

SAT-LCR-P-2-BFT(R)-13

COMPARATIVE PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS OF MINERAL, MOUNTAIN AND SPRING WATERS FROM BULGARIA

Nedialka Valcheva, DSc

Trakia university, Stara Zagora

E-mail: nedyalkavalcheva@abv.bg

Chief Assist. Prof. Iliana Nikolova, PhD

Department of Chemical, Food and Biotechnologies,

University of Ruse "Angel Kanchev", Branch Razgrad

E-mail: inikolova@uni-ruse.bg

Abstract: Physical and chemical characterization of 90 mineral, mountain, and spring waters from 11 regions in the country – Haskovo, Stara Zagora, Yambol, Sliven, Burgas, Varna, Plovdiv, Pazardzhik, Sofia, Lovech, and Blagoevgrad – was carried out.

Keywords: water sources, characteristics.

ВЪВЕДЕНИЕ

България е една от най-богатите държави на минерални извори в Европа, като заема второ място след Исландия. Въз основа на позицията им се наблюдават определени особености. Тези на север от Балкана, са с по-ниски температури и се достигат обикновено чрез сонди. Общият им брой е почти два пъти по-малък от тези на юг от Стара планина. От Южна България са известни около 148. При тях преобладават тези с естествен произход и по-висока температура на водата. Причините за това се крият в комбинацията между хидроложките особености и продължаващите тектонични процеси в земната кора.

Минералните води в България са ценни поради многообразния си химичен състав и минерализация, вид разтворени в тях соли, лечебни газове, биологично активни микроелементи. Практически в страната се срещат всички възможни видове, съществуващи в природата и притежават различни характеристики (Benderev, A. et al, 2016; Naneva-Valcheva, N., 2014; Ignatov, I., 2020; Ignatov, I., 2021).

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

В продължение на седем години (от 2015 до 2021 г.) са изследвани минерални, планински и изворни води от 11 области в страната – Хасково, Стара Загора, Сливен, Ямбол, Пловдив, Пазарджик, Бургас, Варна, София, Ловеч и Благоевград.

Водите са анализирани по физични и химични показатели, съгласно Наредба № 14 за курортните ресурси, курортните местности и курортите (ДВ, бр. 79 от 1987 г., поел. изм. бр. 70 от 2004 г.) и Наредба № 9/2001 г., ДВ бр. 30 и постановление № 178/23.07.2004 г. за качеството на водата, предназначена за питейни цели.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Сравнителният анализ на физичните и химичните параметри, които са важни за разнообразието на микроорганизмите и синтеза на биологично активни вещества от тях, показва, че само 24 водоизточника отговарят по всички контролирани параметри на Наредба № 9/2001 г., ДВ бр. 30 и постановление № 178/ 23.07.2004 г. за качеството на водата:

- област Стара Загора: хипотермален извор в с. Тракия (20°C), хипотермален извор „Света Богородица“ в община Мъглиж (21°C), хипотермален извор „Център“ в община Мъглиж (21°C), хипотермален извор в с. Копринка в община Мъглиж (21°C), хипотермален

извор в град Казанлък в община Мъглиж (20°C), хипотермален извор в Крън-Енина (20°C), хипотермален извор в град Енина (20°C), хипотермален извор „Аязмо“ (20°C), хипотермален извор „Трите чучура“ (20°C).

- област Ямбол: хипотермален извор в с. Окоп (20°C), хипотермален извор в с. Каравелово (21°C).

- област Сливен: хипотермален лечебен извор КЕИ „Хаджи Димитър“, местност „Топлата вода“ град Шивачево (22,5°C), хипотермален лечебен извор „Гунчов извор“ (21,5°C).

- област Бургас: хипертермален лечебен извор с. Поляново (51°C).

- област Варна: хипертермален лечебен извор „Лековита вода“ с. Горен Чифлик (40°C).

- област Пловдив: хипотермален лечебен извор „Сондаж № 9“ в с. Драгойново (20°C), хипотермален лечебен извор „Сондаж 1-Асеновград“ в град Асеновград (21°C), хипотермален извор „Баджова вода“ в с. Бачково (20°C).

- област Пазарджик: хипертермален лечебен извор „Сондаж № 5 - Варвара“ в с. Варвара (83,7°C), хипотермален извор в град Оборище (19°C), хипотермален извор в Оборище-Панагюрище (18°C), хипотермален извор Панагюрище-Бъта (20°C).

- област София: хипотермален лечебен извор „Сондаж ТК № 1 „Иваняне“ град Банкя (27°C).

Най-голямо значение за биоразнообразието на идентифицираните микроорганизми и синтеза на биологично активни вещества има температурата, рН на средата, солите (видовия състав на катиони и аниони) и газовете във водоизточниците.

• температура

Според квалификацията на ЕС водите се класифицират на студени, топли и горещи. Студени води са тези, чиято температура на водата е по-ниска от 37°C, топли с температура от 37°C до 60°C и горещи с температура на водата на извора равна или по-висока от 60°C. Съгласно температурата изследваните извори в най-голямо количество са: топли - 44 броя, студени - 36 броя и най-малко са горещите - 10 броя. Топла вода от изследваните извори има в 10 области, с изключение на Благоевград. Студена вода от изследваните извори има в седем области, с изключение на четири - Хасково, Варна, Пазарджик и Благоевград. Гореща вода от изследваните извори има само в четири от изследваните области - Стара Загора, Пазарджик, София и Благоевград.

Най-висока температура от изследваните имат минералните извори в областите Пазарджик (87,7°C) „Мизинка“, София (79°C) - КЕИ „Пчелински бани“, Стара Загора (78,8°C) „Овощник“ и Благоевград, където се намира гейзерът с най-висока температура в Европа „Сепарева баня“ (101,2°C) и „Рупи 2“, в геотермална зона (74,3°C). Тези четири извора са хипертермални и идентифицираните в тях микроорганизми издържат на екстремални условия, което е много важно за тяхното евентуално приложение в хранително-вкусовата промишленост, медицина, селско стопанство, биотехнология и др.

• рН

Изворните води се считат за неутрални, когато концентрацията на водородните катиони е от 6,8 до 7,2. При рН по-ниско от 6,8 те са кисели, при рН по-високо от 7,2-алкални, при рН 7-неутрални.

Изследваните минерални, планински и изворни води са в най-голямо количество алкални, на второ място са неутралните и има само две с кисела реакция в области Ямбол и Стара Загора. Неутрални и алкални води има в пет области - Хасково, Стара Загора, Ямбол, Сливен и Бургас. Алкални води има в области Варна, Пазарджик, София и Ловеч. Само неутрални води от изследваните извори има в област Благоевград - Рупите.

Най-благоприятни за развитието на бактериите и за синтеза на биологично активни вещества са неутралните и алкалните води. Способността да се приспособяват към високи

или ниски стойности на температура, рН, концентрация на соли, газове, които са екстремални условия за бактериите е много важна. Алкалните води имат антиоксидантно действие, а киселите - бактерицидно. Част от изследваните извори са естествени католити, анолиты, тъй като рН на средата е около 10 или около 6,5. При такива екстремални условия, основно се развиват и размножават спорообразуващите бактерии от род *Bacillus*.

- *съдържание на соли и газове*

В изследваните 90 минерални, планински и изворни водоизточника от 11 области, няма с еднакъв физикохимичен състав по контролираните параметри. Всички области са уникални по съдържание на соли и газове, като техните количества варират в зависимост от произхода им, поради което е трудно да се направи съпоставка.

Данни за подобни на извършените от нас подробни физични и химични анализи на планински, лечебни или изворни води са доста оскъдни. Измервани са само някои физични показатели (Benderev, A. et al, B., 2016; Naneva-Valcheva, N., 2014; Ignatov, I., 2020; Ignatov, I., 2021; Idrisova, G. et al, 2019; Fouke, B. et al, 2003; Kozisek, F., 2020; Stefanova, K. et al, 2015; Todorov, S. et al, 2008) и влиянието им върху развитието на различни видове бактерии (Jeanthon, C., 2000; Prieur, D., Erauso, G. & Jeanthon, C., 1995; Ward, D. et al, 1998). Например, Han et al. (Han, Z. et al, 2018) установяват, че при наличие на калциеви и въглеродни йони, както и на бактерията *Bacillus licheniformis*, се наблюдава утаяване на карбонатни минерали. Авторите доказват, че чрез промени в моларните съотношения на Mg/Ca, рН стойността на водите се увеличава до 9,25. Изследвания на Igura et al. (Igura, N. et al, 2003) показват, че при наличие на двувалентни калциеви (Ca^{2+}) и магнезиеви (Mg^{2+}) йони в топла и гореща минерална вода се активира развитието на *Bacillus subtilis*.

Обобщените данни от табл. 1 показват, че минералните, планинските и изворни води в България са богати на различни соли, което е предпоставка при редовното им приемане за лечебно въздействие. Резултатите от редица проучвания показват, че съдържанието на калциеви йони може да достигне и до 20 mg/L и това количество е типично за райони, където живеят столетници (Berdyshev, G. & Starikov, N., 2012; Deng, Q. et al, 2018; Ignatov, I. et al, 2014; Ignatov, I., Mosin, O. & Velikov, B., 2015; Ignatov, I. & Mosin, O., 2015; Ignatov, I. & Mosin, O., 2016). Установено е, че наличието на цинк и манган подобрява свойствата на антиоксидантните ензими в червените кръвни клетки (Varesi, A. et al, 2022). Известно е, че флуоридът има благоприятен ефект върху зъбите. Намаляване на зъбния кариес се наблюдава при всички възрастови групи до 65 години, когато се консумира вода с достатъчно съдържание на флуорид. За тази цел тя трябва да действа локално върху зъбната повърхност. Това може да се постигне естествено чрез редовно пиене на вода с достатъчно съдържание на флуорид (Zohouri, F., Maguire, P. & Moynihan, P., 2003). Има данни, че използването на минерални води с метасилициева киселина (H_2SiO_3^-) намалява нивата на алуминий в човешкия организъм с положителни ефекти в нитрергичните неврони (Martin, K., 2013). Установено е, че свързаният силициев диоксид (SiO_2) се увеличава с повишаване на температурата и каолинът ($\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$) е все по-разтворим с повишаване на температурата (Chumlea, W., 2007). Има различни съединения на силиция в природата и те се получават във вода (орто, мета, ди- и трисиликати) със силициева киселина (Martin, K., 2013). В човешкото тяло намалените количества силиций влияят неблагоприятно на сухожилията, ставите и хрущялите (Martin, K., 2013; Chumlea, W., 2007). В България метасилициевата киселина (H_2SiO_3^-) е доказана в различните водоизточници, поради което е препоръчително редовната им употреба, заради благоприятното им въздействие върху опорно-двигателния апарат.

Таблица 1. Сравнително разглеждане на вида на изследваните води в зависимост от физичните и химичните показатели по области.

Област	Вид на изследваните водата според физикохимичната характеристика
Хасково	- термална сулфатно-калциево-натриева, силициева вода, съдържаща флуорид, сероводород, въглероден диоксид;
Стара Загора	- хипотермална, термална и хипертермална, хидрокарбонатно-натриева, флуорна и силициева вода с ниски концентрации на сероводород и въглероден диоксид; - термална, хидрокарбонатно-сулфатна, натриева, флуоридна и силициева вода.
Ямбол	- хипотермална, хидрокарбонатно-калциево-магнезиева вода, съдържаща сероводород и въглероден диоксид.
Сливен	- термална, хидрокарбонатно-сулфатна, натриево-калциева вода, съдържаща флуорид;
Бургас	- термална, хлоридно-хидрокарбонатна, натриева, силициева вода, съдържаща флуорид и сероводород; - субтермална, хидрокарбонатна, натриева, съдържаща флуорид; - хипотермална, хидрокарбонатна, натриева, силициева, съдържаща флуорид.
Варна	- термална, минерализирана, хидрокарбонатна, калциева, натриева и магнезиева, някои съдържат метан.
Пловдив	- термална, хидрокарбонатна-сулфатна-натриева и силициева, съдържаща флуорид и сероводород; - термална, сулфатно-хидрокарбонатна, натриева, силициева и флуорна вода, съдържаща сероводород; - хипотермална, хидрокарбонатна натриево-калциева и силициева вода, съдържаща сероводород.
Пазарджик	- хипертермална, сулфатно-натриева и силициева вода, съдържаща флуорид и сероводород; - хипертермална, хидрокарбонатно-сулфатна, натриева, силициева вода, съдържаща флуорид и сероводород; - изотермална, минерализирана, сулфатно-натриево-калциева, съдържаща флуорид и сероводород; - хипотермална, сулфатно-хидрокарбонатна-натриева, силициева вода, съдържаща флуорид и сероводород.
София	- хипертермална, хлоридно-сулфатна, натриево-калциево-магнезиева, силициева вода, съдържаща флуорид, сероводород и въглероден диоксид; - хипотермална, изотермална, хидрокарбонатно-сулфатна, натриева вода, съдържаща сероводород и въглероден диоксид.
Ловеч	- хипотермална минерализирана, сулфатно хидрокарбонатно калциево-магнезиева, съдържаща сероводород и въглероден диоксид.
Благоевград	- хипертермална, слабо минерализирана, хидрокарбонатна натриево-калциева и магнезиева вода, съдържаща сероводород и въглероден диоксид.

Топлата неутрална и алкална изворна вода, голямото разнообразие на соли и газове в изследваните от нас водоизточници, води до голямото биоразнообразие на микроорганизми и синтеза на разнообразни, жизнено важни биологично активни вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Извършена е физична и химична характеристика на 90 минерални, планински и изворни води от 11 области в страната – Хасково, Стара Загора, Ямбол, Сливен, Бургас, Варна, Пловдив, Пазарджик, София, Ловеч и Благоевград. По физични и химични показатели водите само от 24 водоизточника отговарят по всички контролирани параметри на Наредба № 9/2001 г., ДВ бр. 30 и постановление № 178/ 23.07.2004 г. за качеството на водата.

REFERENCES

- Benderev, A., Hristov, V., Bojadgieva, K. & Mihailova, B., (2016) *Mineral and Thermal Waters of Southeastern Europe*. (ed. P. Papic), Springer, Switzerland.
- Berdyshev, G. & Starikov, N., (2012), *Longevity in Siberia and the far east*, Excerpta Medica. Sec XX, Gerontology and Geriatrics. v. 5, № 5, pp. 148-149.
- Chumlea, W., (2007), *Silica, a mineral of unknown but emerging health importance*, Nutrition, Health and Aging, v. 11, № 2, pp. 93.
- Decree № 178/23.07.2004 on the adoption of an Ordinance on the requirements for bottled natural mineral, spring and table waters intended for drinking purposes. (**Оригинално заглавие: Постановление № 178/23.07.2004 г. за приемане на Наредба за изискванията към бутилираните натурални минерални, изворни и трапезни води, предназначени за питейни цели**).
- Deng, Q., Chen, L., Wei, Y., Li, Y., Han, X., Liang, W., Zhao, Y., Wang, X. & Yin, J., (2018), *Understanding the association between environmental factors and longevity in Hechi, China: a drinkingwater and soil quality perspective*, International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 15, № 10, pp. 2272.
- Fouke, B., Bonheyo, G., Sanzenbacher, B. & Frias-Lopez, J., (2003), *Partitioning of bacterial communities between travertine depositional facies at Mammoth hot springs, Yellowstone National Park, USA*, Canadian Journal of Earth Sciences, v. 40, pp. 1531-1548.
- Han, Z., Gao, X., Zhao, H., Tucker, M., Zhao, Y., Bi, Z., Pan, J., Wu, G. & Yan, H., (2018), *Extracellular and intracellular biomineralization induced by Bacillus licheniformis DB1-9 at different Mg/Ca molar ratios*, Minerals, v. 8, pp. 585.
- Idrisova, G., Sergeeva, I., Ponomareva, A., Sergeeva, E. & Shevchenko, E., (2019), *Assessment of the ecological state of springs in western Kazakhstan based on hydro-chemical and microbiological indicators*, Volga Ecological Journal, vol. 2, pp. 206-221.
- Ignatov, I., (2020), *Physicochemical research of mineral and mountain spring waters in Bulgaria*, Asian Journal of Applied Chemistry Research, v. 7, 2020, № 2, pp. 40-46.
- Ignatov, I., (2021), *Drinking mineral and mountain spring waters in Bulgaria*, Asian Journal of Chemical Sciences, v. 9, № 1, pp. 12-18.
- Ignatov, I., Mosin, O., Velikov, B., Bauer, E. & Tyminski, G., (2014), *Mountain water as main longevity factor in research of phenomenon of longevity in mountain areas in Bulgaria*, European Journal of Molecular Biotechnology, v. 4, № 2, pp. 52-71.
- Ignatov, I., Mosin, O. & Velikov, B., (2015), *Mountain water as a factor of human longevity. Local extremum at 8.95 μm in spectrum of water as indicator for health and longevity*, Journal of Medicine, Physiology and Biophysics, v. 9, pp. 51-81.
- Ignatov, I. & Mosin, O., (2015), *Methods for research of mountain and melt water as factor of longevity. Chemical composition, NES and DNES methods for spectral analysis. Effects of calcium, magnesium, zinc and manganese*, Advances in Physics Theories and Applications, v. 44, pp. 48-64.
- Ignatov, I. & Mosin, O., (2016), *Effects of calcium, magnesium, zinc and manganese in water on biophysical and biochemical processes in the human body*, Journal of Medicine, Physiology and Biophysics, v. 25, pp. 45-63.

Igura, N., Kamimura, Y., Islam, M., Shimoda, M. & Hayakawa, I., (2003), *Effects of minerals on resistance of Bacillus subtilis spores to heat and hydrostatic pressure*, Applied and Environmental Microbiology, v. 69, № 10, pp. 6307-6310.

Jeanthon, C., (2000), *Molecular ecology of hydrothermal vent microbial communities*, Antonie van Leeuwenhoek, v. 77, pp. 117-133.

Kozisek, F., (2020), *Regulations for calcium, magnesium or hardness in drinking water in the European Union member states*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, v. 112, 1044589.

Martin, K., (2013), *Silicon: The health benefits of a meta, lloid*, Metal Ions and Life Science, v. 13, pp. 451-473.

Naneva-Valcheva, N., (2014), *Microflora of medicinal and spring waters in regions Haskovo and Starozagorsk*, Dissertation, Ph.D., UFT, Plovdiv.

Ordinance № 9/2001 on the quality of water intended for drinking and domestic purposes (**Оригинално заглавие:** Наредба № 9/2001 г., за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели).

Prieur, D., Erauso, G. & Jeanthon, C., (1995), *Hyperthermophilic life at deep-sea hydrothermal vents*, Planetary and Space Science, v. 43, pp. 115-122.

Stefanova, K., Tomova, I., Tomova, A., Radchenkova, N., Atanassov, I. & Kambourova, M., (2015), *Archaeal and bacterial diversity in two hot springs from geothermal regions in Bulgaria as demonstrated by 16S rRNA and GH-57 genes*, International Microbiology, v. 18, pp. 217-223.

Todorov, S., Damianova, A., Sivriev, I., Antonov, A. & Galabova, T., (2008), *Water energy spectrum method and investigation of the variations of the H-bond structure of natural waters*, Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences, v. 61, № 7, pp. 857-862.

Varesi, A., Chirumbolo, S., Campagnoli, L., Pierella, E., Piccini, G., Carrara, A., Ricevuti, G., Scassellati, C., Bonvicini, C. & Pascale, A., (2022), *The Role of antioxidants in the interplay between oxidative stress and senescence*, Antioxidants, v. 11, pp. 1224.

Ward, D., Ferris, M., Nold, S. & Bateson, M., (1998), *A natural view of microbial biodiversity within hot spring cyanobacterial mat communities*, Microbiology and Molecular Biology Reviews, v. 62, pp. 1353-1370.

Zohouri, F., Maguire, P. & Moynihan, P., (2003), *Fluoride content of still bottled waters available in the North-East of England, UK*, British Dental Journal, v. 95, № 9, pp. 515-518.