\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 15}{(\text{Na} + \text{K}) 95} \text{ Ca } 3$	pH 8,5 T °C 18,0 (2.24)
Свр. № 10д	М	<sub>2,88</sub>	$\frac{\text{Cl } 76 (\text{HCO}_3 + \text{CO}_3) 13}{(\text{Na} + \text{K}) 94} \text{ Ca } 4$	pH 7,75 T °C 22 (2.25)

МВ курорту застосовуються у лікувальній практиці діючих на його території санаторіїв.

Свр. № 350-В розташована на території санаторію «Слава», на лівому березі р. Хорол. Абсолютна відмітка устя свр. становить 95,68 м.

Води свердловини використовуються у лікувальних цілях. Свердловину пробурено у 1975 р. глибиною 715,86 м. Після буріння статичний рівень встановився на глибині 1,2 м. У 2000 р. по свердловині підраховано та затверджено в ДКЗ України експлуатаційні запаси МВ у кількості 50 м<sup>3</sup>/добу за категорією С<sub>1</sub>.

Джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту відсутні. Навколо свердловини створено зону санітарної охорони суворої режиму.

Вода свердловини № 350-В має слабкий сульфідний запах (концентрація сірководню — 1,28 mg/l), прозора, безбарвна. Для вод характерна слабколужна реакція — 7,9—8,5 од. рН. За температурою належить до слабкотермальних — до 21,0 °C [274].

За співвідношенням основних катіонів і аніонів МВ свр. № 350-В Миргородського родовища є водою малої мінералізації хлоридною натрієвою. Хімічний склад вод стабільний у часі і відповідає формулі 2.26:

$$\begin{array}{l} \text{M}_{2,66-} \\ 3,22 \end{array} \frac{\text{Cl } 77-79 \text{ HCO}_3 \text{ 12-15}}{(\text{Na}+\text{K}) 95 \text{ Ca } 3} \quad \begin{array}{l} \text{pH } 7,1-7,75 \\ \text{T } ^\circ\text{C } 16-20 \text{ (2.25)} \end{array}$$

МВ застосовується у лікувальних цілях, за медичними показаннями, які є характерними для вод курорту Миргород.

Свр. № 1-Е та 2-РЕ розташовані на території Медичного реабілітаційного центру МВС України «Миргород» на березі р. Хорол. Води свердловини № 1-Е використовуються у лікувальних цілях МРЦ.

Свр. № 2-РЕ є резервною. Свр. № 1-Е та № 2-Е пробурено глибиною 710,0 м. У 2001 р. по свердловині № 1-Е підраховано та затверджено в ДКЗ України експлуатаційні запасі МВ у кількості 134 м<sup>3</sup>/добу.

У районі свердловин джерела поверхневого забруднення продуктивного водоносного горизонту відсутні. Навколо свердловин організовано зони санітарної охорони суворого режиму.

Води свр. № 1-Е та 2-Е — без запаху, прозорі, безбарвні. Для вод характерна слабколужна реакція — 7,3 од. рН. Температура води на гирлі свердловин на момент досліджень становила 12 °С, що пов'язано з малим видобутком зі свердловин [275]. Хімічний склад вод стабільний у часі і відповідає наступним формулам (2.27, 2.28):

Свердловина № 1-Е (1997—2009 рр.):

$$\begin{array}{l} \text{M}_{2,93-} \\ 3,47 \end{array} \frac{\text{Cl } 76-77 \text{ HCO}_3 \text{ 13-15}}{(\text{Na}+\text{K}) 92-95 \text{ Ca } 4} \quad \begin{array}{l} \text{pH } 7,3 — 7,7 \\ \text{T } ^\circ\text{C } 14 - 20 \text{ (2.27)} \end{array}$$

Свердловина № 2-РЕ (1981-1997 рр.):

$$\begin{array}{l} \text{M}_{2,83-} \\ 3,47 \end{array} \frac{\text{Cl } 76-77 \text{ HCO}_3 \text{ 10-14}}{(\text{Na}+\text{K}) 80-95 \text{ Ca } 4-13} \quad \begin{array}{l} \text{pH } 7,3-7,9 \\ \text{T } ^\circ\text{C } 14-20 \text{ (2.28)} \end{array}$$

### 2.7.2 Фізико-хімічні дослідження

МВ свр. № 3510-Д м. Миргород за органолептичними показниками без запаху, прозора, безбарвна, смак слабкосолонуватий. Температура води 17,0 °С. рН МВ в природних умовах 7,7 од. рН, окиснювально-відновлювальний потенціал Eh — + 420 mV; в позагеологічних умовах при штучному насиченні МВ діоксидом вуглецю (масова частка діоксиду вуглецю — 0,48 мас. %) значення рН становить 5,0 од. рН, окиснювально-відновлювальний потенціал Eh — + 465 mV.

За співвідношенням основних катіонів і аніонів досліджена МВ — маломінералізована хлоридна натрієва. Загальна мінералізація води в природних та позагеологічних умовах — 3,31 g/l.

Формула хімічного складу МВ в природних умовах (2.29):

$$M_{3,31} \frac{Cl\ 78\ HCO_3\ 13\ SO_4\ 10}{(Na+K)\ 95\ Ca\ 3\ Mg\ 2} \quad pH\ 7,7 \quad (2.29)$$

Формула хімічного складу МВ в позагеологічних умовах (2.30):

$$M_{3,31} \frac{Cl\ 78\ HCO_3\ 13\ SO_4\ 10}{(Na+K)\ 95\ Ca\ 3\ Mg\ 2} \quad pH\ 5,0 \quad (2.30)$$

Специфічних біологічно активних компонентів та сполук у бальнеологічних концентраціях води не містять. Санітарно-хімічні показники (вміст нітрат-, нітрит-іонів) та компоненти і сполуки, що регламентуються ДСТУ 878-93 [2], визначено у концентраціях, нижчих за гранично допустимі. У воді присутні іони амонію в невеликій кількості — 1,04 mg/l в природній МВ, 0,92 mg/l в МВ у

позагеологічних умовах, а також нітрит-іони через здатність амонію переходити у нітрити, але їх концентрація не перевищує ГДК. Причому концентрація нітрит-іонів вища у нативній воді. Це пояснюється тим, що у процесі промислового фасування початкова концентрація іонів амонію знижується в ході технологічного процесу, внаслідок консервації МВ діоксидом вуглецю. Підвищення концентрації нітрит-іонів також пояснюється дією ферментів нітрифікуючих бактерій. Нормовані компоненти та сполуки в МВ не перевищують ГДК для мінеральних лікувально-столових вод.

Слід зазначити тенденцію зменшення рН в процесі зберігання від 7,70 до 7,60 у воді, яку відібрано в природних умовах, і стабільність рН 5,00 у воді в позагеологічних умовах.

Масова частка діоксиду вуглецю у воді в позагеологічних умовах зменшується від 0,48 на початку зберігання до 0,37 мас. % після 6-и місяців зберігання. Окиснювально-відновлювальний потенціал має додатні значення, що зростають в процесі зберігання від + 420 до + 585 mV в воді, яку відібрано в природних умовах, і від + 465 до + 595 mV в воді в позагеологічних умовах.

Хімічний склад води стабільний, вміст хлорид-іонів в процесі зберігання не змінюється. Тип води не змінюється, вода як в природних, так і в позагеологічних умовах, є маломінералізованою хлоридною натрієвою.

Вміст іонів амонію МВ протягом зберігання зазнає незначних коливань в межах 1,04—0,87 mg/l — у МВ в природних умовах та в межах 1,15— 0,76 mg/l — у МВ в природних умовах.

За вмістом компонентів і сполук, що нормуються, МВ свр. № 3510-Д м. Миргород у природних та позагеологічних умовах протягом 6 місяців зберігання відповідає вимогам ДСТУ 878-93 [2].



### 2.7.3 Мікробіологічні дослідження

Результати спостережень за висюваністю мікроорганізмів з МВ свр. № 3510-Д у природних та позагеологічних умовах, проби якої зберігалися протягом шести місяців (у склі та PET), свідчили про те, що при посіві води на місці розташування водопункту сапрофітні бактерії та мікроорганізми, які засвоюють органічний азот, не були зареєстровані. У пробах МВ свіженасиченої CO<sub>2</sub> кількість сапрофітних бактерій значно перевищувала вимоги Директиви ЕС 2009/54, що вказує на порушення у технологічному процесі. Але через 5 діб цей показник знизився до 1,0 CFU/ml і у подальшому був у нормі, на відміну від природної води, у якій його кількісні коливання відходили від норми, починаючи з 2-го місяця. Олігокарботрофні бактерії в обох пробах виявили себе у достатньо значній кількості до 4-го місяця спостережень (особливо у PET-тарі), потім вони поступово знижували чисельність і у природній воді до 6-го місяця не реєструвалися. Мікроорганізми, які засвоюють органічний азот, почали проявлятися раніше: у природній воді (з 3-го місяця), у газованій воді — з 4-го. У природних та позагеологічних умовах лише на 4-ому місяці знайдено гетеротрофні бактерії — продуценти амінокислот. До кінця спостережень ці бактерії не зберігалися.

В обох пробах на 3-ому місяці зберігання знайдено одиничні CFU амілолітичних бактерій.

Маслянокислі бактерії склали значну кількість КУО в обох пробах до кінця спостережень. Але у природній воді вони почали реєструватися після 2-го місяця, а у воді, насиченій CO<sub>2</sub>, з відстрочкою ще на два місяці, тобто після 4-х місяців. Після закінчення спостережень ця група в обох пробах досягала 10<sup>8</sup> CFU/ml. Інтенсивність розвитку їх була вищою у PET-тарі. Флюоресціювання культуральної рідини

маслянокислих бактерій може свідчити про присутність в ній біологічно активних продуктів метаболізму: вітамінів, флавінових ферментів.

Тіонові бактерії (*T. thioparus*) у пробах МВ, як у природних, так і в позагеологічних умовах, зафіксовано лише на третьому місяці. У пробі МВ у позагеологічних умовах, тіонові бактерії мали незначну кількість. У МВ у природних умовах останні бактерії наприкінці зберігання досягали  $10^3$  CFU/ml.

Амоніфікувальні аеробні бактерії, які мали незначну початкову кількість у МВ в обох умовах зберігання, наприкінці зберігання зросли до  $10^8$  CFU/ml.

Флуоресціювання поживного середовища було свідомством наявності серед цих бактерій флуоресціюючих псевдомонад. Ці бактерії продукували сірководень. Інтенсивність розвитку амоніфікувальних бактерій МВ у природних умовах була вищою, чим у позагеологічних. У пробах МВ знайдено гнилісні бактерії, які також після 6-ти місяців зросли до  $10^8$  CFU/ml. У позагеологічних умовах вони були не здатні продукувати аміак та сірководень. Зростання кількості цих бактерій у природній воді почалося раніше (3-й місяць), ніж у позагеологічних (4-й місяць). Знайдено також флуоресціюючі бактерії. Інтенсивність розвитку гнилісних бактерій МВ у природних умовах була вищою, чим у позагеологічних умовах.

Денітрифікувальні бактерії з МВ у природних умовах висіювались лише після 2-го та 4-го місяці і до кінця зберігання вони не реєструвались, тоді як у МВ у позагеологічних умовах вони не реєструвались зовсім.

За впливом на тест-культуру кишкової палички МВ свр. № 3510-Д спочатку оцінено як слабкобактерицидну (у природних умовах), поступово до 6-ти місяців вона наблизилась до помірнобактерицидної. У воді, яку було

насичено діоксидом вуглецю, бактерицидна дія спочатку не реєструвалася, але до 6-ого місяця воду оцінено як слабкобактерицидну.

### РОЗДІЛ 3

## ПРОДУКТИ МЕТАБОЛІЗМУ АУТОХТОННОЇ МІКРОБІОТИ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД

Результати досліджень природних (із свердловини) МВ щодо оцінки зв'язку між мікробіологічними (псевдомонади) і хімічними (вміст загального органічного вуглецю (ЗОВ), концентрації карбонових кислот) показниками наведено у табл. 3.1). Вибірково представлено хроматограми на рис. 3.1—3.3.

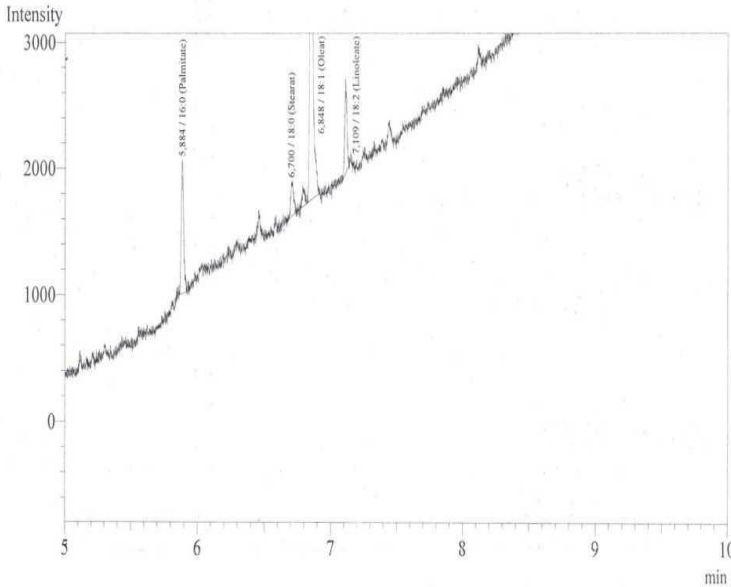


Рис. 3.1 — Хроматограма карбонових кислот у МВ свр. № 1393-Д с. Сатанів Городоцького району Хмельницької обл. (концентрації, mg/l): пальмітінова — 1,95; стеаринова — 1,05; олеїнова — 8,9; лінолева — 1,35; мірістінова 0,45 (сума 13,7).

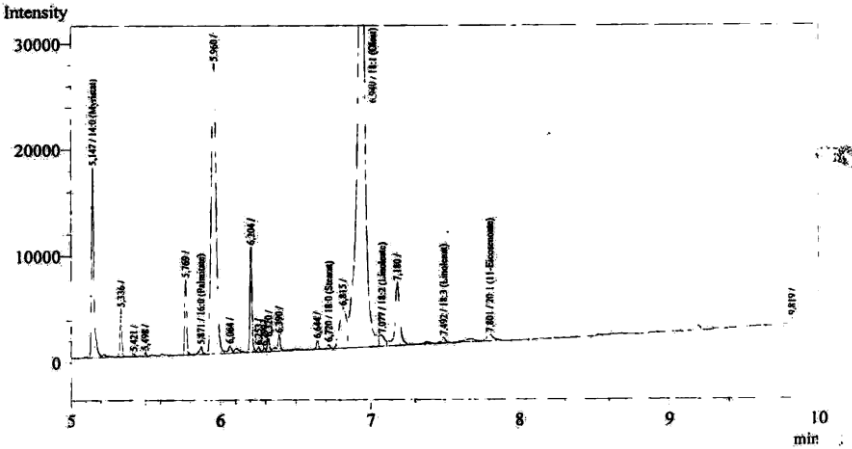


Рис. 3.2 — Хроматограма карбонових кислот у МВ свр. № 59-П с. Плоске (концентрації, mg/l): пеларгонова — 0,25; капрілова — 0,8; лаурілова — 0,9; мірістінова — 0,33; пальмітінова — 1,2; олеїнова — 2,8 (сума 6,28).

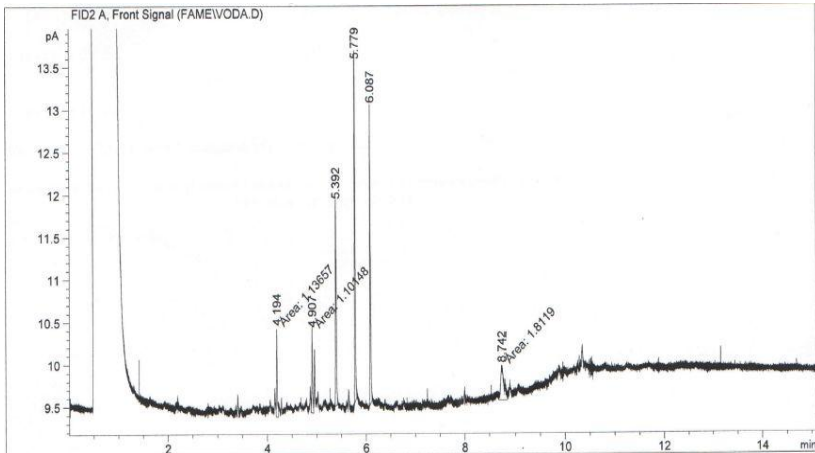


Рис. 3.3 — Хроматограма карбонових кислот у МВ свр. № 3510-Д м. Миргород (концентрації, mg/l): мірістінова — 0,027; пальмітінова — 0,063; стеаринова — 0,009 (сума 0,099).

Таблиця 3.1 — Співвідношення вмісту ЗОВ, числа флуоресціюючих псевдомонад і концентрації карбонових кислот у МВ

Зразок	Вміст ЗОВ, mg/l	Число флуоресціюючих псевдомонад, CFU/ml	Концентрації карбонових кислот, mg/l	
1	2	3	4	5
1	12,3	$10^9$	Пальмітінова Стеаринова Олеїнова Лінолева Мірістінова Сума	1,95 1,05 8,9 1,35 0,45 13,7
2	0,9	$10^8$	Пальмітінова Стеаринова Олеїнова Лінолева Сума	1,5 0,5 3,2 3,7 8,9

1	2	3	4	5
3	4,85	$10^8$	Мірістінова Пальмітінова Стеаринова Олеїнова Лінолева Ліноленова Арахідонова 11-ейкозенова Бегенова Лігноцерінова Сума	0,13 0,55 0,12 5,1 1,45 0,62 0,11 0,28 0,09 0,05 8,5
4	3,8	Зниження від $10^8$ до $10^7$ CFU/ml впродовж місяця	пеларгонова капрілова лаурілова мірістінова пальмітінова олеїнова сума	0,25 0,8 0,9 0,33 1,2 2,8 6,28

1	2	3	4	5
5	4,1	На одному рівні $10^8$ CFU/ml впродовж місяця	пеларгонова капрілова лаурілова мірістінова пальмітінова стеаринова олеїнова лінолева сума	0,05 1,7 0,01 0,31 0,8 0,011 4,1 0,013 6,994
6	0,2	$10^1$	Пальмітінова Стеаринова Мірістінова Сума	0,063 0,009 0,027 0,099

Примітки: 1 – МВ свр. № 1393-Д с. Сатанів; 2 — МВ джерела с. Хижинці; 3 — МВ свр. № 2 с. Знаменівка; 4 — МВ свр. № 59-П с. Плоске; 5 — МВ свр. № 2 смт. Царичанка; 6 — МВ свр. № 3510-Д м. Миргород.



Співставлення числа флуоресціюючих псевдомонад, вмісту ЗОВ з концентраціями карбонових кислот дозволяють підтвердити дані літератури про те, що псевдомонади є продуцентами цих вторинних метаболітів. Аналізуючи результати досліджень зразків 1—3, можна судити про таку залежність для зразка 2 (МВ с. Хижинці) і 3 (МВ свр. № 2 с. Знаменівка), а не для зразка 1 (МВ свр. № 1393-Д с. Сатанів), оскільки перевищення суми карбонових кислот в 1,5 рази не може пояснюватись збільшенням числа псевдомонад на один порядок [376].

Однак, аналіз даних для зразків 4 та 5 свідчить, що певна закономірність існує: при зниженні числа псевдомонад на порядок (від  $10^8$  до  $10^7$  CFU/ml) у зразку 4 дещо зменшується концентрація карбонових кислот та вміст загального органічного вуглецю у порівнянні із зразком 5 (6,28 та 6,994; 3,8 та 4,1 mg/l відповідно). Особливо це наглядно для зразків 1 та 6: є пряма залежність для всіх трьох показників.

Отже можна констатувати наступне:

— аутохтонна мікробіота МВ, головним чином бактерії роду *Pseudomonas* і споріднених родів, здатна продукувати вторинні метаболіти, які характеризуються бактерицидною або інгібуючою активністю щодо конкуруючих бактерій — чужорідної алохтонної мікробіоти;

— карбонові кислоти слід вважати значимими вторинними метаболітами аутохтонної мікробіоти МВ, оскільки ці сполуки не тільки посідають важливе місце в синтезі інгібуючих або бактерицидних речовин, але й мають самостійну біоцидну та протизапальну дію;

— флуоресціюючі псевдомонади, як представники аутохтонної мікробіоти МВ, є значими продуцентами карбонових кислот, визначення яких слід розглядати як адекватний метод контролю вторинних метаболітів;

— аналіз результатів попередніх робіт і даних власних досліджень свідчить про необхідність поглибленого моніторингу якості МВ на основі комплексної оцінки взаємозв'язку хімічних і мікробіологічних показників і обґрунтування ролі вторинних метаболітів аутохтонної мікробіоти у формуванні біологічної активності і бальнеологічної цінності МВ.

## РОЗДІЛ 4

### РОЗРОБКА СПОСОБУ ВИЗНАЧЕННЯ КАТАЛАЗНОЇ АКТИВНОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД

Сьогодні одним з базових аналітичних методів вимірювальних лабораторій хімічного та клініко-біологічного профілю є спектрофотометрія.

За прототип прийнято метод М.О. Королюка [277] — модифікація спектрофотометричного вимірювання активності каталази в біологічних об'єктах, що базується на здатності пероксиду водню утворювати з солями молібдену стійкий забарвлений комплекс. Метод базується на титруванні пероксиду водню, що залишився нерозщепленим після дії каталази, перманганатом калію в кислому середовищі (4.1):



Активність каталази визначається кількістю розкладеного пероксиду водню (mg) та розраховується за формулою (4.2):

$$C = (B - A) \times Q, \quad (4.2)$$

де C — каталазна активність, mg;

(B - A) — різниця результатів титрування контрольного та зразка, що досліджується, 0,1 н розчином перманганату калію, ml;

Q — кількість пероксиду водню (85 mg), що відповідає 1 ml 0,1 н розчину перманганату калію.

Реактиви: 4 % розчин молібдату амонію та 0,03 % розчин пероксиду водню.

Завданням роботи було удосконалення методу визначення каталазної активності шляхом

спектрофотометричної реєстрації забарвленого продукту реакції взаємодії пероксиду водню, який не розклався після інкубації з каталазою, з молібдатом амонію для застосування цього методу до МВ різних типів.

Поставлене завдання вирішується тим, що у способі визначення каталазної активності МВ шляхом спектрофотометрії об'єм дослідної проби МВ складає 5,0 ml, час її термостатування 30 хв, а каталазна активність розраховується у відсотках за формулою (4.3):

$$A_K = \frac{A_{хол} - A_{досл}}{A_{хол}} \cdot 100 \% \quad (4.3)$$

де:  $A_K$  – каталазна активність, %;

$A_{хол}$  – оптична густина холостої проби;

$A_{досл}$  – оптична густина дослідної проби.

Сутність методу заключається у тому, що об'єм дослідної проби МВ збільшено з 0,1 до 5,0 ml, також дослідно збільшено час її термостатування з 10 до 30 min. У порівнянні з прототипом, змінено формулу розрахунку каталазної активності — не враховується час інкубації (він однаковий). До 5 ml МВ, яка досліджується, додають 2 ml 0,03 % водного розчину пероксиду водню. В холосту пробу замість МВ вносять 5 ml дистильованої води. Проби термостатують протягом 30 min при 37 °С. Реакцію зупиняють додаванням 1 ml 4 %-го водного розчину молібдату амонію. Інтенсивність забарвлення дослідної та холостої проби вимірюють на спектрофотометрі JEN WAY, довжина хвилі — 410 nm, кювета — 10 mm. Обробку результатів визначення каталазної активності МВ,  $A_K$ , % , проводять за формулою 4.2.

Враховуючи невисоку каталазну активність МВ, проводили визначення часу термостатування МВ (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 — Визначення часу термостатування

МВ

Час термостатування, min	Каталазна активність, %
0	45,17
5	46,13
10	45,75
15	47,68
20	49,81
25	50,19
30	50,58
35	49,81
40	49,42

Як видно з табл. 4.1, протягом 30 хв термостатування каталазна активність МВ зростала, а потім, із збільшенням часу, зменшувалася. Отже, тривалість термостатування обрано 30 min.

Результати вимірювань каталазної активності МВ представлено в табл. 3.2. Розраховано: середнє значення, середньоквадратичне відхилення  $S$  та відносна похибка  $S_r$ .

Відносні стандартні відхилення ( $S_r$ ) складають 1,58; 1,03; 0,29, 0,33, 0,15 та 0,20 % відповідно, що істотно нижче за норми похибки, які регламентуються для спектрофотометричного аналізу та діапазону цієї оптичної густини.

На даний метод отримано патент України [278] та опубліковано інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я України [279].

Результати визначення каталазної активності МВ у процесі їх зберігання.

У табл. 4.2 наведено результати визначення каталазної активності МВ, у табл. 4.3. – те ж саме у процесі зберігання.

Таблиця 4.2 — Визначення каталазної активності МВ

МВ	№ проби	Каталазна активність, %	Середньоквадратичне відхилення, S	Відносна похибка, S <sub>r</sub>
Фасована МВ свр. № 59-П с. Плоске	1	74,52	1,58	0,91
	2	75,85		
	3	77,67		
	$\bar{X}$	75,92		
Природна МВ свр. № 59-П с. Плоске	1	82,62	1,03	0,60
	2	80,57		
	3	81,80		
	$\bar{X}$	81,66		
Природна МВ свр. № 2 свт. Царичанка	1	11,64	0,29	0,17
	2	11,45		
	3	11,07		
	$\bar{X}$	11,39		
Фасована МВ свр. № 2 свт. Царичанка	1	9,83	0,33	0,19
	2	9,83		
	3	10,40		

	$\bar{X}$	10,02		
Фасована МВ свр. № 3510-Д м. Миргород	1	11,42	0,15	1,34
	2	11,06		
	3	11,21		
	$\bar{X}$	11,23		
Природна МВ свр. № 3510-Д м. Миргород	1	14,57	0,20	1,40
	2	14,09		
	3	14,22		
	$\bar{X}$	14,29		

Таблиця 4.3 — Результати визначення каталазної активності МВ у процесі їх зберігання, %

МВ, місцезнаходження	Термін зберігання, місяці						
	0	1	2	3	4	5	6
свр. № 59 с. Плоске (природна)	81,59	48,58	62,36	39,92	57,39	65,06	64,04
свр. № 59 с. Плоске (позагеологічні умови)	74,19	52,37	50,64	20,12	1,43	68,79	63,59
свр. № 2 смт. Царичанка (природна)	11,45	20,87	12,84	6,45	7,44	14,89	15,94
свр. № 2 смт. Царичанка (позагеологічні умови)	10,02	0,20	5,07	2,82	14,02	13,11	9,84
свр. № 3510-Д м. Миргород (природна)	14,57	14,76	14,35	14,78	15,08	14,35	14,22
свр. № 3510-Д м. Миргород (позагеологічні умови)	11,42	11,45	11,96	10,67	11,28	12,78	11,06



Як видно з наведених даних, найбільші значення каталазної активності має МВ свр. № 59 с. Плоске. Таке високе значення пояснюється, ймовірно, фізико-хімічним (мінералізація, наявність біологічно активного компоненту — ортоборної кислоти) та мікробіологічним складом МВ. МВ на свердловині мають більші значення, ніж фасована продукція. Пояснюється це, ймовірно, тим, що фасована продукція має консервант — діоксид вуглецю, що пригнічує мікробіоту МВ і, тим самим, зменшує каталазну активність МВ.

Для інтерпретації результатів визначення каталазної активності МВ вивчали динаміку кількості мікрофлори МВ, що досліджувалися, протягом всього терміну зберігання (рис. 4.1—4.6).

Як видно з рис. 4.1—4.6, кількість мікробіоти (зокрема, сапрофітів) у фасованій продукції МВ менше, ніж у МВ на свердловині. Протягом терміну зберігання значення кількості сапрофітів варіює, але зберігається тенденція до її збільшення. Це корелює з каталазною активністю МВ (вона теж збільшується), але ця кореляція не чітка.

Відомо [185], що аеробні мікроорганізми, зокрема, сапрофітні, володіють рядом ферментів, у тому числі каталазою та супероксидисмутазою, які забезпечують розкладання токсичних продуктів неповного відновлення кисню. У живих клітинах утворюється пероксид водню, який у високих концентраціях є отруйним для бактеріальних клітин.

Для нейтралізації пероксиду водню клітини аеробних бактерій виробляють фермент каталазу, що розкладає пероксид водню на воду та молекулу кисню. Завдяки наявності каталази, пероксид водню не

накопичується в клітинах. Спостерігається утворення бульбашок газу після додавання перексиду водню на

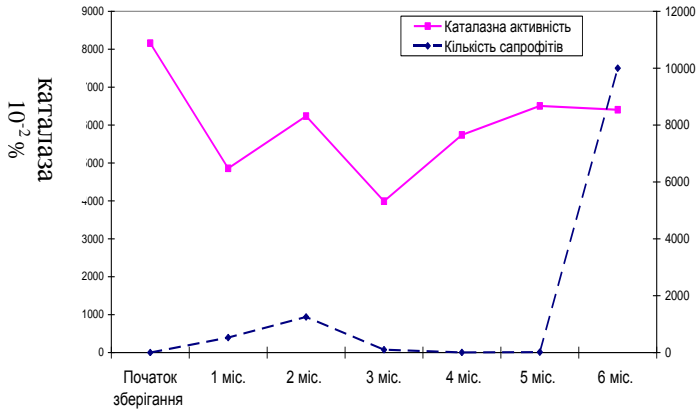


Рис. 4.1 — Динаміка змін каталазної активності та кількості сапрофітів МВ свр. № 59 с. Плоске (природна) у процесі її зберігання

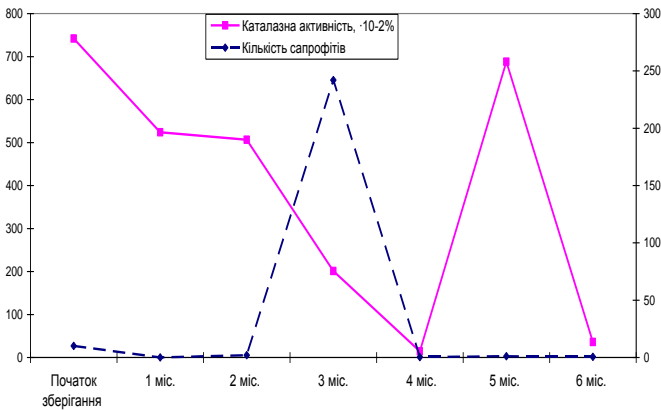


Рис. 4.2 — Динаміка змін каталазної активності та кількості сапрофітів МВ свр. № 59 с. Плоске (позагеологічні умови) у процесі її зберігання

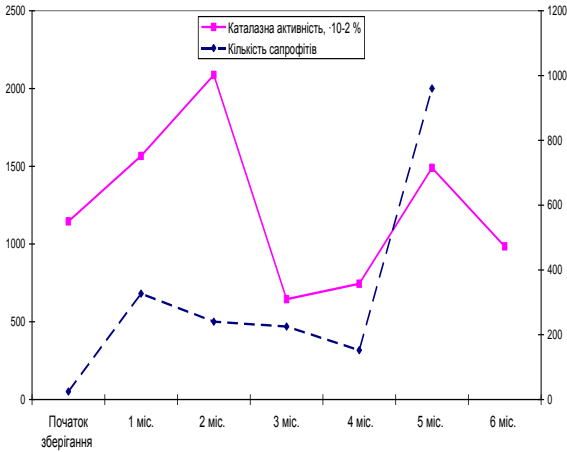


Рис. 4.3 — Динаміка змін каталазної активності та кількості сапрофітів МВ свр. № 2 смт. Царичанка (природна) у процесі її зберігання

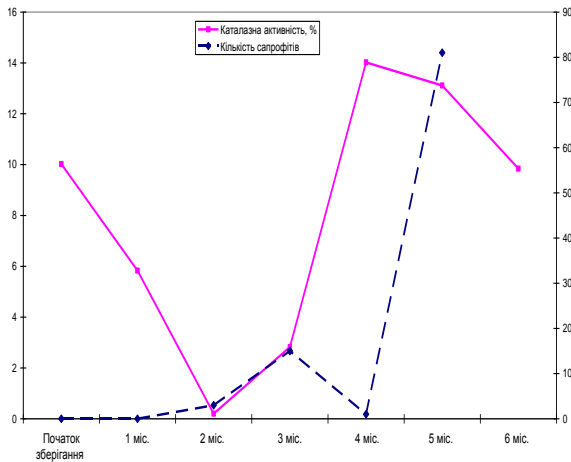


Рис. 4.4 — Динаміка змін каталазної активності та кількості сапрофітів МВ свр. № 2 смт. Царичанка (позагеологічні умови) у процесі її зберігання

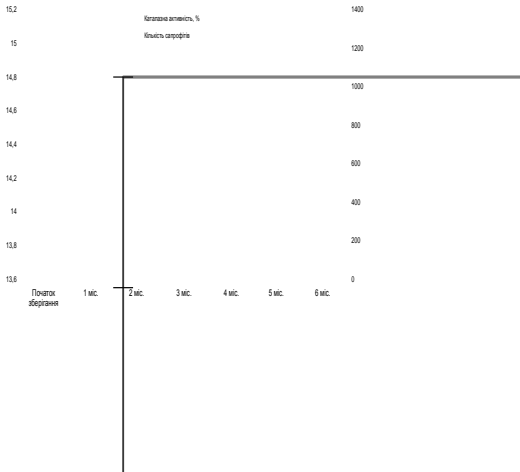


Рис. 4.5 — Динаміка змін каталазної активності та кількості сапрофітів МВ свр. № 3510-Д м. Миргород (природна) у процесі її зберігання

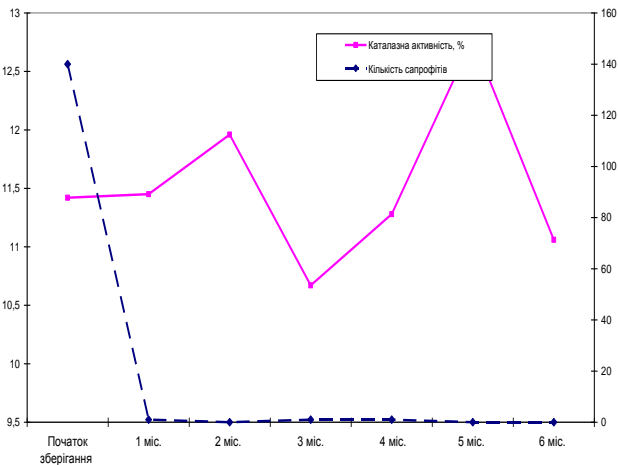


Рис. 4.6 — Динаміка змін каталазної активності та кількості сапрофітів МВ свр. № 3510-Д м. Миргород (позагеологічні умови) у процесі її зберігання

чашку із сапрофітними мікроорганізмами МВ свр. № 59-П с. Плоске.

Таким чином, для уточнення факту кореляції між кількістю сапрофітів та каталазною активністю МВ є необхідним проведення додаткових досліджень на більшій кількості МВ різних типів.

## РОЗДІЛ 5 ВСТАНОВЛЕННЯ КОРЕЛЯЦІЙНИХ ЗВ'ЯЗКІВ МІЖ ПОКАЗНИКАМИ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО ТА МІКРОБІОЛОГІЧНОГО СКЛАДУ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД

### 5.1 Кремнійвмісні МВ

Кремнієві МВ формуються в результаті гідролітичного руйнування силікатів. Характерною особливістю силікатів є те, що при підвищенні температури води їхня розчинність поступово зростає.

Досліджували 25 кремнійвмісних МВ.

Передбачалося, що саме МВ, які містять біологічно активні компоненти та сполуки в значних концентраціях, а саме – метакремнієву кислоту – покажуть найвищий кореляційний зв'язок між фізико-хімічними та мікробіологічними компонентами. Хімічні показники МВ, які взято: вміст метакремнієвої та ортоборної кислот, іонів натрію і калію, кальцію, магнію, гідрокарбонат-, хлорид- та сульфат-іонів. В якості мікробіологічних показників узято вміст сапрофітних та олігокарбофільних мікроорганізмів, оскільки присутність сапрофітних бактерій сприяє очищенню МВ від органічних речовин, а олігокарбофільні бактерії є безпосередньо аутохтонною мікробіотою МВ. Слід зазначити, що при визначенні співвідношення цих груп мікроорганізмів домінування олігокарботрофних бактерій над сапрофітними свідчить про гігієнічно якісний стан МВ.

При вивченні розподілення показників фізико-хімічного складу в залежності від показників мікробіологічного стану виявлено деякі закономірності.

За результатами кореляційного аналізу (табл. 5.1) в МВ позитивні значущі коефіцієнти кореляції (Rk) пов'язують всі фізико-хімічні та мікробіологічні показники ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+\text{+K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , олігокарбофіли, сапрофіти). Тісний додатний зв'язок спостерігається у мікробіологічних показниках МВ між кількістю сапрофітних та олігокарбофільних мікроорганізмів (Rk = 0,90).

Значущі коефіцієнти кореляції пов'язують  $\text{SO}_4^{2-}$  з такими іонами, як  $\text{Mg}^{2+}$  (Rk = 0,90),  $\text{Ca}^{2+}$  (Rk = 0,85). В свою чергу,  $\text{Mg}^{2+}$  тісно пов'язується з  $\text{Ca}^{2+}$  (Rk = 0,83).  $\text{Cl}^-$  має значимий зв'язок з  $\text{Na}^+\text{+K}^+$  (Rk = 0,76), а  $\text{Na}^+\text{+K}^+$  пов'язаний з  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Rk = 0,70).  $\text{H}_3\text{BO}_3$  пов'язана менш значущим коефіцієнтом кореляції з  $\text{HCO}_3^-$  (Rk = 0,69). В свою чергу,  $\text{HCO}_3^-$  пов'язаний менш значущим коефіцієнтом кореляції з  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (Rk = 0,56),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Rk = 0,69),  $\text{Na}^+\text{+K}^+$  (Rk = 0,59). Від'ємний зв'язок спостерігається тільки у  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  з  $\text{Cl}^-$  (Rk = -0,43).

За цим принципом всі фізико-хімічні та мікробіологічні показники діляться на дві групи. До першої групи входять іони та мікроорганізми з Rk > 0,8 – сапрофіти-олігокарбофіли,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Ca}^{2+}$ . У другу – з Rk від 0,5 до 0,8 –  $\text{Cl}^-$ - $\text{Na}^+\text{+K}^+$ ,  $\text{Na}^+\text{+K}^+$ - $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ - $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Na}^+\text{+K}^+$ . Однак, для додаткових досліджень необхідно нарощувати базу даних.

Кореляційний аналіз показав, що існують стійкі парагенетичні додатні зв'язки між фізико-хімічними і мікробіологічними показниками.

Для того, щоб наочніше показати розподіл фізико-хімічних та мікробіологічних показників, використано кластерний аналіз — отримано діаграму у вигляді дендрограми (рис. 5.1).

Таблиця 5.1 – Коефіцієнти парної кореляції між фізико-хімічними та мікробіологічними показниками кремнійвмісних МВ

Компоненти	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сапрофіти	Оліго-карбофіли
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,17	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	-0,03	<b>0,70</b>	1,00	—	—	—	—	—	—	—
Ca <sup>2+</sup>	-0,12	-0,09	-0,18	1,00	—	—	—	—	—	—
Mg <sup>2+</sup>	-0,24	-0,14	-0,05	<b>0,83</b>	1,00	—	—	—	—	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,56</b>	<b>0,69</b>	<b>0,59</b>	0,03	-0,14	1,00	—	—	—	—
Cl <sup>-</sup>	<b>-0,43</b>	0,29	<b>0,76</b>	-0,17	0,14	-0,05	1,00	—	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,38	-0,10	-0,05	<b>0,85</b>	<b>0,90</b>	-0,16	0,07	1,00	—	—
Сапрофіти	-0,02	0,04	0,09	-0,17	-0,13	-0,11	0,16	-0,08	1,00	—
Олігокарбофіли	-0,02	-0,05	0,01	-0,06	-0,13	-0,13	0,08	-0,05	<b>0,90</b>	1,00



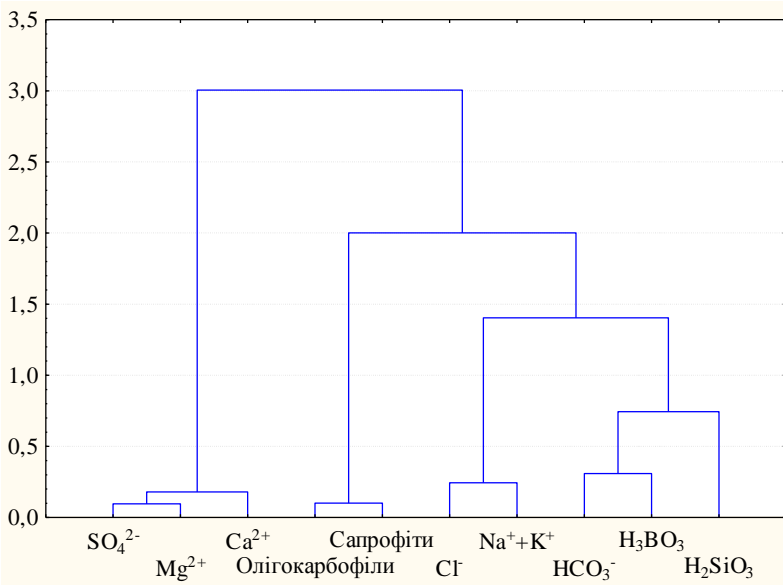


Рис. 5.1 — Результати кластерного аналізу кремнійвмісних МВ за методом Варда

Як видно з дендрограми кластерного аналізу, увесь масив фізико-хімічних та мікробіологічних показників представлено двома основними групами. Перша група, в свою чергу, ділиться на три підгрупи. В першу підгрупу входять –  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , в другу іони –  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , а в третю – мікробіологічні показники – олігокарбофіли та сапрофіти. В першій підгрупі присутність  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  у воді не викликає погіршення води ні щодо смакових якостей, ні з санітарної точки зору. В другій підгрупі найбільшою розчинністю володіють  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ . Наявність великих концентрацій хлоридів у воді може бути викликане вимиванням солей з ґрунту або попаданням у МВ стічних вод [280]. Третя підгрупа показала, що в глибинних шарах

води не спостерігається прямої залежності кількості бактерій від наявності фізико-хімічних сполук. Друга група відображає сольовий склад, який виражається наявністю іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Потрапляє  $\text{SO}_4^{2-}$  в воду при розчиненні осадових порід, до складу яких входить гіпс. Іноді іони утворюються в результаті окиснення сірководню або самородної сірки [280].

Більш детально розглянути парагенетичні зв'язки в фізико-хімічних та мікробіологічних показниках дозволяє аналіз факторних навантажень, який розраховано методом принципів компонент (рис. 5.2).

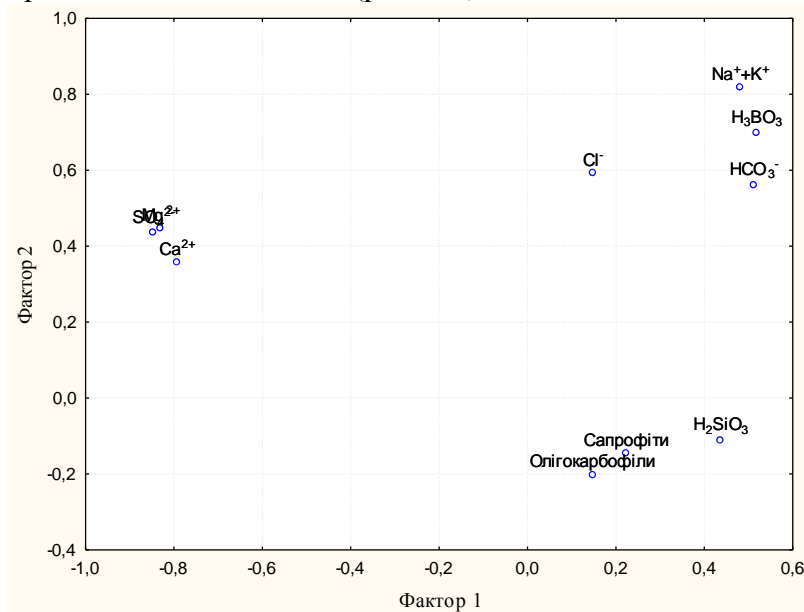


Рис. 5.2 — Діаграма факторних навантажень (метод принципів компонент)

Проведений аналіз дозволив виділити, згідно обмежуючих умов, один і два фактори, що визначають значення досліджуваних фізико-хімічних та

мікробіологічних показників. Зазначені навантаження факторів свідчать про домінуючу роль першого фактора. Інтерпретація встановлених факторів може проводитися на підставі зіставлення їх запропонованих властивостей з величинами навантажень. У запропонованому прикладі фактор 1 інтерпретувався температурою, фактор 2 – мінералізацією.

В кремнійвмісних МВ (рис. 5.2) найбільш значний перший фактор, який відображає поведінку кислот  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  та іонів –  $\text{Na}^+$ + $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . Іон  $\text{Cl}^-$  буває сильним окиснювачем і у природі зустрічається в зв'язаному стані, наприклад,  $\text{NaCl}$  (галіт),  $\text{NaCl}\cdot\text{KCl}$  (сільвініт),  $\text{KCl}$  (сільвін).  $\text{NaHCO}_3$  — водорозчинна сіль, яка може викликати засолення. Перший фактор також характеризує антагоністичну поведінку з мікробіологічними показниками (олігокарбофілами та сапрофітами),  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Фактор 2 несе менше навантаження, чим фактор 1, тут просліджується генетичний зв'язок між іонами  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Наявність сульфатів у воді у великих кількостях небажана, так як  $\text{CaSO}_4$  (ангідрит) і  $\text{MgSO}_4$  (кізерит) обумовлюють сульфатну жорсткість води.

Вода, що містить великі концентрації  $\text{Cl}^-$  і  $\text{SO}_4^{2-}$ , володіє корозійною активністю. Отже, більш чітко парагенетичні асоціації показників фізико-хімічного складу в залежності від показників мікробіологічного стану виявляються при вивченні багатомірних залежностей між ними за допомогою факторного аналізу.

## 5.2 МВ з підвищеним умістом органічних речовин

Одним з факторів, що забезпечують розвиток мікроорганізмів, є присутність у водах органічної речовини [204]. Тому водорозчинні органічні сполуки є

основою життєдіяльності підземної мікрофлори. Виявляється, що навіть тієї кількості органічних сполук, які розсіяно у породах і можуть вилугуватися водою, достатньо для розвитку інтенсивних мікробіологічних процесів [281].

Досліджували 27 МВ з підвищеним умістом органічних речовин. В якості мікробіологічних показників узято вміст сапрофітних та олігокарбофільних мікроорганізмів. Відомо, що велика кількість сапрофітів у воді, зазвичай, свідчить про те, що вода вступила в контакт із забрудненнями, які могли містити і патогенні мікроорганізми. При цьому вважають, що чим більше забруднена вода сапрофітами, тим вище її епідемічна небезпечність [282].

Для з'ясування геохімічних особливостей в МВ з умістом органічних речовин було виконано кореляційний аналіз (табл. 5.2).

У МВ з підвищеним умістом органічних речовин  $S_{\text{орг}}$  зв'язаний з від'ємним та парним коефіцієнтом кореляції. Значущі додатні коефіцієнти кореляції пов'язують  $S_{\text{орг}}$  з такими іонами як  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R_k=0,70$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R_k=0,47$ ) та від'ємним зв'язком з  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  ( $R_k=-0,45$ ). У свою чергу, іони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  мають додатний зв'язок з  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $R_k=0,42$ ,  $R_k=0,50$ ).  $\text{Ca}^{2+}$  також має значний додатний зв'язок з  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R_k=0,74$ ) та від'ємний зв'язок з сапрофітними мікроорганізмами ( $R_k=-0,49$ ). Найбільш високі від'ємні коефіцієнти кореляції у  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  з  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R_k=-0,73$ ) та  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R_k=-0,64$ ), має додатні значущі коефіцієнти кореляції з  $\text{Cl}^-$  ( $R_k=0,51$ ),  $\text{HCO}_3^-$  ( $R_k=0,45$ ) та сапрофітними мікроорганізмами ( $R_k=0,44$ ).

Кореляційний аналіз показав, що існують стійкі додатні та від'ємні зв'язки між  $S_{\text{орг}}$  та фізико-хімічними компонентами.

Таблиця 5.2 – Коефіцієнти парної та від'ємної кореляції між фізико-хімічними та мікробіологічними показниками МВ з підвищеним умістом органічних речовин

Компоненти	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	C <sub>орг</sub>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сапро-фіти	Оліго-карбофіли
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1,00									
C <sub>орг</sub>	-0,23	1,00								
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	-0,15	<b>-0,45</b>	1,00							
Ca <sup>2+</sup>	0,26	<b>0,70</b>	<b>-0,73</b>	1,00						
Mg <sup>2+</sup>	0,03	<b>0,47</b>	<b>-0,64</b>	<b>0,74</b>	1,00					
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,12	0,12	<b>0,45</b>	0,05	0,05	1,00				
Cl <sup>-</sup>	0,13	-0,18	<b>0,51</b>	-0,19	-0,0	0,05	1,00			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,12	0,20	-0,23	<b>0,42</b>	<b>0,50</b>	-0,23	0,27	1,00		
Сапрофіти	-0,22	-0,12	<b>0,44</b>	<b>-0,49</b>	-0,34	0,14	0,18	-0,22	1,00	
Олігокарбофіли	-0,09	-0,02	0,01	-0,17	-0,20	-0,08	-0,11	-0,19	-0,10	1,00

Більш наочно розглянути результати кластерного аналізу (з мінералізацією та без мінералізації) дозволяє метод Варда (рис. 5.3, 5.4).

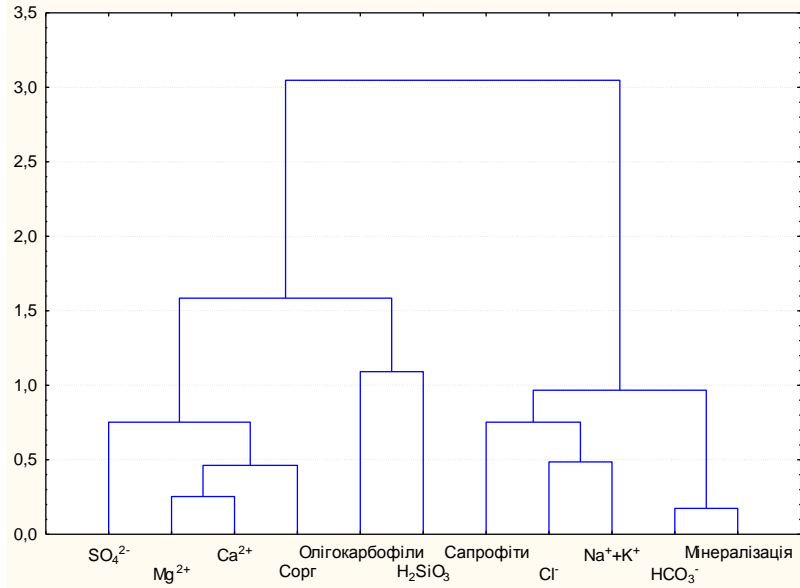


Рис. 5.3 – Результати кластерного аналізу МВ з підвищеним умістом органічних речовин згідно методу Варда (з мінералізацією)

На діаграмі результатів кластерного аналізу з мінералізацією (рис. 5.3) чітко виділяються 2 групи компонентів. Перша група поділяється на дві підгрупи. Перша підгрупа пов'язує мінералізацію з  $\text{HCO}_3^-$ . Друга підгрупа пов'язує  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  з сапрофітами. Друга група теж поділяється на дві підгрупи. Перша підгрупа пов'язує  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  з олігокарбофілами. Друга підгрупа зв'язана з сольовою складовою МВ з умістом органічних речовин,  $\text{C}_{\text{орг}}$  зв'язано з  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

На діаграмі результатів кластерного аналізу без мінералізації (рис. 5.4) чітко виділяються 2 групи компонентів. Перша група поділяється на дві підгрупи. Перша підгрупа пов'язує  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  з олігокарбофілами. Друга підгрупа пов'язує  $\text{Na}^+\text{+K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , сапрофіти та  $\text{HCO}_3^-$ . Друга група пов'язує сольову складову МВ з умістом органічних речовин,  $\text{C}_{\text{орг}}$  зв'язаний з  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$ .

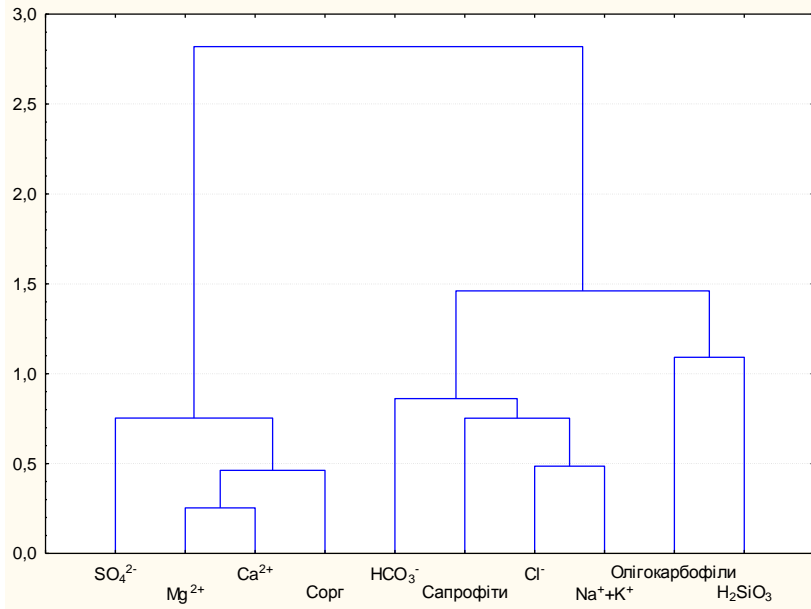


Рис. 5.4 – Результати кластерного аналізу МВ з підвищеним умістом органічних речовин згідно методу Варда (без мінералізації)

Більш детально розглянути генетичне угруповання хімічних елементів і сполук і мікроорганізмів дозволяє аналіз факторних навантажень, отриманих методом принципів компонентів (рис. 5.5).

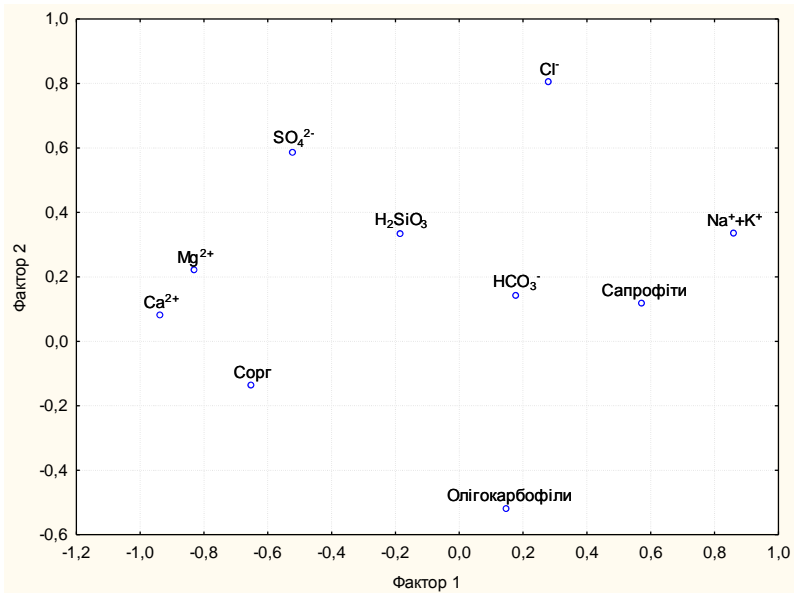


Рис. 5.5 — Діаграма факторних навантажень без мінералізації (метод принципів компонентів)

В МВ з підвищеним умістом органічних речовин (без мінералізації) міняється фігурація навантажень: по першому фактору різко диференціюється поведінка групи фізико-хімічних показників і мікроорганізмів. С<sub>орг</sub> відображає антагоністичну поведінку з HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, сапрофітами, Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, а також олігокарбофіли з Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> та H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. С<sub>орг</sub> є основним хімічним елементом всіх органічних сполук (складає в середньому близько 50 % суми органічної речовини) [233]. Іон Cl<sup>-</sup> мігрує досить вільно. Причинами вільної міграції іонів Cl<sup>-</sup> є фактична відсутність бар'єрів розчинності і біохімічного; здатність мігрувати у розчинах самої різної концентрації у вигляді вільного іону Cl<sup>-</sup>. Вирішальними у



вільній міграції іонів  $Cl^-$  є два перших фактори, третій лише посилює дію перших двох. Олігокарбофіли – одна з найменш вивчених груп мікроорганізмів, життєдіяльність яких забезпечується малою кількістю поживних речовин. Їм властива ефективна система засвоєння субстрату і майже постійне переважання над алохтонними мікроорганізмами у конкуренції за живильні речовини. Тому, у чистих, незабруднених водах олігокарбофіли кількісно домінують над гетеротрофними бактеріями [283]. Фактор 2 показує різницю поведінки сольового складу,  $C_{org}$  з  $HCO_3^-$ ,  $Na^+K^+$ ,  $Cl^-$  та мікроорганізмами (сапрофітами, олігокарбофілами).

В МВ з підвищеним умістом органічних речовин (з мінералізацією) найбільшу вагу має перший фактор (рис. 5.6), який ймовірно відображає поведінку сольового складу і мікроорганізмів. По першому фактору різко диференціюється поведінка групи іонів, мінералізації і мікроорганізмів та відображається протилежність поведінки олігокарбофілів з  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $C_{org}$  та  $H_2SiO_3$  з одного боку, і мінералізацією,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+K^+$ , сапрофітами з іншого. Фактор 2 несе менше навантаження, чим фактор 1, та відображає роль мінералізації, іонів ( $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+K^+$ ) та сапрофітних мікроорганізмів. По другому фактору, можна виділити антагоністичні угруповання, а саме  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $C_{org}$  та  $H_2SiO_3$  з олігокарбофілами. В даному випадку поведінка  $H_2SiO_3$  здійснюється за участю мікробів. Кругообіг відбувається завдяки довгому ланцюгу послідовних реакцій, які тісно переплітаються, і об'єднує процеси синтезу і розпаду органічних речовин.  $H_2SiO_3$  надає фізіологічну (лікувальну) дію на людський організм [281].

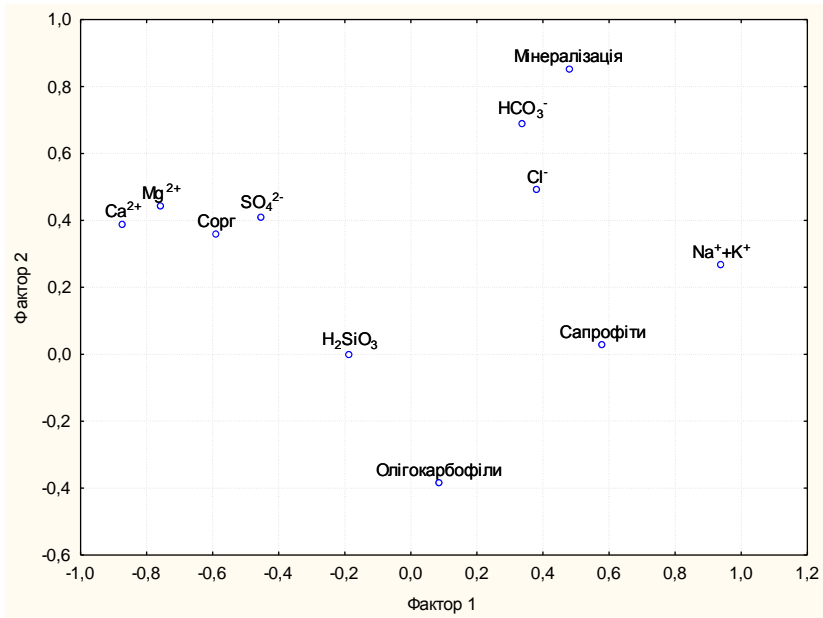


Рис. 5.6 — Діаграма факторних навантажень з мінералізацією (метод принципівих компонент)

Найголовнішими мінералами в підземних водах з підвищеним умістом органічних речовин можуть бути (з мінералізацією та без мінералізації) – CaSiO<sub>3</sub> (воластоніт), CaSO<sub>4</sub> (ангідрит), CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (гіпс), MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (кізерит), MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (епсоліт), MgSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (гексагідрит), NaCl (галіт), NaCl·2H<sub>2</sub>O (полігаліт), KCl (сільвін), NaCl·KCl (сільвініт), а також карбонат натрію, представлений содою (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O) та NaHCO<sub>3</sub> (водорозчинна сіль).

Формування хімічного складу підземних вод відбувається в результаті процесів масопереносу. Їх геохімія дозволяє звести в систему знання про формування хімічного складу підземних вод, дати науковий опис процесів геохімічної міграції елементів і

відповідно до цього науково інтерпретувати і прогнозувати гідрогеохімічні явища [215].

Вміст органічних речовин у підземних водах змінюється залежно від глибини їх залягання. У ґрунтових водах і у верхніх частинах водоносних горизонтів артезіанських басейнів відбувається зменшення концентрації органічних речовин внаслідок адсорбції, коагуляції і механічної затримки породами зони аерації та водовмісними породами [215].

Експериментальні та польові дослідження, які проведено у 2000-2015 рр., дозволяють визначити, що в підземних водах, які в собі вмістять органічні речовини, спостерігається добре помітна залежність мікроорганізмів (сапрофітних та олігокарбофільних) та  $C_{\text{орг}}$  від мінералізації в розподіленні деяких фізико-хімічних параметрів. Ця залежність базується на основі співвідношення багатьох факторів, при цьому потрібно враховувати однакову роль геологічних і термодинамічних умов у формуванні хімічного складу підземних вод [55].

Статистична обробка фактичного матеріалу комплексних досліджень мінеральних вод з підвищеним умістом органічних речовин та їх фізико-хімічним та мікробіологічним складом показала, що при кореляційному аналізі визначалися парні та від'ємні коефіцієнти кореляції. На діаграмі кластерного аналізу видно, що усі показники фізико-хімічного складу в залежності від показників мікробіологічного стану та  $C_{\text{орг}}$  залежать від мінералізації та поділяються на дві групи. Діаграма факторного аналізу більш докладно показує диференційовану поведінку показників хімічного складу в залежності від показників мікробіологічного стану та  $C_{\text{орг}}$ .

### 5.3 Борні МВ

Основними мінералами бора є борати –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – бура,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – керніт,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – сасолін, тобто у вигляді солей поліборних кислот –  $(\text{B}_2\text{O})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ . Солі розчинені у воді деяких озер і джерел [208].

Борати інгібують деякі ферментативні реакції, при нестачі бору відбувається руйнування мембран, бор має великий вплив на метаболізм і транспорт вуглеводів.

Досліджували 29 борних МВ. Аналіз даних таблиці свідчить, що за результатами кореляційного аналізу (табл. 5.3) в борних водах додатні та від'ємні значущі коефіцієнти кореляції (Rk) пов'язують всі фізико-хімічні показники ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), а мікроорганізми (сапрофіти та олігокарбофіли) додатним коефіцієнтом кореляції. Метакремнієва кислота ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) зв'язана від'ємним зв'язком з  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  (Rk=-0,45),  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  (Rk= -0,50). Ортоборна кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) має додатний значущий зв'язок з  $\text{HCO}_3^-$  (Rk =0,85). Додатний тісний зв'язок спостерігається  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  з  $\text{Mg}^{2+}$  та  $\text{SO}_4^{2-}$  (Rk=0,98) та значущий зв'язок з  $\text{Cl}^-$  (Rk=0,74) та менш значний зв'язок з  $\text{Ca}^{2+}$  (Rk=0,39). В свою чергу,  $\text{Ca}^{2+}$  має незначний додатний зв'язок з  $\text{Mg}^{2+}$  (R=0,46) та  $\text{SO}_4^{2-}$  (Rk=0,44). В свою чергу,  $\text{Mg}^{2+}$  має самий тісний зв'язок з  $\text{SO}_4^{2-}$  (Rk=0,99) та менш значний зв'язок з  $\text{Cl}^-$  (Rk=0,65). Іони  $\text{Cl}^-$ , в свою чергу, мають додатний зв'язок з  $\text{SO}_4^{2-}$  (Rk=0,64) та від'ємний з  $\text{HCO}_3^-$  (Rk =-0,47).

Мікроорганізми (сапрофіти та олігокарбофіли) в борних МВ мають додатний зв'язок (Rk=0,60).

За цим принципом всі фізико-хімічні показники діляться на три групи. До першої групи входять іони з Rk>

Таблиця 5.3 – Коефіцієнти парної та від'ємної кореляції між фізико-хімічними та мікробіологічними показниками борних МВ

Компоненти	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сапрофіти	Оліго-карбофіли
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,20	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	<b>-0,45</b>	-0,15	1,00	—	—	—	—	—	—	—
Ca <sup>2+</sup>	-0,14	-0,18	<b>0,39</b>	1,00	—	—	—	—	—	—
Mg <sup>2+</sup>	<b>-0,50</b>	-0,22	<b>0,98</b>	<b>0,46</b>	1,00	—	—	—	—	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,34	<b>0,85</b>	-0,26	-0,17	-0,32	1,00	—	—	—	—
Cl <sup>-</sup>	-0,21	-0,28	<b>0,74</b>	0,23	<b>0,65</b>	<b>-0,47</b>	1,00	—	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>-0,50</b>	-0,22	<b>0,98</b>	<b>0,44</b>	<b>0,99</b>	-0,31	<b>0,64</b>	1,00	—	—
Сапрофіти	-0,12	-0,34	-0,09	-0,23	-0,10	-0,32	0,10	-0,10	1,00	—
Олігокарбофіли	-0,18	-0,15	-0,12	-0,17	-0,11	-0,02	-0,12	-0,10	<b>0,60</b>	1,00

0,8 –  $\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^- - \text{H}_3\text{BO}_3$ . У другу – з Rk від 0,6 до 0,8 –  $\text{Cl}^- - \text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^- - \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-}$ , сапрофіти-олігокарбофіли. До третьої – з Rk від 0,3 до 0,6 –  $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ .

Кореляційний аналіз показав, що існують стійкі додатні та від'ємні зв'язки між фізико-хімічними та мікробіологічними показниками.

Для того, щоб наочніше показати розподіл різних фізико-хімічних та мікробіологічних показників у борних МВ було використано кластерний аналіз. Застосування кластерного аналізу дозволяє розділити розглянуті фізико-хімічні та мікробіологічні показники на групи.

Як видно з дендрограми кластерного аналізу (рис. 5.7), весь масив фізико-хімічних та мікробіологічних показників борних МВ представлено двома основними групами. До першої групи входять всі іони, які відображають сольовий склад МВ:  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Друга група містить – мікроорганізми (сапрофіти та олігокарбофіли), кислоти ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) та гідрокарбонати ( $\text{HCO}_3^-$ ). Друга група, в свою чергу, чітко ділиться на дві підгрупи. До першої підгрупи входять мікроорганізми, які відображають роль мікроорганізмів в МВ. До другої входять –  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  та  $\text{HCO}_3^-$ .

Більш ретельно розібратися в джерелах надходження фізико-хімічних та мікробіологічних показників у борних МВ і характер їх зв'язків дозволяє факторний аналіз, виконаний методом принципів компонент (рис. 5.8).

Серед численних факторів формування хімічного складу МВ в конкретних умовах описуваних вод головними є – мікроорганізми, сольовий склад та ортоборна кислота. Решта – природні фактори формування

складу, температура, тиск та інші впливають на формування їх складу.

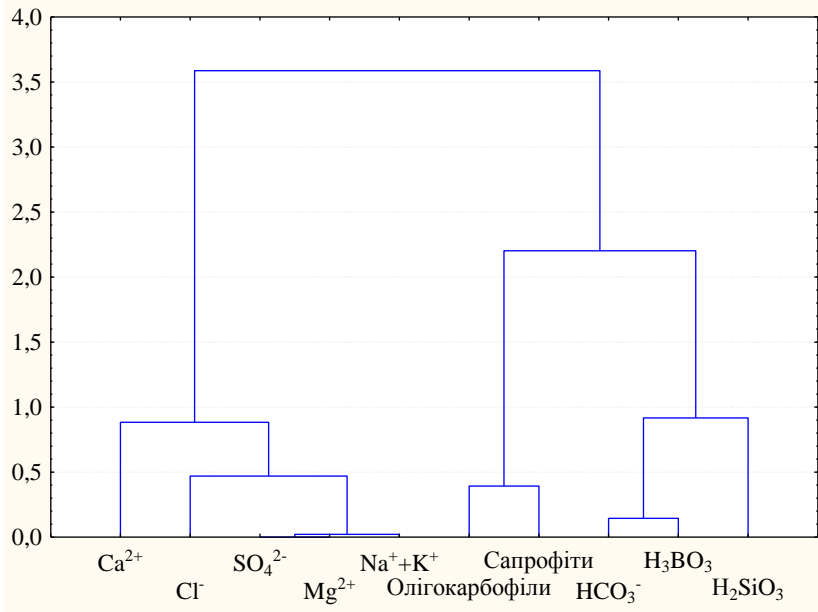


Рис. 5.7 — Результати кластерного аналізу борних МВ згідно методу Варда

У борних МВ (рис. 5.8) найбільш значний перший фактор, який відображає поведінку сольового складу ( $\text{Na}^+\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) підземних вод та знаходиться в антагоністичній поведінці з  $\text{HCO}_3^-$  та кислотами. Сапрофітні мікроорганізми знаходяться в антагоністичній поведінці з олігокарбофілами. Фактор 2 несе менше навантаження, ніж фактор 1, який відображає поведінку мікроорганізмів та сольовий склад МВ. По другому фактору видно, що мікроорганізми знаходяться в

антагоністичній поведінці з усіма фізико-хімічними показниками, крім  $\text{Cl}^-$ .

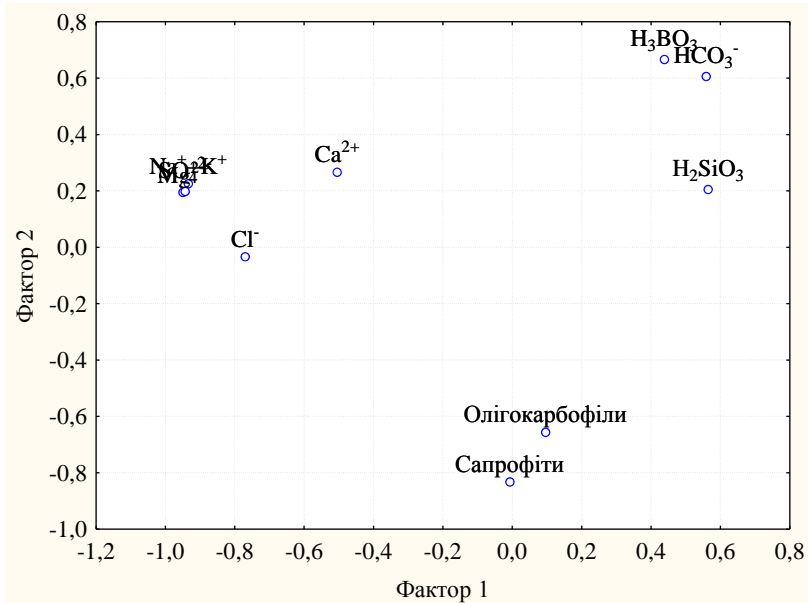


Рис. 5.8 — Діаграма факторних навантажень (метод принципних компонент)

Статистична обробка фактичного матеріалу комплексних досліджень борних МВ показала, що при кореляційному аналізі визначалися стійкі парні коефіцієнти кореляції та від'ємні. На діаграмі кластерного аналізу видно, що усі показники фізико-хімічного складу в залежності від показників мікробіологічного стану поділяються на дві основні групи. Перша – пов'язана з сольовим складом МВ. Друга відображає роль мікроорганізмів (сапрофіти, олігокарбофіли) у МВ, кислот, гідрокарбонатів. На діаграмі факторного аналізу видно, що в борних МВ перший фактор домінує над другим.



#### 5.4 МВ без специфічних компонентів та властивостей

Незважаючи на відносно малу мінералізацію і уявну простоту хімічного складу, підземні води без специфічних компонентів та властивостей є складними багатокомпонентними системами, що включають комплекс неорганічних і органічних речовин, газів, мікрофлори.

Передбачалося, що саме МВ без специфічних компонентів та властивостей в значних концентраціях покажуть, що мінералізація води і їх хімічний склад не впливають на життєдіяльність мікрофлори [215].

Досліджували 51 МВ без специфічних компонентів та властивостей. Результати обробки даних наведено у табл. 5.4.

Додатні коефіцієнти кореляції ( $R_k$ ) в МВ без специфічних компонентів та властивостей спостерігаються у  $SO_4^{2-}$  з таким іоном, як  $Mg^{2+}$  ( $R_k=0,69$ ). В свою чергу,  $SO_4^{2-}$  додатно зв'язаний з  $Ca^{2+}$  ( $R_k=0,41$ ) та  $Cl^-$  ( $R_k=0,38$ ). Іон  $Mg^{2+}$  має значимий зв'язок з  $Ca^{2+}$  ( $R_k=0,57$ ) та  $HCO_3^-$  ( $R_k=0,40$ ). В свою чергу,  $Ca^{2+}$  додатно зв'язаний з  $HCO_3^-$  ( $R_k=0,46$ ), а також має від'ємний зв'язок з  $Na^+ + K^+$  ( $R_k=-0,35$ ).  $HCO_3^-$  пов'язаний додатним зв'язком з  $Na^+ + K^+$  ( $R_k=0,51$ ), а  $Na^+ + K^+$  додатно зв'язаний з  $Cl^-$  ( $R_k=0,49$ ) та  $H_3BO_3$  ( $R_k=0,49$ ). Від'ємні коефіцієнти кореляції поєднують  $H_2SiO_3$  з  $H_3BO_3$  ( $R_k=-0,40$ ) та  $H_2SiO_3$  з  $HCO_3^-$  ( $R_k=-0,39$ ).

За цим принципом всі фізико-хімічні та мікробіологічні показники діляться на дві групи. До першої групи входять іони з  $R_k > 0,5$  –  $Na^+ + K^+ - HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+} - Mg^{2+}$ ,  $Mg^{2+} - SO_4^{2-}$ . У другу – з  $R_k$  від 0,5 до 0,3 –  $H_3BO_3 - Na^+ + K^+$ ,  $Na^+ + K^+ - Cl^-$ ,  $Ca^{2+} - HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+} - SO_4^{2-}$ ,  $Mg^{2+} - HCO_3^-$ ,  $Cl^- - SO_4^{2-}$ .

Таблиця 5.4 – Коефіцієнти парної та від'ємної кореляції між фізико-хімічними та мікробіологічними показниками МВ без специфічних компонентів та властивостей

Компоненти	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сапрофіти	Оліго-карбофіли
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	<b>-0,40</b>	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	<b>0,49</b>	-0,28	1,00	—	—	—	—	—	—	—
Ca <sup>2+</sup>	-0,17	0,06	<b>-0,35</b>	1,00	—	—	—	—	—	—
Mg <sup>2+</sup>	0,08	0,03	-0,06	<b>0,57</b>	1,00	—	—	—	—	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,30	<b>-0,39</b>	<b>0,51</b>	<b>0,46</b>	<b>0,40</b>	1,00	—	—	—	—
Cl <sup>-</sup>	0,27	0,07	<b>0,49</b>	-0,01	0,26	0,05	1,00	—	—	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,03	0,25	0,22	<b>0,41</b>	<b>0,69</b>	0,30	<b>0,38</b>	1,00	—	—
Сапрофіти	-0,06	-0,03	-0,16	0,16	-0,04	0,03	-0,15	-0,11	1,00	—
Олігокарбофіли	-0,09	0,29	-0,19	0,11	-0,02	0,06	-0,19	-0,27	0,07	1,00

Кореляційний аналіз показав, що існують нестійкі зв'язки між фізико-хімічними та мікробіологічними показниками. Результати кластерного аналізу представлено на рис. 5.9.

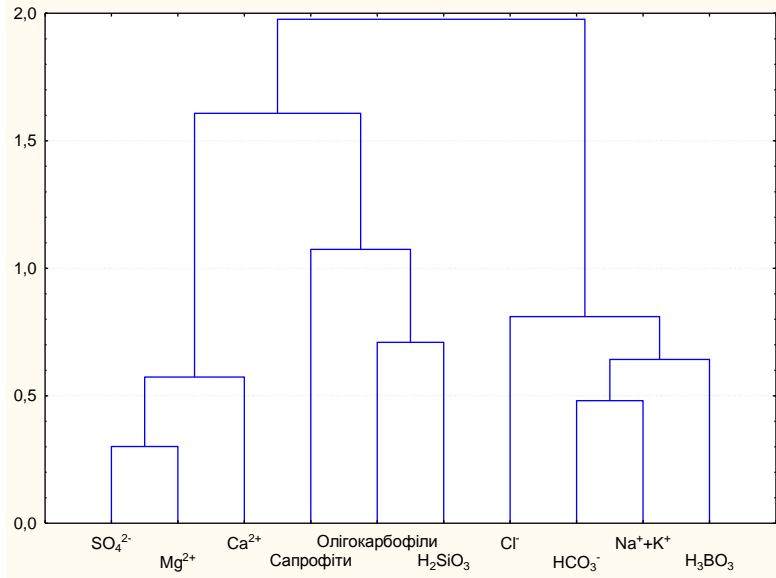


Рис. 5.9 — Результати кластерного аналізу МВ без специфічних компонентів та властивостей згідно методу Варда

Увесь масив фізико-хімічних та мікробіологічних параметрів розділився на дві основні групи: перша містить –  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}^++\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Друга містить –  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , сапрофіти олігокарбофіли. Друга група, в свою чергу, ділиться на дві підгрупи. В першу підгрупу входять –  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , в другу підгрупу – мікробіологічні показники (сапрофіти та олігокарбофіли) та  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Перша підгрупа відображає сольовий склад, який виражається наявністю іонів. Друга підгрупа доводить, що існує ряд мікроорганізмів, здатних розвиватися при концентрації солей [215]. У

першій групі найбільшою розчинністю характеризуються  $\text{KCl}$  і  $\text{NaCl}$ .

Міграція багатьох макрокомпонентів в підземних водах здійснюється переважно у вигляді складних асоціатів – комплексних сполук [215].

Більш чітко парагенетичні асоціації фізико-хімічних та мікробіологічних параметрів виявляються при вивченні багатомірних залежностей концентрацій за допомогою факторного аналізу (рис. 5.10).

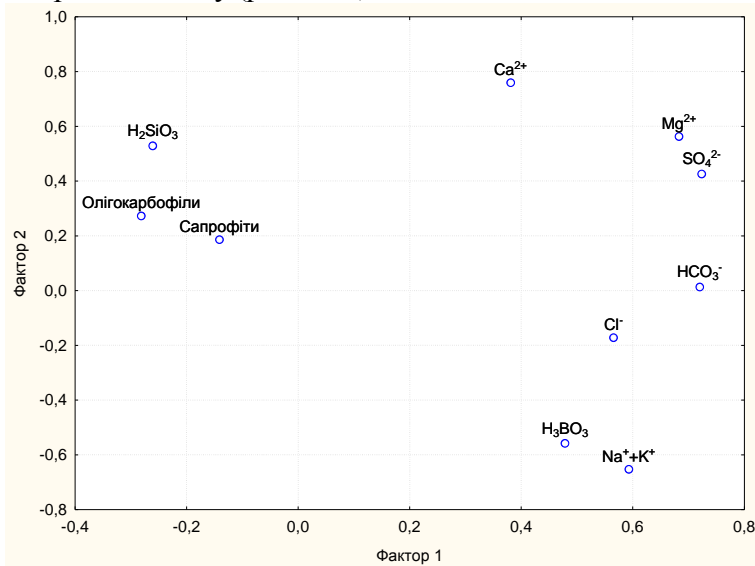


Рис. 5.10 — Діаграма факторних навантажень (метод принципів компонент)

На діаграмі факторного аналізу видно, що в МВ без специфічних компонентів та властивостей перший фактор домінує над другим. Перший фактор несе більше навантаження, ніж другий, характеризує сольовий склад ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) та поведінку кислот  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , і іонів –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+\text{+K}^+$ . Так, при наявності у воді сульфатів можуть

розвиватися сульфатредуючі бактерії [215]. Розчинення солей, у тому числі  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  та інших, викликає порушення адсорбційної рівноваги в породі –  $\text{CaCO}_3$  (вапняк),  $\text{MgCO}_3$  (магнезит),  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (доломіт) [282]. Вміст у природній воді солей Ca і Mg обумовлює жорсткість води.

Кореляційний аналіз фактичного матеріалу комплексних досліджень МВ без специфічних компонентів та властивостей показав наявність нестійких парних коефіцієнтів кореляції та від'ємних. На діаграмі кластерного аналізу видно, що усі показники фізико-хімічного складу в залежності від показників мікробіологічного стану поділяються на дві групи. Перша – пов'язана з кислотами та іонами. Друга – пов'язана з мікробіологічними показниками та відображає сольовий склад. На діаграмі факторного аналізу видно, що в МВ без специфічних компонентів та властивостей перший фактор домінує над другим.

Таким чином, статистичні методи досліджень дозволяють на підставі кореляційних взаємин розділити всю досліджувану вибірку, а так само відокремити особливості розподілу тих чи інших фізико-хімічних та мікробіологічних параметрів у МВ. Фізико-хімічне і математичне моделювання дає можливість не тільки прогнозувати зміни, але й управляти якістю підземних вод. Це підтверджує складність і різноманітність процесів формування специфічних властивостей підземних вод. Отримані результати дозволяють у новому контексті трактувати гідрогеохімію підземних вод.

**РОЗДІЛ 6**  
**РОЗРОБКА КРИТЕРІЇВ КОНТРОЛЮ**  
**ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ МІНЕРАЛЬНИХ ВОД,**  
**ЯКІ ЗАЛЕЖАТЬ ВІД ПРОДУКТІВ МЕТАБОЛІЗМУ**  
**ЇХ АУТОХТОННИХ МІКРООРГАНІЗМІВ**

**6.1 Загальне мікробне число**

Як було показано раніше (розділ 1), ЗМЧ при 20—22 °С в Україні на сьогодні не нормується, на відміну від європейських вимог, зазначених у Директиві 2009/54/ЄС [12]. Нормування та дотримання цього показника є необхідною умовою і тестом на безпечність їх вживання. Цей показник потребує наукового обґрунтування його введення в параметри безпечності МВ. Згідно вимог зазначеної Директиви 2009/54/ЄС показник безпечності ЗМЧ при 20—22 °С не повинен перевищувати 20 CFU/ml (у воді біля джерела).

Результати досліджень показали коливання кількісного представництва сапрофітних бактерій (ЗМЧ) від 0 до  $>10^4$  CFU/ml. Це обґрунтовує важливість введення в параметри безпечності МВ показника ЗМЧ при 20—22 °С через 72 години інкубації та оптимальність межі — 20 CFU/ml (біля джерела) за умови, що це значення слід вважати орієнтовним, а не максимально дозволеним значенням.

Високе значення ЗМЧ біля джерела може бути наслідком забруднення МВ. Тому, визначення цього показника та його нормування має значення у санітарно-епідеміологічному аспекті.

## 6.2 Ціанобактерії

Як показано у розділі 1, в Україні потребує вирішення проблема визначення вмісту мікродоростей та ціанобактерій в МВ. Тому, система критеріїв оцінки якісного стану у процесі моніторингу мінеральних природних вод повинна бути доповнена за рахунок визначення цієї мікробіоти, що буде сприяти безпечному використанню МВ як столових напоїв, так і лікувально-столових із профілактичною та терапевтичною метою. Для цього рекомендовано використання поживного середовища Чу-10 [249], яке широко використовується для культивування водоростей, включаючи діатомеї та ціанобактерії.

Дослідження декількох проб мінеральних природних вод України з метою визначення у них водоростей та ціанобактерій показало присутність останніх у воді. Так, у МВ с. Хижинці було знайдено клітини *Chaetoceros sp.*, *Nitzschia sp.*, пусті клітини діатомових водоростей.

У МВ свр. № 1393-Д смт. Сатанів присутні клітини *Chaetoceros sp.*, та на поживному середовищі Чу зареєстровано розвиток багаточисельних клітин ціанобактерій, ймовірно, роду *Cyanosarcina* (діаметром 1—2 мкм). У хлоридній натрієвій МВ Полтавської області знайдено клітини діатомових водоростей *Chaetoceros sp.*, *Pseudonitzschia delicatissima*, *Nitzschia closterium*, а також ціанобактерії *Oscillatoria sp.* та евгленові *Eutreptia sp.* Останні, як відомо, з'являються у водах при підвищенні евтрофікації. Ціанобактерії роду *Oscillatoria* можуть викликати плісневий запах та синтезувати мікроцистін. Ціанобактерії також знайдено ще у десяти МВ різного хімічного складу.

Отже, система критеріїв оцінки якісного стану у процесі моніторингу мінеральних природних вод повинна бути доповнена за рахунок визначення вмісту мікродоростей та ціанобактерій, що буде сприяти безпечному використанню МВ.

### **6.3 Каталаза**

Каталаза — фермент класу оксидоредуктаз, гемвісний хромопротеїд, що каталізує розклад пероксиду водню.

Біологічна роль каталази складається в захисті кліткових мембран від пероксиду водню, що утворюється при перекисному окисненні ліпідів. Серед антиоксидантних ферментів каталаза є одним з найбільш ефективних. Цей фермент продукується як клітинами багатьох тканин організму людини, так і різними мікроорганізмами. Особливе значення має розробка методу каталазної активності мікроорганізмів.

Результати досліджень свідчать про зниження каталазної активності води в процесі її зберігання. Каталазна активність МВ може бути використана в подальшому як додатковий критерій оцінки якості МВ.

### **6.4 Біохімічне споживання кисню**

Мікроорганізми, присутні у воді, в процесі своєї життєдіяльності використовують розчинений у воді кисень для біохімічного окиснення органічних речовин. Кількість кисню, яку використано в певний проміжок часу в процесі біохімічного окиснення органічних речовин, що присутні в МВ, називається біохімічним споживанням кисню (БСК).

Швидкість цього процесу залежить від багатьох факторів. Вважають, що при 20 °С за 5 діб окиснюється



біля 70 % сполук, за 10 та 20 діб — відповідно 90 та 99 %. Для практичних цілей використовують окиснення в стандартних умовах: тривалість інкубації 5 діб, температура  $(20 \pm 1)$  °С, відсутність доступу світла і повітря. Споживання кисню, визначене при цих умовах, називається п'ятидобовим біохімічним споживанням кисню — БСК<sub>5</sub>. Його знаходять як різницю між вмістом кисню в пробі води до та після інкубації. Вода вважається дуже чистою, якщо кількість кисню в ній за 5 діб зменшилась на величину до 1 mg/l, чистою — до 2 mg/l, забрудненою — більше 3 mg/l.

Згідно вимог СанПиН 4630-88 [285] БСК повне не повинно перевищувати при 20 °С для вод централізованого або нецентралізованого господарчо-питного водопостачання 3,0 mg/l.

Проведено визначення БСК<sub>5</sub> в досліджених МВ: кремнієва слабкомінералізована гідрокарбонатна магнієво-кальцієва вода джерела № 1 с. Хижинці Лисянського району Черкаської області; кремнієва слабкомінералізована хлоридно-гідрокарбонатна натрієва вода свердловини № 2 с. Знаменівка Новомосковського району Дніпропетровської області; з підвищеним умістом органічних речовин слабкомінералізована гідрокарбонатна складного катіонного складу свр. № 1393-Д с. Сатанів Городоцького району Хмельницької області (рис. 6.1).

Згідно результатів досліджень БСК<sub>5</sub> у всіх МВ було достатньо низьким (0,02 — 0,06 mg/l), винятком є МВ джерела № 1 с. Хижинці, відібраної в позагеологічних умовах, в якій вже на початку зберігання цей показник складав 0,49 mg/l. В процесі зберігання МВ головним чином спостерігається зростання БСК<sub>5</sub>, а для МВ джерела № 1 с. Хижинці, відібраної в природних умовах, після зростання протягом 4 та 5 місяців спостерігається значне зниження цього показника на шостому місяці зберігання

від 0,67 до 0,25 mg/l. Слід відзначити, що значення БСК<sub>5</sub> корелюють з вмістом сапрофітних мікроорганізмів МВ та не досягають ГДК для питних вод.

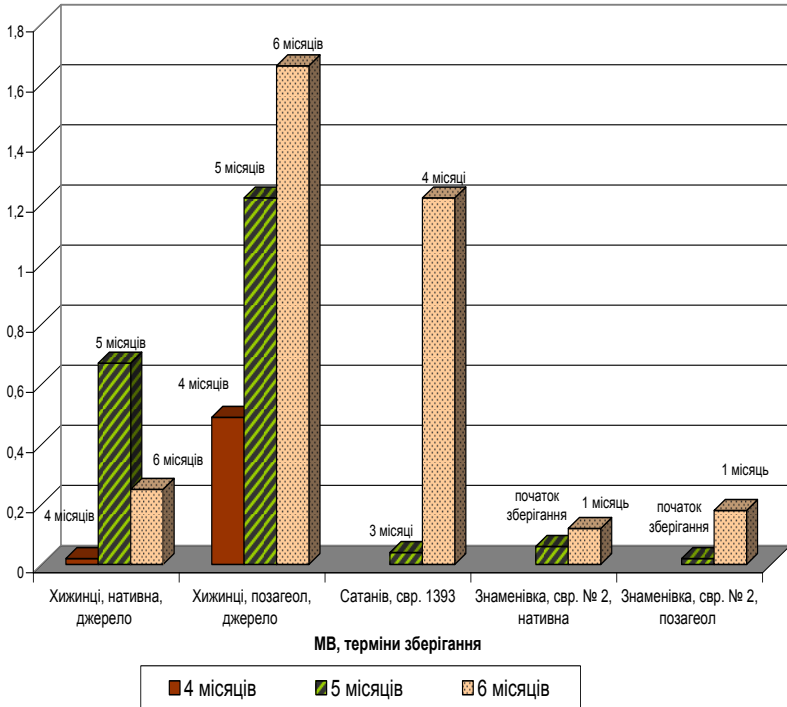


Рис. 6 — Динаміка БСК<sub>5</sub> в процесі зберігання

Опрацьовано метод визначення швидкості мікробіологічних процесів у МВ завдяки реєстрації вмісту кисню, з урахуванням того, що мікроорганізми в процесі своєї життєдіяльності використовують розчинений у воді кисень для біохімічного окиснення органічних речовин (табл. 6).

Споживання кисню на деструктивні процеси розраховували за формулою (6):

$$Q_d = (Q_{\text{поч}} - Q_{\text{кін}}) \times 24 / t, \quad (6)$$

де  $Q_d$  — величина деструкції  $C_{\text{орг}}$ ,  $\text{mgO}_2/(\text{l} \cdot \text{добу})$ ;

$Q_{\text{поч}}$  — вміст кисню в нативній воді,  $\text{mg/l}$ ;

$Q_{\text{кін}}$  — вміст кисню в кінці інкубації,  $\text{mg/l}$ ;

$t$  — час інкубації, годин.

Таблиця 6 — Характеристика швидкості мікробних процесів в МВ

Найменування водопункту	Величина деструкції $C_{\text{орг}}$ , $\text{mgO}_2/(\text{l} \cdot \text{добу})$	Кількість діоксиду вуглецю, $\text{mg}$
Джерело № 1 с.Хижинці, в природних умовах		
Початок зберігання	0,004	0,0044
5 місяців	0,134	0,1474
6 місяців	0,05	0,0550
Джерело № 1 с. Хижинці, в позагеологічних умовах		
Початок зберігання	0,098	0,1078
5 місяців	0,244	0,2684
6 місяців	0,332	0,3652
Свр. № 1393-Д с. Сатанів, в природних умовах		
Початок зберігання	0,008	0,0088
4 місяці	0,244	0,2684
Свр. № 2 с. Знаменівка, в природних умовах		
Початок зберігання	0,012	0,0132
1 місяць	0,024	0,0264
Сврд. № 2 с.Знаменівка, в позагеологічних умовах		
Початок зберігання	0,004	0,0044
1 місяць	0,036	0,0396

З урахуванням результатів споживання кисню розраховано кількість діоксиду вуглецю, що виділяється в процесі деструкції. 1  $\text{mg}$  кисню відповідає 1,1  $\text{mg}$  діоксиду вуглецю [218].

За результатами досліджень найвища швидкість мікробіологічних процесів спостерігається в МВ джерела № 1 с. Хижинці, відібраної в позагеологічних умовах.

Проведені дослідження підтверджують необхідність комплексного вивчення фізико-хімічних, гідрогеологічних і мікробіологічних показників МВ, оскільки на хімічний склад природних вод впливають як фактори їх формування, так і мікрофлора води, а хімічний склад, в свою чергу, впливає на життєдіяльність аутохтонних мікроорганізмів.

## ВИСНОВКИ

Результати геологічної, гідрогеологічної, геохімічної оцінки умов формування хімічного складу, фізико – хімічних та мікробіологічних досліджень різних за складом МВ свідчать про певні загальні закономірності взаємозв'язку цих критеріїв.

Коливання показників макрокомпонентного складу, вмісту специфічних біологічно активних компонентів та сполук, сумарного вектору біохімічних процесів впродовж зберігання у природних та позагеологічних умовах не приводить до зміни типів мінеральних природних вод.

Санітарно-мікробіологічний стан мінеральних вод відповідав вимогам ДСТУ 878-93 впродовж періоду спостережень (шість місяців).

Дані літератури свідчать, що мікробіота МВ є суттєвим чинником впливу на їх якість.

Дослідженням МВ притаманне розмаїття еколого-фізіологічних груп мікроорганізмів. Незначні зміни фізико-хімічних умов при зберіганні вод у позагеологічних умовах впливають на кількісний стан мікробіоти. Мікробіота МВ у позагеологічних умовах лише частково співпадає з мікробіотою мінеральних природних вод, які характеризуються найбільш метаболічно активними бактеріями.

Каталітична активність мінеральних природних вод вища за цей показник у штучно насичених діоксидом вуглецю МВ, що обумовлено, ймовірно, метаболічною активністю аутохтонної мікробіоти.

В природних та штучно насичених діоксидом вуглецю МВ вперше виявлено фосфатмобілізуючі бактерії, які перетворюють важкорозчинні неорганічні та органічні сполуки фосфору у більш доступну для споживання організмами форму — у вигляді ортофосфату.

Штучно насичені діоксидом вуглецю МВ мали значно меншу кількість цих бактерій, ніж природні. Також вперше виявлено мікроводорості (діатомові та ціанобактерії), які не погіршують якісний стан МВ.

Досліджені МВ відрізнялись різнонаправленим характером коливань бактерицидної дії за впливом на тест-культуру кишкової палички (*E.coli O55 K59*). Наприкінці періоду спостережень більшість зразків МВ характеризувались значною бактерицидністю.

Аутохтонна мікробіота МВ, головним чином бактерії роду *Pseudomonas* і споріднених родів, здатна продукувати вторинні метаболіти, зокрема, карбонові кислоти, які посідають важливе місце в синтезі інгібуючих або бактерицидних речовин та мають самостійну біоцидну та протизапальну дію. Тому визначення флуоресціюючих псевдомонад, як значимих продуцентів карбонових кислот, слід розглядати як адекватний метод контролю вторинних метаболітів. Слід визнати необхідним поглиблений моніторинг якості МВ на основі комплексної оцінки взаємозв'язку хімічних і мікробіологічних показників і обґрунтування ролі вторинних метаболітів аутохтонної мікробіоти у формуванні біологічної активності і бальнеологічної цінності МВ.

Розроблений метод визначення каталазної активності МВ дозволяє включити каталазу активність мінеральної води до додаткових показників її якості.

Математичний аналіз кореляційних зв'язків між показниками фізико-хімічного та мікробіологічного складу МВ України показав наявність стійких зв'язків різного характеру між фізико-хімічними та мікробіологічними показниками МВ із специфічними компонентами та сполуками, які диференціюються в залежності від складу останніх (кремнієві, борні, з підвищеним умістом

органічних речовин), та помірні рівні таких зв'язків для МВ без специфічних компонентів та властивостей.

Обґрунтовано необхідність розширення переліку показників якості мінеральних вод за рахунок визначення сапрофітних бактерій, мікроводоростей та ціанобактерій, каталазної активності та карбонових кислот, що забезпечує відповідність якісної оцінки природних мінеральних вод України європейським вимогам. Впровадження даних показників дозволить підвищити якість оцінки бальнеологічної цінності природних МВ при їх використанні із профілактичною та терапевтичною метою, що є важливим фактором збереження та укріплення здоров'я населення України.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Колесник Е.О. Мінеральні води України / Е.О. Колесник, К.Д. Бабов — К.: Купріянова, 2005. — 560 с.
2. Води мінеральні фасовані. Технічні умови : ДСТУ 878-93. — [Чинний від 1995-01-01]. К. : Держстандарт України, 1994. — 88 с. — (Державний стандарт України).
3. Коммунальная гигиена / [Е.И. Гончарук, В.Г. Бардов, С.И. Гаркавый, О.П. Яворовский]; под. ред. Е. И. Гончарука. — К.: Здоров'я, 2006. — 792 с.
4. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник / Г.С. Фомин. — 4-е изд. перераб. и доп. — М.: Протектор, 2010. — 1008 с.
5. Knobeloch L. Blue Babies and Nitrate-Contaminated Well Water / L. Knobeloch, B. Salna, A. Hogan // *Environmental Health Perspectives*, 2000. — V. 108, № 7. — P. 675—678.
6. Cemek M. Nitrate and nitrite levels in fruity and natural mineral waters marketed in western Turkey / M. Cemek, L. Akkaya, Yavuz O. Birdane [et al.] // *J. of Food Composition and Analysis*, 2007. — V. 20, № 3—4. — P. 236—240.
7. Нікіпелова О.М. Гігієнічні нормативи щодо мінеральної лікувально-профілактичної води та лікувальної води / О.М. Нікіпелова, А.Ю. Кисилевська, Л. Б. Солодова // *Медицина реабілітація, курортологія, фізіотерапія*, 2011. — № 2. — С. 60.



8. Леонова С.В. До питання використання та контролю якості мінеральних та питних вод / С.В. Леонова, Г.К. Біціллі, Л.Б. Солодова // Медична реабілітація, курортологія, фізіотерапія, 2011. — № 2. — С. 61.
9. Бабов К.Д. Мінеральні води Полтавщини / За ред. К.Д. Бабова, О.М. Нікіпелової, О.Д. Гавловського. — К.: КІМ, 2010. — 220 с.
10. Ларин В.Е. Общее микробное число в бутилированной воде / В.Е. Ларин, Е.Н. Ахапкина // Питьевая вода. — 2007. — № 4. — С. 2—5.
11. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» ДСанПін 2.2.4-171-10 — [Чинний від 19.09.2011]. — К.: МОЗ України, 2010. — 64. — (Державні санітарні норми та правила).
12. Directive 2009/54/EC of the European Parliament and of the council of 18 June 2009 on the exploitation and marketing of natural mineral waters (Recast) (Text with EEA relevance) [Електронний ресурс] / Режим доступу:  
[http://www.fsai.ie/uploadedFiles/Legislation/Food\\_Legislation\\_Links/Water/Dir2009\\_54.pdf](http://www.fsai.ie/uploadedFiles/Legislation/Food_Legislation_Links/Water/Dir2009_54.pdf).
13. Руководство к лабораторным занятиям по коммунальной гигиене: учебн. пособие / Е.И. Гончарук, Р.Д. Габович, С.И. Гаркавый и [др.]; под ред. Е.И. Гончарука. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Медицина, 1990. — 416 с.
14. Коммунальная гигиена / К.И. Акулов, К.А. Буштуева, Е.И. Гончарук и др. — М.: Медицина, 1986. — 608 с.
15. Порядок здійснення медико-біологічної оцінки якості та цінності природних лікувальних ресурсів, визначення методів їх використання. Наказ Міністерства охорони здоров'я України № 243 від

- 02.06.2003 року; зареєстровано в Міністерстві юстиції України за №752/8073 від 29 серпня 2003 року.
16. Ніколенко С.І. Посібник з методів контролю природних мінеральних вод, штучно-мінералізованих вод, напоїв на їх основі та преформованих засобів. Ч.2. Мікробіологічні дослідження / С.І. Ніколенко, С.М. Глуховська, О.М. Хмелєвська, В.Б. Петровська. — Київ: КІМ —2011 р. — 51 с.
  17. Asano T. Groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater: health and regulatory considerations / T. Asano, J. A. Cotruvo // *Water Research*. — 2004. — V. 38, № 8. — P. 1941—1951.
  18. Doria M. F. Bottled water versus tap water: understanding consumers-preferences / M. F. Doria // *J Water Health*. — 2006. — V. 4, № 2. — P. 271—276.
  19. Romano G. Occurrence of gram-negative bacteria in drinking water undergoing softening treatment / G. Romano // *Zentrabl. Hyg. Umweltmed.* — 1997. — V. 200, № 8. — P. 152 — 162.
  20. Кочемасов З.Д. Санитарная микробиология и вирусология / З.Д. Кочемасов, С.А. Ефремов, А.М. Рыбакова. — М.: Медицина, 1987. — 352 с.
  21. Villari P. Molecular Typing of *Aeromonas* Isolates in Natural Mineral Waters / P. Villari, M. Crispino, P. Montuori // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2003. —V. 69, № 1. — P. 697 — 701.
  22. Зотова В.И. Современное состояние санитарно-микробиологической оценки качества пресных и минеральных вод / В.И. Зотова, Л.Н. Панова, М.И. Афанасьева // *Вопросы курортологии, физиотерапии и леч. физ-ры.* — 2004. — № 3. — С. 49—51.
  23. Леонова С. В. Щодо моніторингу якості мінеральних та питних вод / С.В. Леонова, Г.К. Біціллі // *X*

- підсумкова наукова сесія Укр НДІ МР та К. Матеріали VIII підсумкової наукової сесії УкрНДІ МРтаК, Одеса — 2010. — С. 62—63.
24. Guidelines for drinking water quality / World Health Organisation. — The 4d ed. — V.1. Recommendations. — Geneva: 2011. — 541 p.
  25. Панорама охорони здоров'я населення України / А.В. Підаєв, О.Ф. Возіанов, В.Ф. Москаленко [та ін.] — К.: Здоров'я, 2003. — 396 с.
  26. Руководство по контролю качества питьевой воды — 2-е изд. Всемирная организация здравоохранения, 1994. — С. 20.
  27. Покровский В.И. Медицинская микробиология / В.И. Покровский, О.К. Поздеев. — М.: ГЭОТАР МЕДИЦИНА, 1999. — 1200 с.
  28. Heterotrophic Plate Counts and Drinking-water Safety / J. Bartram, J. Cotruvo, M. Exner [et al.] // The Significance of HPCs for Water Quality and Human Health Published on behalf of the World Health Organization by IWA, 2003. — P. 256.
  29. Reasoner D. J. Heterotrophic plate count methodology in the United States / D.J. Reasoner // Int. J. Food Microbiol. — 2004. — V. 92, № 3. — P. 307—315.
  30. Occurrence of gram-negative bacteria in drinking water undergoing softening treatment. Zentralbl Hyg Umweltmed / G. Romano, S. Stampi, Zanetti F. De Luca G [et al.] // Zentrabl. Hyg. Umweltmed. — 1997. — V. 200, № 2. — P. 152—162.
  31. DNA relatedness among *Pseudomonas* strains isolated from natural mineral waters and proposal of *Pseudomonas veronii* sp. nov. / M. Elomari, L. Coroler, B. Hoste [et al.] // Int. J. Syst. Bacteriol. — 1996. — V. 46, № 4. — P. 1138—1144.
  32. Varga L. Bacteriological quality of bottled natural mineral

- waters commercialized in Hungary / L. Varga // Food Control. — 2011. — V. 22, № 2. — P. 333—336.
33. Идентификация бактерий рода *Pseudomonas* методами компьютерного анализа / О.И. Коцофляк, О.Н. Рева, Е.А. Киприанова [и др.] // Мікробіологічний журнал. — 2003. — Т. 6, № 65. — С. 3—12.
34. Сорокина Т.А. Почвенные организмы как компоненты биогеоценоза / Т.А. Сорокина, Е.Н. Мишустин, Е.Н. Писарчук. — М.: Наука, 1984. — С. 199—218.
35. Sevcova H. Microbiological control of the water bottling process / H. Sevcova // Cent Eur. Public Health. — 1999. — V. 74, № 11. — P. 182—184.
36. Sevcova H. Survey of the microbiological quality of bottled water / H. Sevcova // Cent Eur. Public Health. — 1998. — V. 61, № 2. — P. 42—44.
37. Morais P. Alterations in the major heterotrophic bacterial populations isolated from a still bottled mineral water / P. Morais, da Costa M. // J. Appl. Bacteriol. — 1990. — V. 69, № 5. — P. 750—757.
38. Stelz A. Microbiological condition of bottled natural mineral waters, drinking waters, as well as waters from mineral spring / A. Stelz // Gesundheitswesen. — 1997. — V. 59, № 11. — P. 649—655.
39. Горваль А.К. Закономірності розвитку мікробіологічних процесів у фасованій воді та умови їх стабілізації : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. мед. наук : спец. 14.02.01 — гігієна / А.К. Горваль. — Київ, 2005. — 20 с.
40. Leclerc H. Microbiological safety of natural mineral water / H. Leclerc, A. Moreau // Microbiol Rev. — 2002. — V. 26, № 2. — P. 207—222.
41. Loy A. Diversity of Bacteria Growing in Natural Mineral Water after Bottling / A. Loy, W. Beisker, H. Meier // Applied and Environmental Microbiology. — 2005. — V.

- 71, № 7. — P. 3624—3632.
42. Gonzalez C. Bacterial flora in bottled uncarbonated mineral drinking water / C. Gonzalez, C. Gutierrez [et al.] // *Can. Microbiology*. — 1987. — V. 33, № 8. — P. 1120—1125.
43. Presence and Persistence of *Legionella spp.* In Groundwater / J. Costa, I. Tiago, M.S. da Costa [et al.] // *Appl. and Environm. Microb.* — 2005. — V. 71, № 2. — P. 663—671.
44. Conditions that regulate the growth of moulds inoculated into bottled mineral water / M.V. Criado, V.E. Fernández Pinto, A. Badessari [et al.] // *Int J Food Microbiol.* — 2005. — V. 99, № 3. — P. 343—349.
45. Cabral D. Fungal spoilage of bottled mineral water / D. Cabral, P. Fernández\_ // *Int J Food Microbiol.* — 2002. — V. 72, № 1—2. — P. 73—76.
46. Nichols R.A.B. Identification of *Cryptosporidium spp.* Oocysts in United Kingdom Noncarbonated Natural Mineral Waters and Drinking Waters by Using a Modified Nested PCR-Restriction Fragment Length Polymorphism Assay / R. A. B. Nichols, B. M. Campbell, H. V. Smith // *Appl. and Environ. Microb.* — 2003. — V. 69, № 7. — P. 4183—4189.
47. Bottled mineral waters polluted by protozoa in Mexico / F. Rivera, M. Galvan, E. Robles [et al.] // *J. Protozool.* — 1981. — V. 28. — P. 54—56.
48. Dive D. Les amibes dans les eaux d'alimentation: evaluation des risqué / D. Dive, J. P. Picard, H. Leclerc // *Ann. Microbiol. Inst. Pasteur.* — 1979. — V. 130. — P. 487—498.
49. Franco R.M.B. Occurrence of *Cryptosporidial Oocysts* and *Giardia Cysts* in Bottled Mineral Water Commercialized in the City of Campinas, State of São Paulo, Brazil / R.M.B. Franco, R.C. Neto // *Brazil. Mem.*

- Inst. Oswaldo Cruz. — 2002. — V. 97. — P. 205—207.
50. Norwalk-Like Virus Sequences in Mineral Waters: One-Year Monitoring of Three Brands / C. Beuret, D. Kohler, A. Baumgartner [et al.] // *Applied and Environmental Microbiology*.— 2002. — V. 68, № 4. — P. 1925—1931.
51. Reverse transcription-PCR analysis of bottled and natural mineral waters for the presence of noroviruses / G. T. Lamothe, T. Putallaz, H. Joosten [et al.] // *Appl. and Environm. Microb.* — 2003. —V. 69, № 11. — P. 6541—6549.
52. Gassilloud B. Presence of Viral Genomes in Mineral Water: a Sufficient Condition To Assume Infectious Risk? / B. Gassilloud, L. Schwartzbrod, C. Gantzer // *Applied and Environmental Microbiology*. — 2003. — V. 69, № 7. — P. 3965—3969.
53. Ніколенко С.І. Водорості та ціанобактерії у мінеральних водах / С.І. Ніколенко, О.М. Хмелевська, Д.О. Нестерова // XIII з'їзд Товариства мікробіологів України імені С.М. Виноградського: тези доповідей, м. Ялта 01 — 06 жовт. 2013 р. — Сімферополь. — С. 186.
54. Гуревич М.С. Некоторые факторы биогенного метаморфизма подземных вод / М.С. Гуревич // *Труды лаборатории гидрогеологических проблем им. Акад. Саваренского*. — М., 1958. — 16. — С. 245—255.
55. Германов А.И. Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод / А. И. Германов, В. М. Пантелеев, В. М. Швец . — М.: Недра. 1975. — 135 с.
56. Селиванова С.В. Микробиологические показатели подземных вод и их нефтепоисковое значение / С.В. Селиванова. — *Труды Всес.нефт.НИИ геологоразвед. ин-та*. — 1969. — 277. — С. 208—216.

57. Мехтиева В.Л. Распространение микроорганизмов в пластовых водах Куйбышевского Поволжья и сопредельных районов / В.Л. Мехтиева. — Геохимия. — 1962. — № 8. — С. 707—719.
58. Смирнов В.В. Бактерии рода *Pseudomonas* / В.В. Смирнов, Е.А. Киприанова. — К.: Наукова думка, 1990. — 264 с.
59. Casanovas-Massana A. Diversity of the heterotrophic microbial populations for distinguishing natural mineral waters / A. Casanovas-Massana, A.R. Blanch // Int. J. Food Microbiol. — 2012. — V. 153, № 1—2. — P. 38—44.
60. Analysis of the interaction between autochthonous bacteria and packaging material in PVC-bottled mineral water / M.E. Guerzoni, R. Lanciotti, M. Sinigaglia [et al.] // Microbiol. Res. — 1994. — V. 149, № 2. — P. 115—122.
61. Influence of autochthonous bacteria on the longevity of *Escherichia coli* in bottled mineral water / R. Ducluzeau, J. Nicolas, J. Galpin [et al.] // Sciences des aliments. — 1984. — № 4. — P. 585—593.
65. Максимович К.А. Микробиологическая характеристика минеральных вод / К.А. Максимович. — К.: Здоровье, 1980. — С. 25—38.
62. Влияние красного света и озона на аутохтонную микрофлору питьевой воды «Туран» / К.Д. Бабов, Е.М. Никипелова, С.И. Николенко [и др.] // Мат. 2-го межд. симпозиума «Экология человека и медико-биологическая безопасность населения», Бенидорм, Испания, 2006. — С. 24—27.
63. Николенко С.И. Терапевтические активные метаболиты микрофлоры минеральных вод / С.И. Николенко, Н.Г. Славина, К.Б. Зайцева, С. Н. Глуховская // Сб. научн. статей «Вода и

- здоровье-2001», 2001. — С. 159—164.
64. Кузнецов С.И. Методы изучения водных микроорганизмов. К вопросу о роли активированной природной минеральной воды в повышении гемоглобина крови человека на примере биогенной воды Туран / С. И. Кузнецов, Г. А. Дубинина. — М.: Наука, —1989. — 285 с.
65. Щербак В.П. К вопросу окислительно-восстановительного состояния минеральных вод. Вопросы экспериментальной и клинической курортологии и физиотерапии. / В.П. Щербак, Н.И. Коновалова, Л.Н. Нестерова. — М.: Труды ЦНИИКиФ, 1972. — 20. — С. 229—233.
66. Rosenberg E. The hydrocarbon-oxidizing bacteria / E. Rosenberg, D. Gutnick // *Prokaryotes*, Berlin. — 1981. — № 1. — P. 903—912.
67. Ніколенко С.І. Мікробіологічна характеристика мінеральних вод свердловин № 6-РК, №7-РК «Клінічного Санаторію Примор'є», АР Крим / С.І. Ніколенко, О.В. Новодран, О.М. Хмелевська [та ін.] // *Вестник физиотерапии и курортологии*. — 2008. — Т.14, № 2. — С. 155.
68. Ніколенко С.І. Мікробний ценоз мінеральних вод застосовуваних при порушенні вуглеводного обміну у людини / С.І. Ніколенко, Л.О. Осіпчук, Л. Б. Солодова // *Медична реабілітація*. — 2003. — № 2 (34). — С. 48—49.
69. Shmidt-Lorentz W. Untersuchungen über den Keimgehalt von unkarbonisiertem, natürlichem Mineralwasser und Überlegungen zum bakteriologisch-hygienischen Beurteilen von unkarbonisiertem Mineralwasser / W. Shmidt-Lorentz // *Chem Microbiol., Technol. Lebensm.* — 1974. — V. 3, № 4. — P. 175—184.
70. Бутилированная вода: типы, состав, нормативы / под



- ред. Д. Сениор, Н. Деге; пер. с англ. Е. Бровниковой, Т. Зверевич. — СПб. : Профессия, 2006. — 424 с.
71. Schmidt-Lorentz W. Microbiologic der naturlicheu Mineralwasser / W. Schmidt-Lorentz // *Alimenta*. — 1975. — 14, № 6. — P. 175—184.
72. Schmidt-Lorentz W. Microbiological characteristics of natural mineral water / W. Schmidt-Lorentz // *Ann. Ist. Super. San.* — 1976. — V. 12, № 2—3. — P. 93—112.
73. Садиков Я.С. О каталитической активности целебных минеральных вод / Я.С. Садиков // *Вопросы курортологии, физиотерапии и ЛФК*, 1970. — № 1. — С. 41—44.
74. Николенко С.И. Микроорганизмы минеральных вод, способные ухудшать органолептические показатели / С.И. Николенко // *Мат. наук.-практ. конф з міжнар. Участью «Актуальні проблеми застосування мінеральних вод у медичній практиці» Трускавець-Моршин, 2001.* — С. 36.
75. Мікробні ценози деяких радонових мінеральних вод м. Хмільник / Ніколенко С.І., Глуховська С.М., Солодова Л.Б. [та ін.] // *Мат-ли наук.-практ. конфер. медпрацівників Укрзалізниці та санаторно-курортних закладів України, присвяч. 55-річчю з дня заснування Медичного центру реабілітації залізничників Південно – Західної залізниці, Хмільник.* — 2008. — С. 112—113.
76. Балашова В.В. Микроорганизмы, окисляющие железо и марганец Хемосинтез: К 100-летию открытия Виноградским / В.В. Балашова, Г.А. Дубинина. — М.: Наука, 1989. — С. 101—122.
77. Ніколенко С.І. Мікробний ценоз та бактерицидна дія мінеральних вод / С.І. Ніколенко, О.М. Нікіпелова, А.В. Мокієнко // *Мат. конф., приурочені до дня Науки «Сучасні проблеми епідеміології, мікробіології та*

- гігієни», Львів. — 2007. — випуск № 5 — С. 243—246.
78. Dott W. Microbiologische Untersuchungen eines mit kohlen wasserstoffen verunreinigten Grund wasser. 1. Mitt Quantitative und qualitative Verteilung von Bakterienpopulationen / W. Dott, C. Frank, P. Werner // H Zbl. Bacteriol. — 1984. — V. 180, № 1. — P. 62—75.
79. Николенко С. И. Микрофлора слабоминерализованных вод типа «Нафтуса» и её влияние на бальнеологические свойства: автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. биол. наук: спец. 03.00.07, 14.00.34 «Микробиология» / Николенко Светлана Ивановна; Институт микробиологии Академии наук Беларускай ССР. — Минск, 1988. — 22 с.
80. Кузнецова З.Н. Изучение влияния сульфатредуцирующих и метанобразующих бактерий на газовый и химический состав подземных вод п-ва Челекон / З.Н. Кузнецова // Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. Сб. научн. тр. / ВСЕГИНГЕО. М. — 1959. — № 18. — С. 59—65.
81. Перетятко Т.Б. Сульфатвідновлювальні бактерії Яворівського сіркового родовища / Т.Б. Перетятко, С.О. Гнатуш, С.П. Гудзь // Мікробіол. журн. — 2006. — Т. 68, № 5. — С. 87—93.
82. Гудзь С. П. Регулювання рівня сульфатів, сірководню та важких металів у техногенних водоймах сульфатвідновлювальними бактеріями / С. П. Гудзь // Мікробіологічний журнал. — 2011. — Т. 73, № 2. — С. 33—37.
83. Галушка А. Бактерії циклу сірки та їхня роль у природі / А. Галушка, Т. Перетятко, С. Гудзь // Вісник Львів. ун-ту. Серія біологічна. — 2007. — № 43. — С. 61—77.
84. Мороз О.М. Вплив важких металів на ріст та

- відновлення сульфатів *Desulfovibrio desulfuricans* / О.М. Мороз // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія біологія. — 2009. — 26. — С. 193—202.
85. Svorcova L. Occurrence of desulphurizing bacteria in mineral waters and their cultivation / L. Svorcova // Folia microbial. — 1971. — V. 16, № 6. — P. 510.
86. Svorcova L. Vliv chemickeho slozeni a temploty vody na microfloru mineralnich vod / L. Svorcova // Vodni hospod. — 1978. — 28, № 10. — P. 280.
87. Мікрофлора води озера “Яворівське” / О. М. Мороз, Я. І. Колісник, О. І. Подопригора [та ін.] // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія біологія. — 2008. — № 24. — С. 131—138.
88. Нікіпелова О.М. Фізико-хімічний склад і мікробний ценоз мінеральних вод України, які містять умовно есенціальні мікроелементи: бор та кремній / О.М. Нікіпелова, С.І. Ніколенко, Л.Б. Солодова // Український бальнеологічний журнал. — 2001. — № 4. — С. 59—63.
89. Феодосиади Н.И. Микрофлора, бактериостатическое и бактерицидное действие термальных вод Зауралья: автореф. на соискание ученой степени канд. мед. наук: спец. 03096 «Микробиология» / Н.И. Феодосиади. — Свердловск, 1970. — 20 с.
90. Тронова Т.М. Микрофлора и антибактериальные свойства минеральных вод юго-восточной части Западной Сибири и прилегающих Красноярского края: автореф. на соискание ученой степени канд. биол. наук: спец. 03.00.07 «Микробиология» / Тронова Татьяна Михайловна; — Алма-Ата, 1980. — 18 с.
91. Ducluzeau R. Influence of autochthons bacteria on the longevity of *Escherichia coli* in bottled mineral water / R. Ducluzeau // Sciences and aliments. — 1984. — № 4. —

- P. 585—593.
92. Budzikiewicz H. Secondary metabolites from fluorescent pseudomonas / H. Budzikiewicz // FEMS Microb.Reviews. — 1993. — № 104. — P. 209—228.
  93. Leisinger T. Secondary metabolites of the fluorescent pseudomonas / T. Leisinger, R. Margraff // Microb. Reviews. — 1979. — № 43. — P. 422—442.
  94. Thomashow L.S. Role of a phenazine antibiotic from *Pseudomonas fluorescens* in biological control of *Gaeunmannomyces graminis* var. *tritici* / L.S. Thomashow, D.M. Weller // J. of Bacteriology. — 1988. — № 170. — P. 3499—3508.
  95. Howell C.R. Suppression of Phthium ultimum-induced damping off of cotton seedlings by *Pseudomonas fluorescens* its antibiotic pyoluteorin / C.R. Howell, R.D. Stipanovic // Phytopathology. — 1980. — № 70. — P. 712—715.
  96. Howell C.R. Control of Rhizoctonia solani on cotton seedlings with *Pseudomonas fluorescens* and with antibiotic produced by the bacterium / C. R. Howell, R. D. Stipanovic // Phytopathology. — 1979. — № 69. — P. 480—482.
  97. Lindberg G.D. An antibiotic lethal to fungi / G.D. Lindberg // Plant Disease. — 1981. — № 65. — P. 689—683.
  98. Iron-chelating compounds produced by soil pseudomonads: correlation with fungal growth inhibition / P.A.Vandenbergh, C.F. Gonzalez, A.M. Wright [et al.] // Appl. and Envirom. Microb. — 1983. — № 46. — P. 128—132.
  99. *Pseudomonas* as antagonists of plant pathogens in the rhizosphere: role of the antibiotic 2,4-diacetylphloroglucinol in the suppression of black root rot of tobacco / C. Keel, P. H. Wirthner, T. H. Oberhansli

- [et al.] // Symbiosis. — 1990. — № 9. — P. 327—341.
100. Isolation of 2,4-diacetylphloroglucinol from a fluorescent pseudomonad and investigation of physiological parameters influencing its production / P. Shanahan, D.J. O'Sullivan, P. Simpson [et al.] // Appl. and Environ. Microb. — 1992. — № 58. — P. 353—358.
101. Taj A. Antimicrobial effects of Alum and Sulphur on bacteria isolated from Mineral and Hospital water // A. Taj, R. Baqai / Microb. Science . — 2007. — № 16. — P. 10—13.
102. Ніколенко С. І. Оцінка бактерицидності мінеральних вод України / С.І. Ніколенко, Л.О. Осіпчук, С.Л. Солодова // Український бальнеологічний журнал. — 2002.— № 1. — С. 74—77.
103. Маслов Ю.Н. Микробиологические аспекты бальнеотерапии с использованием сульфатно-хлоридных минеральных вод : автореф. на соиск. уч. степ. д. мед. н.: спец. 14.00.51, 03.00.07 / Маслов Юрий Николаевич; — Москва, 2005. — 46 с.
104. Митропольская Н.Ю. Микрофлора слабоминерализованных вод западноукраинских месторождений и пути стабилизации их лечебных свойств: автореф. на соискание ученой степени канд. биол. наук: спец. 03.00.07 — Микробиология / Н.Ю. Митропольская; — Киев, 1984. — 21 с.
105. Конотоп Г.И. Изучение микрофлоры минеральной воды «Нафтуса» в процессе эксплуатации Трускавецкого месторождения : автореф. дис. канд. биол. наук: 03.00.07 / Г.И. Конотоп; Ордена Трудового Красного Знамени Институт микробиологии и вирусологии им. Ак. Д.К. Заболотного — Киев, 1983. — 22 с.
106. Survival of *Escherichia coli* O157:H7 in bottled natural mineral water / M. Kerr, M. Fitzgerald, J. Sheridan J [et

- al.] // J. Appl. Microbiol. — 1999. — V. 87, № 6 . — P. 833—841.
107. Survival of allochthonous bacteria in still mineral water bottled in polyvinyl chloride (PVC) and glass / L. Moreira, P. Agostinho, P.V. Morals [et al.] // J. Appl. Bacteriol. — 1994, № 77. — P. 334—339.
108. Survival characteristics of pathogens inoculated into bottled mineral water Rita Ramalho / A. Afonso, J. Cunha, P. Teixeira [et al.] // Food Control . — 2001 . — V. 12, № 5. — P. 311—316.
109. Survival of *Escherichia coli* and *Aeromonas hydrophila* in Non-Carbonated mineral water/ E. Korzeniewska, Z. Filipkowska, D. Zarnoch [et al.] // Polish journal of microbiology. — 2005. — V. 54, P. 35— 40.
110. Evaluation of survival patterns and cellular injury of *Pseudomonas aeruginosa* in different bottled waters stored under various conditions paula Teixeira / J. Cunha, H. Albano, R. Ramalho [et al.] // J. of Food Safety. — 2007. — V. 21, № 3. — P. 167—180.
111. Survival and growth of *Pseudomonas aeruginosa* in natural mineral water: a 5-year study / P. Legnani, E. Leoni, S. Rapuano [et al.] // Int. J. Food Microbiol. — 1999. — V. 53, № 3. — P. 153—158.
112. Микробный состав и бактерицидные свойства биокомпонентов природного происхождения и их углеродных композитов / Е.М. Никипелова, С.С. Ставицкая, С.И. Николенко [и др.] // Ученые записки Таврического нац. ун-та им. В.И. Вернадского. — Серия Биология, химия. — 2009. — Т. 22, № 4. — С. 322—331.
113. Дагилис П.Ю. К вопросу действия минеральных вод на носительство патогенных стафилококков / П. Ю. Дагилис, Н. А. Дзекунскене // Вопросы курортологии и физиотерапии. Матер.науч.-

- практ.конф. физиотерапевтов и курортологов Лит. ССР. — Вильнюс, 1983. — С. 403—407.
114. Ketchum B.H. Processes contributing to the decrease of coliform bacteria in a tidal estuary / B.H. Ketchum, J.C. Ayers, R.F. Vaccaro // *Ecology*. — 1952. — V. 33. — P. 247 — 258.
  115. Leclerc H., *Microbiologie: le tube digestif, Veau et les aliments* / H. Leclerc, D.A.A. Mossel. — Doin ed.: Paris, 1989.
  116. Zimmerman R. Simultaneous determination of the total number of aquatic bacteria and the number there of involved in respiration / R. Zimmerman, R. Iturriaga, J. Becker-Birck // *Applied and Environmental Microbiology*. — 1978.—V. 36. — P. 926 — 935.
  117. A tentative direct microscopic method for counting living marine bacteria / K. Kogure, U. Simidu, N. Taga [et al.] // *Canadian Journal Microbiology*. — 1979.—V. 25. — P. 415 — 420.
  118. Viable but non-culturable *Vibrio cholerae* and related pathogens in the environment: implications for release of genetically engineered microorganisms / R.R. Colwell, P.R. Brayton, D.J. Grimes [et al.] // *Biotechnology*. — 1985.—V. 2. — P. 817 — 820.
  119. Roszak D.B. Metabolic activity of bacterial cells enumerated by direct viable count / D.B. Roszak, R.R. Colwell // *Applied and Environmental Microbiology*. — 1987.—V. 53. — P. 2889 — 2983.
  120. Roszak D.B. Survival strategies of bacteria in the natural environment / D. B. Roszak, R. R. Colwell // *Microbiological Reviews*. — 1987.—V. 51. — P. 365 — 379.
  121. Delabroise A.M. Le raicrobisme naturel de l'eau minerale, son developpement, son innocuite sur l'organisme / A.M. Delabroise, R. Ducluzeau // *Annales d'hygiene*,

- Medecine et Nutrition. — 1974.— V. 10. — P. 189 — 192.
122. Ducluzeau R. La microflore autochtone de l'eau minerale: nature, caracteres physiologiques, signification hygienique / R. Ducluzeau, J.M. Bochand, S. Dufresne // Medecine et Nutrition. — 1976.— V. 12, N 2. — P. 115 — 119.
123. Ducluzeau R. Longevity of various bacterial strains of intestinal origin in gas-free mineral water / R. Ducluzeau, S. Hudault, J.V. Galpin // European Journal of Applied Microbiology. — 1976.— V. 3. — P. 227 — 236.
124. Lucas F. Antagonistic role of various bacterial strains from the auto-chthonous flora of gas-free mineral water against *Escherichia coli* / F. Lucas, R. Ducluzeau // Sciences des Aliments. — 1990.— V. 10. — P. 62 — 73.
125. Lucas, F. Behaviour of the autochthonous flora of mineral water from Vittel in the digestive tract of axenic mice, its antagonistic effect on *Escherichia coli* in vitro / F. Lucas, R. Ducluzeau // Rivista Italiana d'igiene. — 1990.— V. 50. — P. 383 — 393.
126. Survival of allochthonous bacteria in still mineral water bottled in polyvinyl chloride (PVC) and glass / L. Moreira, P. Agostinho, P. V. Morais [et al.] // Journal of Applied Bacteriology. — 1994.— V. 77. — P. 334 — 339.
127. Burge S.H. The survival of enteropathogenic bacteria in bottled mineral water / S. H. Burge, P. R. Hunter // Rivista Italiana d'igiene. — 1990.— V. 50. — P. 401 — 406.
128. Karapinar M. Survival of *Yersinia enterocolitica* and *Escherichia coli* in spring water / M. Karapinar, S.A. Goniil // International Journal of Food Microbiology. — 1991.— V. 13. — P. 315 — 320.
129. Chalmers R.M. Waterborne *Escherichia coli* 0157 / R.M.



- Chalmers, H. Aird, F.J. Bolton // Journal of Applied Microbiology. — 2000. — V. 88. — P. 124S — 132S.
130. Taxonomic study of bacteria isolated from natural mineral waters: proposal of *Pseudomonas jessenii* sp. nov. and *Pseudomonas mandelii* sp. nov. / S. Verhille, N. Baida, F. Dabboussi [et al.] // Systematic and Applied Microbiology. — 1999.— V. 22. — P. 45 — 58.
131. Survival and recovery of *Escherichia coli* 0157:H7 in inoculated bottled water / D.W. Warburton, J.W. Austin, B.W. Harrison [et al.] // Journal of Food Protection. — 1998.— V. 61. — P. 948 — 952.
132. Kerr M. A study on the survival of *E. coli* 0157:H7 in natural mineral water / M. Kerr, M. Fitzgerald, J. J. Sheridan / Poster presented at the 67th Annual Meeting of the Society for Applied Microbiology // Supplement to Journal of Applied Microbiology. — 1998.— V. 85, N 1. — P. 17.
133. Factors affecting survival of pathogens in a Portuguese bottled mineral water / A. Afonso, G. Teixeira, J. Cunha [et al.] / Poster presented at the 67th Annual Meeting of the Society for Applied Microbiology // Supplement to Journal of Applied Microbiology. — 1998.— V. 85, N 1. — P. 15.
134. Survival of pathogens in a Portuguese bottled mineral water / A. Afonso, G. Teixeira, J. Cunha [et al.] / Poster presented at the 67th Annual Meeting of the Society for Applied Microbiology // Supplement to Journal of Applied Microbiology. — 1998.— V. 85, N 1. — P. 14.
135. Botzenhart K. On the growth of various *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Alcaligenes* spp. in distilled water, deionized water, tap water and mineral salt solution / K. Botzenhart, R. Kufferath // Zentralblatt für Bakteriologie

- Parasitenkunde Infektionskrankheiten und Hygiene I Abt. Omg. — 1976. — V. B163. — P. 470 —485.
136. Botzenhart K. Lebensfähigkeit und Vermehrung von *Pseudomonas aeruginosa* in anorganischen Salzlosungen / K. Botzenhart, S. Ropke // Archives of Hygiene. — 1971.— V. 154. — P. 509 —516.
137. Dickgiesser N. Examinations on the behaviour of Grampositive and Gramnegative bacteria in aqua bidest and tap water at different initial colony counts and different temperatures / N. Dickgiesser, F. Rittweger // Zentralblatt für Bakteriologie Parasitenkunde Infektionskrankheiten und Hygiene Abt. 1 Originale. — 1979.— V. 169. — P. 308 —319.
138. *Pseudomonas aeruginosa*: growth in distilled water from hospitals / M.S. Favero, L.A. Carson, W. W. Bond [et al.] // Science. — 1971.— V. 177. — P. 836 —838.
139. Van der Kooij D. Growth of *Pseudomonas aeruginosa* in tap water in relation to utilization of substrates at concentrations of a few micrograms per liter / D. Van der Kooij, J. P. Oranje, W. A. M. Hijnen // Applied and Environmental Microbiology. — 1982.— V. 44. — P. 1086 —1095.
140. Van der Kooij D. Growth measurements with *Pseudomonas aeruginosa*, *Aeromonas hydrophila* and autochthonous bacteria to determine the biological stability of drinking water / D. Van der Kooij // Rivista Italiana d'igiene. — 1990.— V. 5, N 6. — P. 375 —383.
141. Gonzalez, C. Bacterial flora in bottled uncarbonated mineral drinking water / C. Gonzalez, C. Gutierrez, T. Grande // Canadian Journal of Microbiology. — 1987.— V. 33. — P. 1120 —1125.
142. Vachee A. Proprietes antagonistes de la flore autochtone des eaux minerales naturelles vis-a-vis de *Pseudomonas aeruginosa* / A. Vachee, H. Leclerc // Journal Europeen

- d'hydrologie. — 1995.— V. 26. — P. 327 —338.
143. Gill P.R. A iron-antagonized fungistatic agent that is not required for iron assimilation from a fluorescent rhizosphere pseudomonad / P.R. Gill, G.J. Warren // Journal of Bacteriology. — 1988.— V. 170. — P. 163 — 170.
  144. Molecular cloning of genetic determinants for inhibition of fungal growth by a fluorescent pseudomonad / N.I. Gutterson, T.J. Layton, J.S. Ziegler [et al.] // Journal of Bacteriology. — 1986.— V. 165. — P. 696 —703.
  145. Plant growth-promoting rhizobacteria on canola (rapeseed) / J.W. Kloepper, D.J. Hume, F.M. Scher [et al.] // Plant Diseases. — 1988.— V. 72. — P. A2 — A6.
  146. Kloepper J.W. Effects of rhizosphere colonization by plant growth-promoting rhizobacteria on potato plant development and yield / J.W. Kloepper, M.N. Schroth, T.D. Miller // Phytopathology. — 1980.— V. 70. — P. 1078 — 1082.
  147. Suslow T.V. Role of root colonizing bacteria in plant growth / T.V. Suslow // Phytopathogenic Prokaryotes / M.S. Mount, G. H. Lacy (eds.). — Academic Press: London.— 1982.— V. 1.— P. 187—223.
  148. Hamdan H. Relative importance of fluorescent siderophores and other factors in biological control of *Gaeumannomyces graminis* var. *tritici* by *Pseudomonas fluorescens* 2-79 and M4-80R / H. Hamdan, D.M. Weller, L.S. Thomashow // Applied and Environmental Microbiology. — 1991.— V. 57. — P. 3270 — 3277.
  149. Henry M. B. Role of siderophores in the biocontrol of *Pseudomonas tolaasii* by fluorescent pseudomonad antagonists / M. B. Henry, J. M. Lynck, T. R. Fermor // Journal of Applied Bacteriology. — 1991.— V. 70. — P. 104 — 108.
  150. Antimicrobial activity of *Pseudomonas spp.* against food

- poisoning bacteria and moulds / M. H. Laine, M. T. Karwoski, L. B. Raaska [et al.] // *Letters in Applied Microbiology*. — 1996.— V. 22. — P. 214 — 218.
151. Raaijmakers J. M. Frequency of antibiotic-producing *Pseudomonas spp.* in natural environments / J. M. Raaijmakers, D. M. Weller, L. S. Thomashow // *Applied and Environmental Microbiology*. — 1996.— V. 63. — P. 881 — 887.
152. Івасівка С.В. Механізм фізіологічної дії лікувальної води Нафтуса і її окремих компонентів : дис. д. м. н.: 14.00.34 / С.В. Івасівка; Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України. — Київ, 1994. — 190 с.
153. Лечебные минеральные воды типа «Нафтуса» Украинских Карпат и Подолья Гл. редактор д.геол.-мин.н., профессор, академик НАН Украины В.М. Шестопапов / В.М. Шестопапов, Н.Л. Моисеева, А.П. Ищенко [и др.] – Черновцы-Букрек, 2013. — 600 с.
154. Takeda R. *Pseudomonas* pigments (VI). Production of anthranilic acid by *Pseudomonas aeruginosa* T 359 / R. Takeda, I. Nakanishi // *J. Ferment. Technol.* — 1959.— V. 37. — P. 54 — 58.
155. Takeda R. *Pseudomonas* pigments (VII). Fraction B produced by *Pseudomonas aeruginosa* T 359 / R. Takeda, I. Nakanishi // *J. Ferment. Technol.* — 1959.— V. 37. — P. 59 — 63.
156. Cornforth J.W. Structure of a naturally occurring antagonist of dihydrostreptomycin / J.W. Cornforth, A.T. James // *Biochem. J.* — 1956.— V. 63. — P. 124 — 130.
157. Ritter C. Zur Biosynthese der Pseudane / Ritter C. // p. 545—548. In K. Mothes, K. Schreiber and H.R. Schiitte (ed.), *Biochemie und Physiologie der*

- Alkaloide. Fourth International Symposium, 1969. Akademie-Verlag, Berlin.
158. Rietschel E.T. Absolute configuration of 3-hydroxy fatty acids present in lipopolysaccharides from various bacterial groups / E.T. Rietschel // Eur. J. Biochem. — 1976.— V. 64. — P. 423 — 428.
159. Bergstrom S. On a metabolic product of *Pseudomonas pyocyanea*. Pyolipic acid, active against *Mycobacterium tuberculosis* / S. Bergstrom, H. Theorell, H. Davide // Ark. Kemi Mineral. Geol. — 1947.— V. 23A. — P. 1 — 12.
160. Miller M.W. The Pfizer handbook of microbial metabolites / M.W. Miller. — McGraw-Hill, New York. — 1961.
161. Jarvis F.G. A glyco-lipide produced by *Pseudomonas aeruginosa* / F.G. Jarvis, M.J. Johnson // J. Am. Chem. Soc. — 1949. — V. 71. — P. 4124 — 4126.
162. Edwards J.R. Structure of a rhamnolipid from *Pseudomonas aeruginosa* / J. R. Edwards, J. A. Hayashi // Arch. Biochem. Biophys. — 1965. — V. 11. — P. 415 — 421.
163. Hauser G. Studies on the production of glycolipide by *Pseudomonas aeruginosa* / G. Hauser, M.L. Kamovsky // J. Bacteriol. — 1954.— V. 68. — P. 645 — 654.
164. Hauser G. Rhamnose and rhamnolipide biosynthesis by *Pseudomonas aeruginosa* / G. Hauser, M.L. Kamovsky // J. Biol. Chem. — 1957.— V. 224. — P. 91 — 105.
165. Poppe K. Pyoverdin type siderophores from *Pseudomonas fluorescens* / K. Poppe, K. Taraz, H. Budzikiewicz // Tetrahedron. — 1987. — V. 43. — P. 2261 — 2272.
166. Geisen K. Neue Siderophore des Pyoverdin-Typs aus *Pseudomonas fluorescens* / K. Geisen, K. Taraz, H. Budzikiewicz // Monatsh. Chem. — 1992. — V. 123. — P. 151 — 178.

167. Persmark M. Purification, characterization, and structure of pseudobactin 589A, a siderophore from a plant growth promoting *Pseudomonas* / M. Persmark, T. Frejd, B. Mattiasson // *Biochemistry*. — 1990.— V. 29. — P. 7348 — 7356.
168. Neue Pyoverdin-Siderophore aus *Pseudomonas putida* / D. Seinsche, K. Taraz, H. Budzikiewicz [et al.] // *J. prakt. Chemie*. — 1993.— V. 335. — P. 157 — 168.
169. Briskot G. Siderophore vom Pyoverdin-Typ aus *Pseudomonas aeruginosa* / G. Briskot, K. Taraz, H. Budzikiewicz // *Z. Naturforsch.* — 1986. — V. 41. — P. 497 — 506.
170. Schafer H. Zur Genese der amidisch an den Chromophor von Pyoverdinen gebundenen Dicarbonsauren // H. Schafer, K. Taraz, H. Budzikiewicz // *Z. Naturforsch.* — 1991.— V. 46. — P. 398 — 406.
171. Gwose I. Pyoverdine aus *Pseudomonas putida* / I. Gwose, K. Taraz // *Z. Naturforsch.* — 1992. — V. 47. — P. 487 — 502.
172. Teintze M. Structure of pseudobactin A, a second siderophore from plant growth promoting *Pseudomonas* B10 / M. Teintze, J. Leong // *Biochemistry*. — 1981.— V. 20. — P. 6457 — 6462.
173. Hohnadel D. Pyoverdine-facilitated iron uptake among fluorescent pseudomonads / D. Hohnadel, J.-M. Meyer // In: *Iron, Siderophores, and Plant Diseases* - bune, T.R., Ed.), Plenum, New York, NY. — 1986. — P. 119—129.
174. Cornelis P. Evidence for different pyoverdin-mediated iron uptake systems among *Pseudomonas aeruginosa* strains / P. Cornelis, D. Hohnadel, J.-M. Meyer // *Infect. Immun.* — 1989.— V. 57. — P. 3491 — 3497.
175. Chain E.B. Pseudomonic acid. Part 1. The structure of pseudomonic acid A, a novel antibiotic produced by *Pseudomonas fluorescens* / E.B. Chain, G. Mellows //

- J. C. S. Perkin. — 1977.— V. 1. — P. 294 — 309.
176. Chain E.B. Pseudomonic acid. Part 3. Structure of pseudomonic acid B / E.B. Chain, G. Mellows // J. C. S. Perkin. — 1977.— V. 1. — P. 318 — 322.
177. Cepacin A and cepacin B, two new antibiotics produced by *Pseudomonas cepacia* / W.L. Parker, M.L. Rathnum, V. Seiner [et al.] // J. Antibiotics. — 1984.— V. 37. — P. 431 — 440.
178. Pseudomonic acid. Part 2. Biosynthesis of pseudomonic acid A / T.C. Feline, R.B. Jones, G. Mellows [et al.] // J. C. S. Perkin. — 1977.— V. 1. — P. 309 — 318.
179. *Pseudomonas* siderophores: Structures and physicochemical properties of pyoverdins and related peptides / P. Demange, S. Wendenbaum, C. Linget [et al.] // Second Forum on Peptides. — 1989.— V. 174. — P. 95 — 98.
180. Isolation and characterization of an Fe(III)- chelating compound produced by *Pseudomonas syringae* / L. Torres, J.E. Perez-Ortin, V. Tordera [et al.] // Appl. Environ. Microbiol. — 1986.— V. 52. — P. 157 — 160.
181. Cody Y.S. Characterization of pyoverdin PSS, the fluorescent siderophore produced by *Pseudomonas syringae* pv. *syringae* / Y.S. Cody // Appl. Environ. Microbiol. — 1987.— V. 53. — P. 928 — 934.
182. 2,3,9-Trihydroxyphenazin-1-carbonsäure — ein unter Berylliumeinwirkung gebildetes neues Phenazinderivat aus *Pseudomonas fluorescens* / K. Taraz, E.M. Schaffner, H. Budzikiewicz [et al.] // Z. Naturforsch. — 1990. — V. 45b. — P. 552 — 556.
183. Die Bildung hydroxylierter Phenazine durch *Pseudomonas fluorescens* Y4 bei  $\text{Be}^{2+}$ -Zusatz zum Kulturmedium — ein Abwehrmechanismus? / K. Taraz, E.M. Schaffner, H. Budzikiewicz [et al.] // Z. Naturforsch. — 1991. — V. 46 c. — P. 194 — 196.

184. Charakterisation of an antibiotic produced by a strain of *Pseudomonas fluorescens* inhibitory to *Gaeumannomyces graminis* var. *tritici* and *Pythium* spp. / S. Gurusiddaiah, D.M. Weller, A. Sarkar [et al.] // *Antimicrob. Agents Chemother.* — 1986. — V. 29. — P. 488 — 495.
185. Николенко С.И. Аутохтонная микрофлора питьевых минеральных вод // В кн. «Маломинерализованные хлоридные натриевые воды Украины». — Одесса, 2002. — С. 59—68.
186. Шапкарин В.В. Биохимия: сборник лабораторных работ / В.В. Шапкарин, А.П. Королев, С.Б. Гридина, Е.П. Зинкевич; Кемеровский технологический институт пищевой промышленности. — Кемерово, 2005. — 84 с.
187. Воскресенская О.Л. Большой практикум по биоэкологии. Ч. 1: учеб. пособие / Мар. гос. ун-т; О.Л. Воскресенская, Е.А. Алябышева, М.Г. Половникова. — Йошкар-Ола, 2006. — 107 с.
188. Fluorimetry as a simple and sensitive method for determination of catalase activity / S. Naazeri, M. Rostamian, B. Yaghmaei [et al.] // *Journal of Research in Medical Sciences (ZJRMS)*. — 2014. — No 16 (2). — P. 64—67.
189. Wu M. Determination of the activity of catalase using a europium(III)-tetracycline-derived fluorescent substrate / Wu M., Lin Z., Wolfbeis OS. // *Analytical Biochemistry*. — 2003. — N 320 (1). — P. 129—35.
190. Sandeep K. J. An ultra sensitive method for rapid in vitro catalase assay with software based approach using LabVIEW virtual instrumentation / K. J. Sandeep, F. D. Stanislaus // *Anal. Methods*. — 2011. — N 3. — P. 1981—1987.
191. Erel O. A novel automated method to measure total antioxidant response against potent free radical reactions /



- O. Erel // *Clinical Biochemistry*. —2004. — V. 37, I. 2. — P. 112—119.
192. Sippy N. Rapid electrochemical detection and identification of catalase positive microorganisms / N. Sippy, R. Luxton, R. J Lewis [et al.] // *Biosensors and Bioelectronics*. —2003. — V. 18, I. 5–6. — P. 741—749.
193. Majumdar T. Rapid Electrochemical Quantification of Food Borne Pathogen *Staphylococcus Aureus* Based on Hydrogen Peroxide Degradation by Catalase / T. Majumdar, R. Chakraborty, U. Raychaudhuri // *J. Electrochem. Soc.* — 2013. — No 160 (4). — G75—G7.
194. Климас А.И. Переходные зоны от пресных вод к минерализованным. / А.И. Климас // *Минеральные воды Советской Прибалтики и перспективы их использования для курортного строительства*. — Вильнюс, 1987. — С. 70—72.
195. Чесалов С.М. Вероятностно-статистические модели условий формирования подземных минеральных вод / С.М. Чесалов, А.П.Хаустов, Б.А. Шмагин // *Минеральные воды Советской Прибалтики и перспективы их использования для курортного строительства*. — Вильнюс, 1987. — С. 79—81.
196. Пиннекер Е.В. Проблемы региональной гидрогеологии (Закономерности распространения и формирования подземных вод). Е.В. Пиннекер — М.: Наука, 1977. — 196 с.
197. Гидрогеология и геохимия лечебных минеральных вод. Сборник трудов Центрального научно-исследовательского института курортологии физиотерапии. Отв. ред. В.Б. Адилев. — М. 1980. — 90 с.
198. Гидрогеология и геохимия лечебных минеральных вод. Сборник трудов Центрального научно-

- исследовательского института курортологии физиотерапии. Отв. ред. В.Б. Адилов, Барабанов Л.Н. — М. 1981. — 112 с.
199. Шварцев С.Л. Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия / С.Л. Шварцев, Е.В. Пиннекер. — Новосибирск: Наука, 1982. — 286 с.
200. Пиннекер Е.В. Основные закономерности формирования состава подземных вод / Е.В. Пиннекер. — В кн.: Проблемы теоретической и региональной гидрогеологии. М.: Изд-во МГУ, 1979, С. 10—15.
201. О взаимосвязи гидробиохимической, гидрохимической и гидродинамической зональностей подземных вод Молдавского артезианского бассейна / Е.А. Ансберг, Л.Е. Крамаренко, Э.В. Козлова [и др.] // Гидрогеохимия основных гидрогеологических структур СССР. — Ленинград, 1978. — С. 85—93.
202. Порядок здійснення медико-біологічної оцінки якості та цінності природних лікувальних ресурсів / К. Д. Бабов, Т. А. Золотарьова, Б. А. Насібуллін [та ін.] — К.: КІМ, 2008. — 176 с.
203. Нейко Медико-геоекологічний аналіз стану довкілля як інструмент оцінки та контролю здоров'я населення / Є.М. Нейко, Г.І. Рудько, Н.І. Смоляр.— Івано-Франківськ: Екор, 2001. — 350 с.
204. Овчинников А.М. Гидрогеохимия / А.М. Овчинников. — М.: Недра, 1970. — 200 с.
205. Девис Дж. С. Статистический анализ данных в геологии / Дж. С. Девис. — М.: Недра, 1990. — 500 с.
206. Studies on physicochemical parameter and correlation coefficient of Harsool-Savangi Dam, District Aurangabad, India, Middle East / S.E. Shinde, T.S. Pathan, K.S. Raut [et al.] // J. Scientific Res. — 2011. — № 8 (3). — P. 544—554.

207. Assessment of ground water quality using icp-ms and microbiological methods in uppall industrial area / M.A. Rasheed P.L.S. Rao, M.Laksh [et al.] // Science Weekly. — 2013. — № 1 (6).
208. Mrazovac S. Correlation of main physicochemical parameters of some groundwater in northern Serbia / S. Mrazovac, V.M Mirjana // Journal of Geochemical Exploration. — 2011. — № 108. — P. 176—182.
209. Physical, chemical and microbial analysis of bottled drinking water / S. Sasikaran, K. Sritharan, S. Balakumar [et al.] // Ceylon Medical Journal. — 2012. — № 57. — P. 111—116.
210. Kagalou1 I. Interrelationships between Bacteriological and Chemical Variations in Lake Pamvotis—Greece / I. Kagalou1, G. Tsimarakis, E. Bezirtzoglou // Microbial Ecology in Health and Disease. — 2002. — № 14. — P. 37—41.
211. Debra L. Microbial and chemical water quality study of sixteen individual wells in Rural southern cochise county, Arizona / L. Debra, A. Wright. — The university of Arizona. — 2010. — 72 p.
212. Bell C.R. Correlations Between Predominant Heterotrophic Bacteria and Physicochemical Water Quality Parameters in Two Canadian Rivers / C.R. Bell, M.A. Holder-Franklin, M. Franklin // Applied and environmental microbiology. — 1982. — P. 269—283.
213. Konhauser K. Introduction to geomicrobiology / K. Konhauser. —Blackwell Science Ltd, 2007. — 444 p.
214. Прикладная гидрогеохимия: учебник / В.А. Кирюхин; Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 2010. — 205 с.
215. Крайнов С.Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. Издание второе, дополненное / С.Р. Крайнов,

- Б.Н. Рыженко, В.М. Швец [и др.]; отв. ред. ак. Н.М. Лаверов. — М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. — 672 с.
216. Швец В.М. Органические вещества в минеральных водах / В.М. Швец, В.К. Кирюхин // Бюл. Моск. о-ва испыт. природы, отд. геологии, 1974. — т. XIX(6). — С. 83—96.
217. Чертко Н.К. Геохимия: учеб. пособие / Н. К. Чертко. Мн.: БГУ, 2008. — 170 с.
218. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология: учебн. для вузов — М.: Недра, 1996. — 423 с.
219. Наливайко Н.Г. Микробиология воды: учебное пособие / Н.Г. Наливайко. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2006. — 139 с.
220. Кузнецов С.И. Микробиологические процессы круговорота углерода и азота в озерах. — М.: Наука, 1985 — 213 с.
221. Chapelle F.H. Geochemistry of groundwater, In J.I. Drever (ed.), Surface and ground water, weathering and soils. Vol. 5 Treatise in geochemistry, Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003. — P. 425—449.
222. Glynn P. D. Geochemistry and the understanding of ground-water systems / P. D. Glynn, L. N. Plummer // Hydrogeology Journal. — 2005. — V. 13. — P. 263—287.
223. Ehrlich H.L. Geomicrobiology: its significance for geology / H.L Ehrlich // Earth-Science Reviews. — 1998. — N. 45. — P. 45—60.
224. Griebler C. Microbial biodiversity in groundwater ecosystems / C. Griebler, T. Lueders // Freshwater Biology. — 2009. — N. 54. — P. 649—677.
225. Намсараев Б.Б. Экология микроорганизмов экстремальных водных систем: учеб. пособие / Б.Б. Намсараев, Е.Ю. Абидуева, Е.В. Лаврентьева [и

- др.]. — Улан-Удэ: Издательство Бурятского госуниверситета, 2008. — 94 с.
226. Посохов Е.В. Минеральные воды (лечебные, промышленные, энергетические) / Е.В. Посохов, Н.И.Толстихин. — Ленинград: Недра. — 1977. — 240 с.
227. Про затвердження Порядку здійснення медико-біологічної оцінки якості та цінності природних лікувальних ресурсів, визначення методів їх використання: наказ від 02.06.2003 р. № 243 // Збірник нормативно-директивних документів з охорони здоров'я. — 2003. — № 9. — С. 72—91.
228. Лукнер Л.В. Моделирование миграции подземных вод / Л.В. Лукнер, В.М. Шестаков. — М.: Недра, 1986. — 208 с.
229. Почвы. Термины и определения: ГОСТ 27593-88. — [Чинний від 1988-07-01]. — М.: Стандартиформ, 2008. — 9 с. — (Міждержавний стандарт).
230. Милановский Е. Ю. Гумусовые вещества почв как природные гидрофобно-гидрофильные соединения / Е. Ю. Милановский. — М.: Геос, 2009. — 186 с.
231. Адамс М. Карбоновые кислоты в органике / М. Адамс. — М.: Химия, 1990. — 304 с.
232. Овчинников Ю. А. Биоорганическая химия / Ю. А. Овчинников. — М.: Просвещение, 1987. — 815 с.
233. Аттестат акредитації Національного агентства з акредитації України на відповідність до вимог ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 № 2Н386 від 04.08.2012 р.
234. Нікіпелова, О.М. Посібник з методів контролю природних мінеральних вод, штучно-мінералізованих вод та напоїв на їх основі. Ч.1.Фізико-хімічні дослідження / МОЗ України, УкрНДІМРтаК / О.М. Нікіпелова, Т.Г. Філіпенко, Л.Б. Солодова.—

- Одеса: Спеціалізоване вид-во «ЮНЕСКО-СОЦІО», 2002. — 96 с.
235. Досліджування води. Настанови щодо визначання загального і розчиненого вуглецю (EN 1484:1997, IDT): ДСТУ EN 1484:2003 — [Чинні від 2004-07-01]. — К.: Держспоживстандарт, 2004. — 9 с. — (Національний стандарт України).
236. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения органолептических показателей и объема воды в бутылках: ГОСТ 23268.1-91 — [Чинний від 1992-07-01]. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. — 4 с. — (Міждержавний стандарт).
237. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые. Методы анализа: ГОСТ 23268.3-91 — ГОСТ 23268.18 — 78. — [Чинні від 1980-01-01]. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1978. — 94 с. — (Міждержавні стандарти).
238. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод. ГОСТ 26449.1-85 — [Чинний від 1987-01-01]. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1985. — С. 41 — 46. — (Міждержавний стандарт).
239. Методические указания. Атомно-абсорбционное определение металлов (Al, Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) в поверхностных водах суши с прямой электротермической атомизацией проб: РД 52.24.377-95. — [Чинний від 1995-04-17]. — М.: Гидрохимический институт, 1995. — 30 с. — (Керівний документ).
240. Методика выполнения измерения концентрации фенолов общих и летучих в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: МВВ 104-12-98. — [Чинна від 1998-

- 01-13]. — Санкт-Петербург: НВФ „ЛЮМЭКС”, 1997. — 13 с. — (Методика виконання вимірювань).
241. Методика выполнения измерения концентрации урана в пробах воды на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: МВВ 96-12-98. — [Чинна від 1998-01-12]. — Санкт-Петербург: НВФ „ЛЮМЭКС”, 1998. — 13 с. — (Методика виконання вимірювань).
242. Методика выполнения измерения массовой концентрации мышьяка в пробах питьевых, природных и сточных вод на анализаторе жидкости «Флюорат -02»: МВВ 91-12-98. — [Чинна від 1998-01-12]. — Санкт-Петербург: НВФ „ЛЮМЭКС”, 1998. — 17 с. — (Методика виконання вимірювань).
243. Якість води. Визначення біохімічного споживання кисню після  $n$  днів (БСК $n$ ). Частина 2. Метод для нерозведених проб (ISO 5815-2:2003, IDT): ДСТУ ISO 5815-2:2009 [Чинні від 2011-07-01]. — К.: Держспоживстандарт, 2004. — (Національний стандарт України).
244. Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерений скляночным методом : РД 52.24.420-2005 [Действует с 2006-0101]. — Ростов-на-Дону: ФСГМОС, 2005 — (Нормативно-технический документ).
245. Fatoki O.S. Determination of free fatty-acid content of polluted and unpolluted waters / O.S. Fatoki, F.Vernon // *Wat. Res.* — 1989.— V. 23, N 1. — P. 123 — 125.
246. Casado A.G. Determination of fatty acids (C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>) in urban wasterwater by GC-MS / A.G. Casado, E.J. A.L. Hernandez, J. L. Vilchez // *Wat. Res.* — 1998.— V. 32, N 10. — P. 3168 — 3172.
247. Продукты пищевые Метод определения дрожжей и плесневых грибов: ГОСТ 10444.12 — 88. — [Чинний від 1988-09-21]. — М. : Госком. СССР по стандартам,

- 1988.— 10 с. (Госстандарт СССР).
248. Методичні вказівки «Санітарно-мікробіологічний контроль якості питної води»: наказ МОЗ України № 60 від 03.02.2005 року. // Збірник нормативно – правових документів МОЗ України — 2005. — № 2. — С. 52 — 82.
249. Гайсина Л.А. Современные методы выделения и культивирования водорослей / Л.А. Гайсина, А.И. Фазлутдинова, Р.Р. Кабиров— Уфа. — 2008. — 152 с.
250. Каждан А.Б. Математические методы в геологии: учебник для вузов А.Б. Каждан, О.И. Гуськов. — М.: Недра, 1990. — 251 с.
251. Никитин Д.И. Семейство псевдомонады (*Pseudomonadaceae*) / Д.И. Никитин // Жизнь растений) : Т. 1.—М.: 1974. — С. 209 — 218.
252. Маринов Н.А. Трускавецкие минеральные воды / Н.А. Маринов, И.П.Пасека. — М.: Недра, 1975. — 319 с.
253. Ленинджер А. Основы биохимии / А. Ленинджер. — Т.2, — М.: Мир, 1985. — 368 с.
254. Здійснити медико-біологічну оцінку якості та цінності підземних вод свердловин № 47-п і № 59-п Плосківського родовища Закарпатської області / Український НДІ медичної реабілітації та курортології, Одеса. — 2008. — 37 с.
255. Медико-біологічна оцінка якості та цінності підземних вод свердловини № 33-п ТОВ «Плосківський завод мінеральних вод» Свалявського району Закарпатської області на підставі доклінічних досліджень та клінічних випробувань / Український НДІ медичної реабілітації та курортології, Одеса. — 2001. — 33 с.
256. Курдиш, І.К. Інтродукція мікроорганізмів в



- агроекосистеми /І.К. Курдиш. — К.: Наук. думка, 2010. — 253 с.
257. Мишустин Е.Н. Мобилизация минеральных фосфатов почвы и удобрений в процессе жизнедеятельности микроорганизмов / Е.Н. Мишустин, И.Т. Геллер, М. Синха // Изв. ТСХА. — 1972. — Вып. 4. — С. 116—121.
258. Carpenter S.R. Eutrophication of aquatic ecosystems: bistability and soil phosphorus / S.R. Carpenter // PNAS. — 2005. — V. 102, No 29. — P. 10002—10005.
259. Rodrigues H. Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion / H. Rodrigues, R. Fraga // Biotech. Advances. — 1999. — V. 17. — P. 319—339.
260. Гидрогеология СССР. Украинская ССР. — М.: Недра, 1966. — Т.V. — 614 с.
261. Бабинец А.Е. Подземные воды юго-запада Русской платформы / А.Е. Бабинец. — К.: АН УССР, 1964. — 380 с.
262. Поиски подземных вод для орошения земель в Днепропетровской области (Царичанский район). Отчет. — Новомосковск: Новомосковская ГРЭ, 1980.
263. Миргородське родовище мінеральних вод / Мінеральні води Полтавщини // За ред. К.Д. Бабова, О.М. Нікіпелової, О.Д. Гавловського. — К.: КІМ, 2010. — С. 38—63.
264. Медико-біологічна оцінка якості та цінності підземних вод свердловин №№ 604/1 та 604/2 Миргородського заводу мінеральних вод Полтавської області щодо обґрунтування можливості їх промислового розливу: звіт про НДР, Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології. — Одеса, 2009. — 39 с.
265. Прогнозна оцінка якісного складу підземних вод свердловин №№ 3578/2-д та 3578/3 Миргородського заводу мінеральних вод Полтавської області: звіт про

- НДР, Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології.— Одеса, 2009. — 63 с.
266. Изучить минеральные воды в районе Миргородской физиотерапевтической больницы на стадии поисков, проводимых Кременчугской геологоразведочной экспедицией, дать их бальнеологическую оценку, определить перспективу постановки дальнейших стадий геолого разведочных работ: отчет по НИР, Одесский НИИ курортологии и медицинской реабилитации.— Одесса, 1991. — 32 с.
267. Медико-біологічна оцінка якості та цінності підземних вод свердловини № 1012 санаторія ім. Гоголя у місті Миргород Полтавської області на підставі доклінічних досліджень та клінічних випробувань. 1 етап — доклінічні дослідження: звіт про НДР, Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології. — Одеса, 2011.— 41 с.
268. Изучить минеральные воды различных месторождений УССР в пределах функционирующей санаторно-курортной сети профсоюзов на всех стадиях геологоразведочных работ с целью их бальнеологической оценки (участки Помярки, д/о им Ордженикидзе, Каролино-Бугаз, Кирилловка, Брюховичи, Очаков, Миргород). Участок Миргород: отчет по НИР, Одесский НИИ курортологии и медицинской реабилитации. — Одесса, 1989. — 15 с.
269. Медико-біологічна оцінка підземних вод свердловин №№ 3510д, 3511, 3512 Миргородського заводу мінеральних вод: звіт про НДР, Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології. — Одеса, 2005. — 90 с.
270. Медико-біологічна оцінка якості та цінності підземних вод свердловини № 287-в м. Миргород Полтавської області щодо обґрунтування можливості їх промислового розливу: звіт, Укр. НДІ мед.

- реабілітації та курортології. — Одеса, 2007. — 50 с.
271. Медико-біологічна оцінка підземних вод свердловин № № 1р та 2 р санаторію ім. Гоголя м. Миргород Полтавської області: звіт, Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології. — Одеса, 2007. — 57 с.
272. Вивчити підземні води свердловин №№ 9,10,16 Миргородського родовища Полтавської області, визначити їх придатність до промислового розливу, встановити термін зберігання готової продукції, дати бальнеологічну оцінку: звіт про НДР, Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології.— Одеса, 2002.— 40 с.
273. Медико-біологічна оцінка якості та цінності підземних вод свердловини № 10-д Миргородського родовища Полтавської області: звіт про НДР, ДУ «Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології МОЗ України». — Одеса, 2012. — 47 с.
274. Медико-біологічна оцінка якості та цінності підземних вод свердловини № 350-в спеціалізованого Миргородського санаторію «Слава» на підставі доклінічних досліджень та клінічних випробувань. 1 етап— доклінічні дослідження: звіт, Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології. — Одеса, 2009. — 39 с.
275. Медико-біологічна оцінка якості та цінності підземних вод свердловини № 1-е медичного реабілітаційного центру «Миргород» МВС України на підставі доклінічних досліджень та клінічних випробувань. 1етап—доклінічні дослідження: звіт про НДР, Укр. НДІ мед. реабілітації та курортології. — Одеса, 2010. — 47 с.
376. К обоснованию углубленных исследований метаболитов аутохтонной микрофлоры минеральных вод / А.В. Мокиенко, Е.М. Никипелова, С.И. Николенко [и др.] // Медицинская реабилитация, курортология, физиотерапия. — 2013. — № 3. —

С. 48—51.

277. Метод определения активности каталазы / М.А. Королук, Л.И. Иванова, И.Г. Майорова [и др.] // Лабораторное дело. — 1988. — № 1. — С. 16—19.
278. Спосіб визначення каталазної активності мінеральної води : Пат. на корисну модель № 95471, UA, МПК C02F 1/68 (2006.01) A61K 38/43 (2006.01); заявлено 04.07.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. № 24 / Нікіпелова О.М., Солодова Л.Б., Кисилевська А.Ю., Ніколенко С.І., Чуєнко А.В., Шевченко М.В., Ціома О.А.
279. Спосіб визначення каталазної активності мінеральної води: інформаційний лист про нововведення в системі охорони здоров'я № 147-2015 Вип. 3, Гігієна навколишнього середовища / Нікіпелова О.М., Кисилевська А.Ю., С.І. Ніколенко, О.М. Хмелівська — К.: Укрмедпатентінформ. — ДУ «УкрНДІМРтаК МОЗ України», 2015. — 6 с.
280. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология / Н.Ф. Возная. — М.: Высшая школа, 1967. — 323 с.
281. Сохраненко Г.П. Химия элементов с основами геохимии / Г.П. Сохраненко, Т.Ф. Гудимович, Л.П. Березина. — Одесса, 1997. — 360 с.
282. Справочник гидрогеолога / Под общей редакцией М.Е. Альтовского. — М.: государ. науч.-тех. изд-во «Литература по геологии и охране недр», 1962. — 617 с.
283. Ніколенко С.І. Выявление жизнеспособных сапрофитных бактерий в минеральных водах Украины / С.І. Ніколенко, С.Н. Глуховская, И.П. Ковалева // Український бальн. журнал. — 2002. — № 1. — С. 12—15.
284. Пиневи́ч А.В. Микробиология. Биология прокариот: учебник в 3 т. / А.В. Пиневи́ч. — СПб.: Изд-во Санкт-Петербург. ун-та, 2007. — Т.1. — 352 с.

285. Правила охраны поверхностных вод от загрязнений: СанПиН 4630-88: утв. Зам. Министра здравоохранения СССР, Главным гос. сан. врачом СССР 4.07.1988 г. — [Чинні від 1989-01-01] // [Электронный ресурс] / [http:// docume nt.ua/sanitarnye-pravila-i-normy-ohranu-poverhnostnyh-vod-ot-zagrj-nor2616.html](http://docume nt.ua/sanitarnye-pravila-i-normy-ohranu-poverhnostnyh-vod-ot-zagrj-nor2616.html)