

Характеристика на бутилираните води в България

Част 2. Съдържание на катиони и аниони

Мария Кънева, Иван Игнатов, Сийка Козлуджова, Георги Костов
Университет по хранителни технологии, Пловдив

В първа част на статията бе направено сравнение между минерализацията на бутилирани води от трите категории, като бяха обхванати 25 марки български натурални минерални води, 11 натурални минерални води от внос, 4 марки изворни води и 15 марки трапезни води. Последната категория се отличава с много ниска минерализация (под 50 mg/dm^3) поради приложените обработки на водата чрез обратна осмоза или йонообменни смоли. Концентрацията на йони в трапезните води е много ниска, не се изисква тяхното точно определяне, поради което те няма да бъдат включени в настоящия анализ. Същото се отнася и за изворна вода Клисурса, тъй като разполагаме с данни само за общата минерализация на водата.

Минералните соли във водата са основно под формата на йони. Във водите от природни водоизточници от катионите преобладават натриеви (Na^+), калциеви (Ca^{2+}) и магнезиеви (Mg^{2+}), а от анионите – хидрогенкарбонатни (HCO_3^-), хлоридни (Cl^-), сулфатни (SO_4^{2-}), карбонатни (CO_3^{2-}).

На етикетите на бутилираните натурални минерални води се изписва концентрацията на йоните, налични в съответната вода. Някои производители правят това и за изворните води, макар че съгласно Наредбата за бутилираните води това не е задължително. Освен споменатите по-горе йони се дава информация и за онези, които са в по-малки количества, например – катиони: калиеви (K^+), амониеви (NH_4^+), манганови (Mn^{2+}), железни (Fe^{2+} , Fe^{3+}), от анионите – флуорид (F^-), нитрати (NO_3^-), нитрити (NO_2^-), силикати (HSiO_3^-), фосфати (HPO_4^{2-}), бромид (Br^-), йодид (I^-).

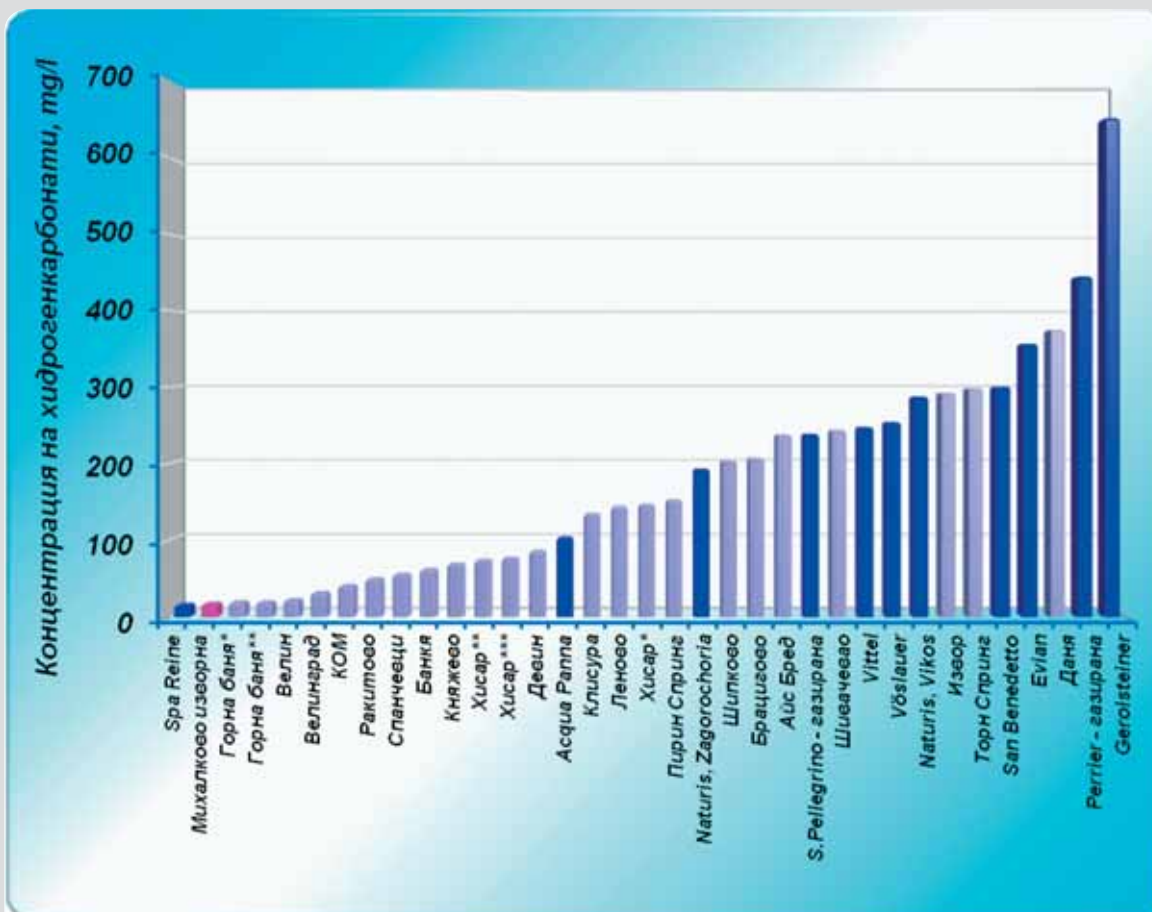
Нитратите, нитритите и амониевите йони са нежелани съставки на питейните води, тъй като оказват вредно влияние върху човешкото здраве. Известно е, че нитратите причиняват метхемоглобинемия, при което кръвта губи способността си да пренася кислород до клетките. Тяхната концентрация в питейните води не трябва да надвишава 50 mg/dm^3 за нитратите, 10 mg/dm^3 за нитритите и $0,5 \text{ mg/dm}^3$ за амониевите йони. Важно е да се отбележи, че в българските натурални минерални води тези компоненти липсват или са в нищожни количества. В потвърждение на това ще изтъкнем, че едва в няколко наши натурални минерални води съдържанието на нитрати е едва $2 - 3 \text{ mg/dm}^3$ (2). До $5,4 \text{ mg/dm}^3$ във водата от Белово (вече не се предла-

га на пазара), докато в известната френска вода Perrie е 18 mg/dm^3 , а в италианската San Benedetto е $8,5 \text{ mg/dm}^3$. Това предимство на българските води трябва да се изтъква, тъй като замърсяването на водоизточниците с нитрати в следствие на човешката дейност добива все по-големи размери в световен мащаб.

Типът на водата се обуславя от преобладаващите в нея катиони и аниони. В България се срещат повече от 15 типа натурални минерални води (2). От бутилираните натурални минерални води преобладават хидрогенкарбонатните и хидрогенкарбонатно-сулфатните. Въз основа на катионите по-голям дял имат натриевите води, докато водите с преобладаващо съдържание на калций и магнезий са по-малко. Според проф. К. Щерев (11) страната ни има неизползван потенциал за бутилиране на калциево-магнезиеви води като питейни и с терапевтично значение.

Хидрогенкарбонатите и карбонатите допринасят за повишената алкалност на водата. Те имат отношение и към поддържане на алкално-киселинното равновесие в човешкия организъм, подпомагат дейността на стомашно-чревния тракт, регулират повишената киселинност на стомашна секреция (3). Съдържанието им в питейните води не е лимитирано от наредба №9/16.03.2001 г. (6). Според наредбата за бутилираните води (5) на етикета на натуралните минерални води може да се изпише «Съдържа бикарбонат», ако концентрацията им е над 600 mg/dm^3 , а според Владева и Костадинов (2) хидрогенкарбонатите проявяват лечебен ефект при концентрации над 1300 mg/dm^3 . Те обуславят лугавия вкус на водата – подобно на вкуса на разтвор на сода за хляб (натриев хидрогенкарбонат). Този не дотам приятен вкус се маскира успешно чрез насищане на водата с въглероден диоксид. Наличието на газировка подобрява органолептичните характеристики на тези води, като им придава свежест.

Разтворимостта на калциевия и магнезиевия карбонат е много малка, поради което във водите присъстват предимно хидрогенкарбонати. От 39-те натурални минерални и изворни води само в 12 има карбонати, докато хидрогенкарбонатите липсват само в 3 от водите (фиг.1 и 2). Съдържанието на хидрогенкарбонатите е значително по-голямо от това на карбонатите. В 56 % от водите концентрацията на хидрогенкарбонати е над 100 mg/dm^3 , като преобладават водите с концентрация →



Концентрацията на хидрогенкарбонати в натурална минерална вода Михалково е 1733 mg/dm³. В изворните води – Девин и Персена, и натурална минерална вода Преподобна Стойна липсват хидрогенкарбонати.

Фиг.1 Съдържание на хидрогенкарбонати

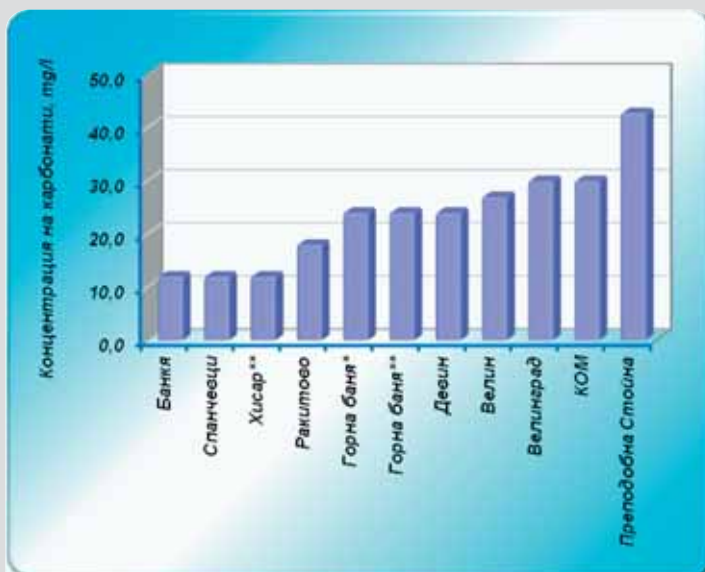
ната минерална вода Михалково – 1733 mg/dm³. Най-ниско е съдържанието в Spa Reine, Михалково изворна и Горна баня, съответно – 16 mg/dm³, 17 mg/dm³ и 18 mg/dm³. Концентрацията на карбонати е между 12 и 43 mg/dm³. Изключение прави само Vittel със 185 mg/dm³. От българските натурални минерални води, представени в анализа, хидрогенкарбонатите са доминиращ анион във водите от Брацигово, Белово, Девин, Михалково, Баничан (Пирин Спринг), Катунци (Преподобна Стойна), Трънска Баня (Торн Спринг), Драгойна (Айс Бред) и Шивачево.

Сулфатите се откриват във води с минерализация

⇒ между 100 и 300 mg/dm³. С най-голямо съдържание на хидрогенкарбонати от вносните води е Gerolsteiner – 652 mg/dm³, а от българските – естествено газира-

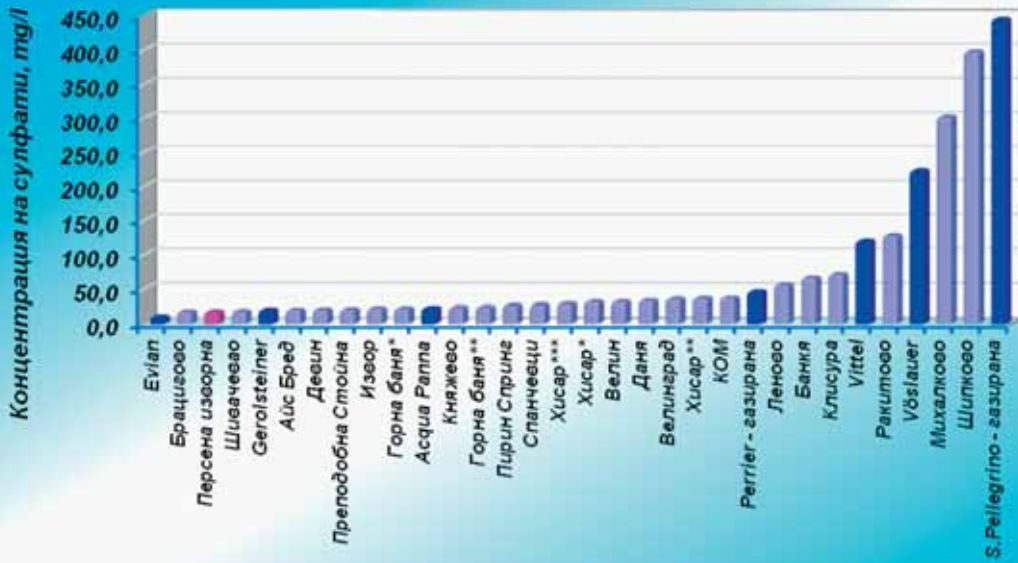
до 5 – 6 g/dm³. Практически отсъстват при по-висока минерализация. Количеството им във водата се лимитира от количеството на калция, с който образуват малко разтворимата сол калциев сулфат (гипс). Също така, в земните недра те се трансформират до сероводород под въздействие на сулфатредуциращи микроорганизми (1). Сулфатите дразнят леко лигавицата на стомашно-чревния тракт и имат умерено изразено слабително действие. Действат особено добре при наличие на магнезиеви йони (3). Те имат горчив вкус, но той се усеща над определени концентрации. Така например горчивият вкус на магнезиевият сулфат се разпознава при средна концентрация 0,55 g/dm³ (10).

Съдържанието на сулфати в питейните води не бива да надвишава 250 mg/dm³, а при концентрации над 200 mg/dm³ в бутилираните натурални минерални води, на етикета може да се изпише «Съдържа сулфати». Сулфатите, заедно с хидрогенкарбонатите са доминиращ анион в българските натурални минерални води от Хисаря, Велинград, Горна баня, Баня, Клисура, Княжево, Леново, Спанчевци, Шипково и Бързия (водата КОМ). Във водата от Ракитово доминират самостоятелно. Концентрацията им в повечето от водите е под 250 mg/dm³, като в 85% от представените в анализа води, концентрацията на сулфати е под 100 mg/dm³, а в 18% е под 10 mg/dm³. Само три от водите съдържат сулфати над 250 mg/dm³ – натуралната ми-



Концентрацията на карбонати в натурална минерална вода Vittel е 185 mg/dm³

Фиг.2 Съдържание на карбонати



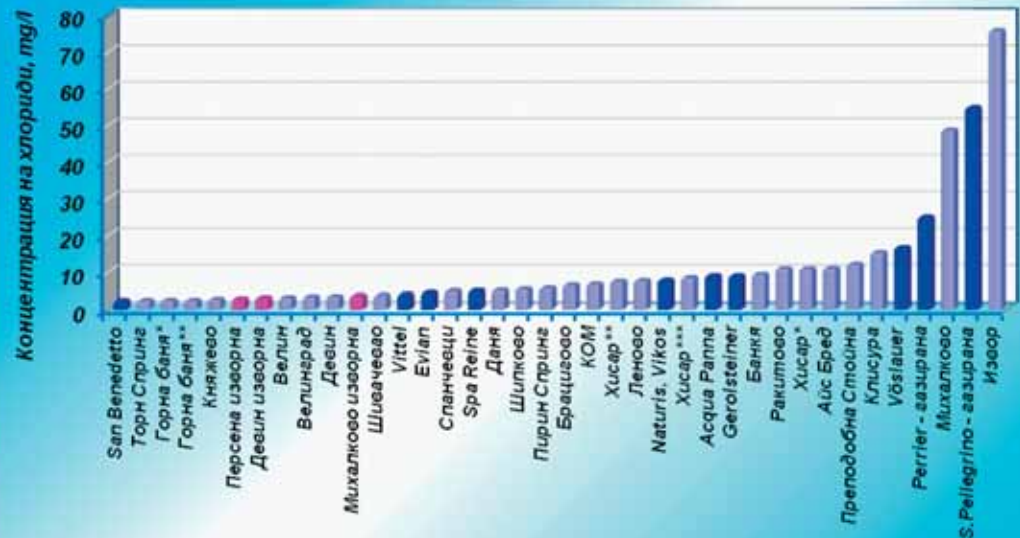
Концентрацията на сулфати в Девин изворна, Михалково изворна, Торн Спринг, San Benedeto, San Reine, Naturis Vikos и Naturis Zagorochoria е под 10 mg/dm^3

Фиг. 3 Съдържание на сулфати

на водите от природни адсорбенти. Те са преобладаващ анион във води с минерализация над 5 g/dm^3 (1). Приемането на хлориди се препоръчва при загуба на значителни количества соли от човешкия организъм вследствие на потене. Оказват влияние и върху секретията на стомашния сок като я засилват и повишават нейната киселинност (3). Натриевият хлорид (готварска сол) се свързва със задържане на течности в тялото и повишаване на

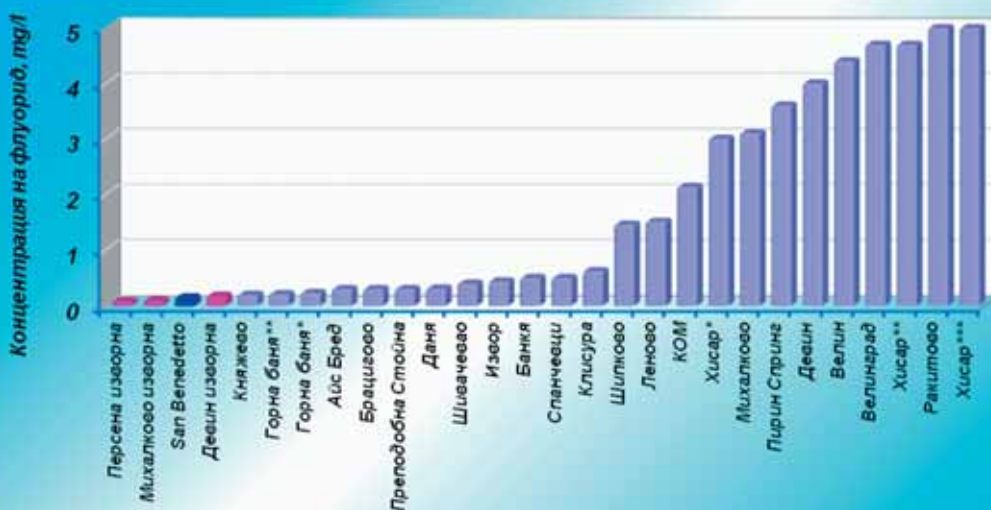
нерална вода Михалково ($302,0 \text{ mg/dm}^3$), водата от Шипково ($397,5 \text{ mg/dm}^3$), и San Pellegrino – газирана ($445,0 \text{ mg/dm}^3$) – фиг.3. С концентрация над 200 mg/dm^3 е натуралната минерална вода от Германия – Vöslauer (223 mg/dm^3).

Хлоридите се срещат във всички питейни води поради лесната си разтворимост и широкото си разпространение в природата. Те не образуват неразтворими соли с макрокомпонентите на природните води и не се извличат от състава



Концентрацията на хлориди в Naturis Zagorochoria е под 5 mg/dm^3

Фиг. 4 Съдържание на хлориди



Фиг. 5 Съдържание на флуорид

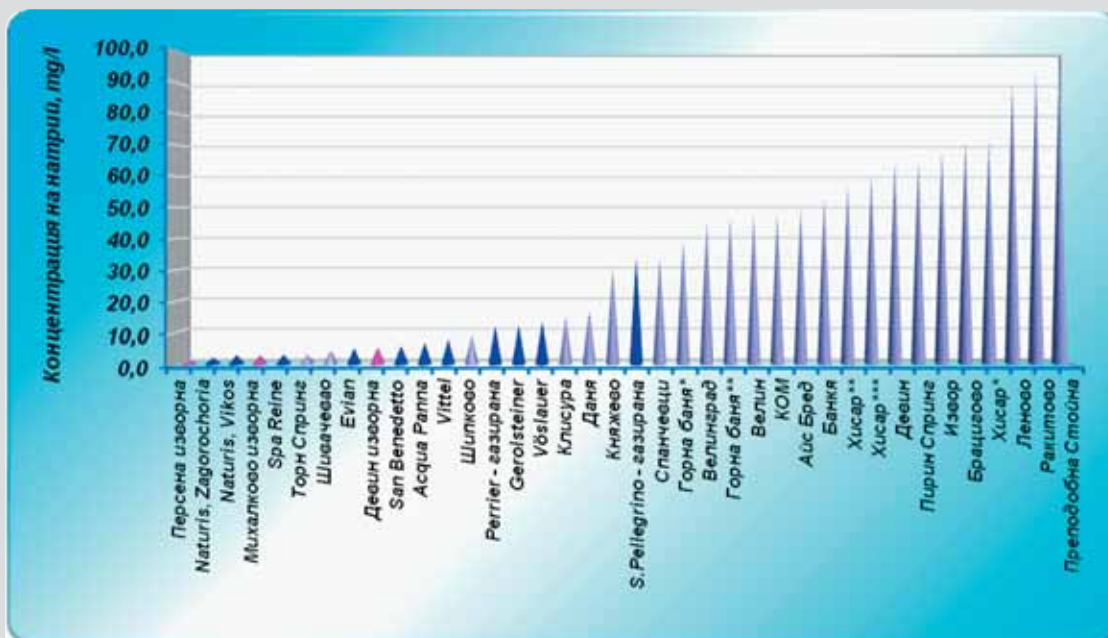
кръвното налягане.

Хлоридите имат солен вкус, който се засилва в следната последователност – магнезиев хлорид, натриев хлорид, калциев хлорид (10). Според някои автори соленият вкус на воден разтвор на натриев хлорид се разпознава при съдържание $2,28 \text{ g/dm}^3$ (10), което е доста висока концентрация. Има данни, че това се постига и при по-ниски концентрации – $0,45 \text{ g/}$ →

⇒ dm^3 , дори и при $0,20 \text{ g/dm}^3$ (9). Счита се, че средната концентрация на натриев хлорид, при която се разпознава соленият вкус е $0,80 \text{ g/dm}^3$.

Според изискванията на Наредба №9/16.03.2001 г. за качеството на водата за питейно-битови цели (6) съдържанието на хлориди не бива да надвишава 250 mg/dm^3 , а според наредбата за бутилираните води (5) на етикета на натуралните минерални води може да се изпише «Съдържа хлориди», ако концентрацията им е над 200 mg/dm^3 . От данните на фиг.4 е видно, че във всички бутилирани води съдържанието на хлориди е значително под 250 mg/dm^3 . Най-голяма е концентрацията им във водата от Каварна (Извор) – $75,9 \text{ mg/dm}^3$. В 74% от водите хлоридите са под 10 mg/dm^3 . Тъй като бутилираните води в представения анализ основно са с ниска минерализация, то и хлоридите не са доминиращ анион.

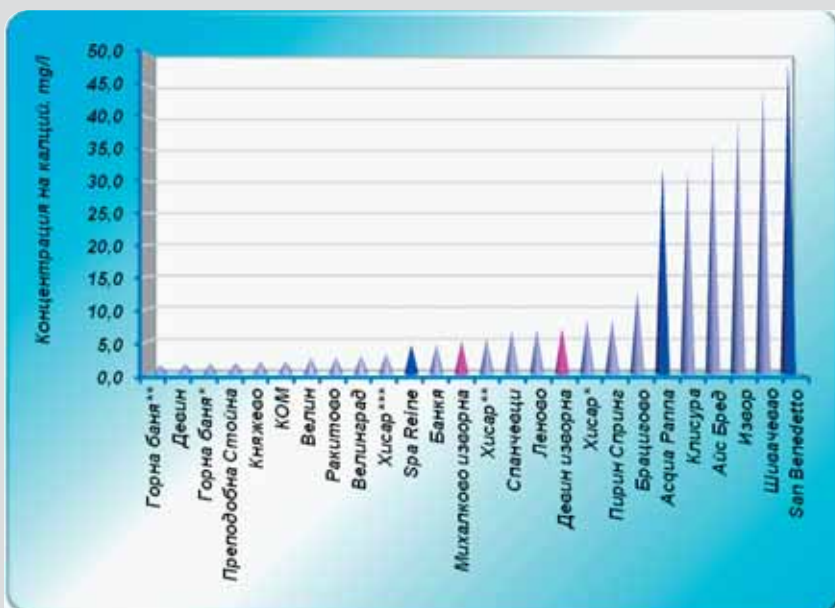
Съдържанието на флуорид е един от показателите, който трябва да се има предвид при подбора на бутилираните води. За да може една вода да се пие ежедневно е необходимо съдържанието на флуориди да е до $1,5 \text{ mg/dm}^3$. Това изискване към водите за питейна употреба е залегнало в наредба №9/16.03.2001 г. (6). За бутилираните натурални минерални води е



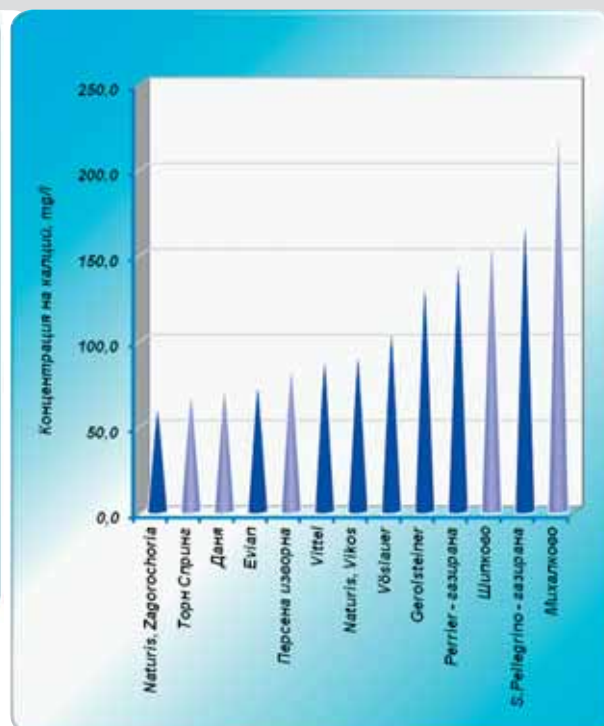
Концентрацията на натрий в натурална минерална вода Михалково е 440 mg/dm^3
 Фиг. 6 Съдържание на натрий

допустимо концентрацията на флуорид да е до 5 mg/dm^3 (5), като има изискване в случаите когато е над $1,5 \text{ mg/dm}^3$ на етикета да се изписва; „Съдържа флуорид над $1,5 \text{ mg/dm}^3$. Не е подходяща за всекидневна употреба от кърмачета и деца под 7-годишна възраст.”

Ролята на флуора за човешкото здраве е двустранна. Не трябва да се допуска както дефицит, така и предозиране. Той играе определяща роля за здравината на зъбите и костите, има и радиопротекторно действие (3) Според Лъчев и съавтори (4) ако флуорът във водата е до 1 mg/dm^3 , той въздейства благоприятно, тъй като намалява зъбния кариес, но в по-големи количества води до ендемична флуороза, която се характеризира с поява на жълто-кафяво оцветяване на зъби-



Фиг. 7 Съдържание на калций



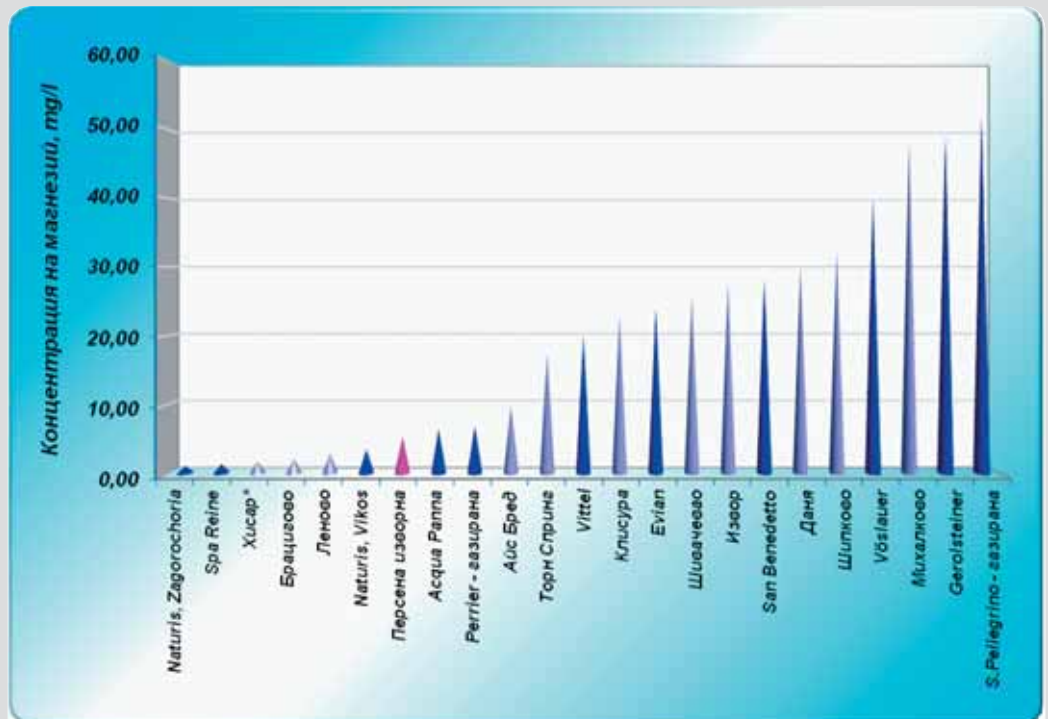
те, нарушаване структурата на емайла и повишаване на трошливостта им. Препоръчителният дневен хранителен прием е $3,5 \text{ mg/dm}^3$ (7).

Ако потребителите имат притеснения относно консумацията на такъв тип води е добре да се консултират с лекар в какви количества и колко продължително могат да пият от тях без това да се отрази неблагоприятно на здравето им. Повишеното съдържание на флуорид в някои наши натурални минерални води е даденост, която би могла да се използва целенасочено за профилактика и лечение.

От представените 39 марки бутилирани води, в 28 е обявено съдържание на флуорид. В 16 от тях концентрацията му е до 1 mg/dm^3 , като в 13 е под $0,5 \text{ mg/dm}^3$. В 10 от водите флуоридът е над $1,5 \text{ mg/dm}^3$, но не надвишава 5 mg/dm^3 (фиг.5). По-високо флуорно съдържание се наблюдава във водите от Хисаря, Велинград, Ракитово, Девин, Михалково, Бързия (КОМ) и Баничан (Пирин Спринг). Това са натурални минерални води, които са се утвърдили и наложили на нашия пазар и които могат да се консумират в умерени количества, като се редуват с други бутилирани води, в които концентрацията на флуорид е в границите за питейна вода. За да отговорят на тази необходимост, някои от производителите на натурални минерални води с по-високо съдържание на флуорид бутилират и друг вид вода.

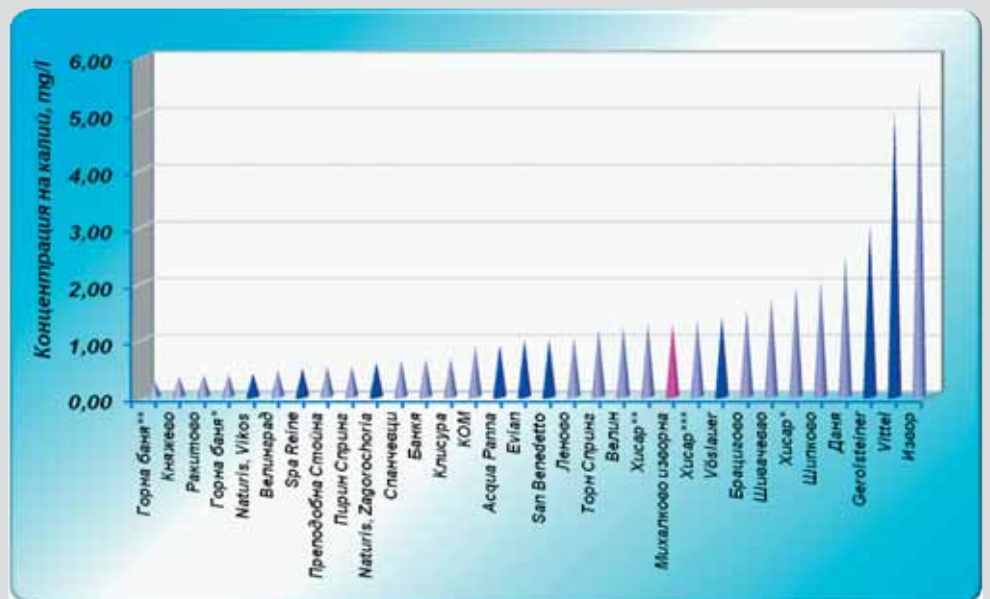
От катионите в природните води преобладават йоните на натрия, калция и магнезия, а калият е в по-малки количества. Натрият е преобладаващ катион в 72% от представените български натурални минерални води, докато в тези от внос преобладава калцият, а в някои калцият и магнезият. Последните два са основни катиони в българските води от Клисурса, Белово (Даня), Михалково, Трънска баня (Торн Спринг), Шипково и Шивачево.

Натрият е широко разпространен в природните води. Той не образува неразтворими соли с хидрогенкарбонатите, карбонатите, сулфатите и хлоридите. В човешкия организъм участва в минералния и воден обмен, в регулиране на електрохимичните процеси (1). В зависимост дали е под формата на натриев хлорид или натриев хидрогенкарбонат може да доведе или не



Концентрацията на магнезий в натурална минерална вода КОМ е $0,1 \text{ mg/dm}^3$, а в Девин изворна – $0,48 \text{ mg/dm}^3$

Фиг. 8 Съдържание на магнезий



Концентрацията на калий в натуралните минерални води е: Айс Бред – $11,73 \text{ mg/dm}^3$, Михалково – $29,73 \text{ mg/dm}^3$

Фиг. 9 Съдържание на калий

до повишаване на кръвното налягане (3).

Съдържанието на натрий в питейните води е лимитирано до 200 mg/dm^3 (6). С изключение на натурална минерална вода Михалково (440 mg/dm^3), в останалите бутилирани води съдържанието му не надхвърля 100 mg/dm^3 (фиг.6). При концентрация на натрий по-малко от 20 mg/dm^3 водата е подходяща за бедна на натрий диета, като това може да се афишира на етикета според наредбата за бутилираните води (5). От представените в сравнителния анализ води на това

условие отговарят почти всички от вносните натурални минерални води (S.Pellegrino прави изключение), 5 от българските – Торн Спринг, Шивачевао, Шипково, Клисура и Даня, както и изворните води Михалково, Персена и Девин.

Калцият се явява доминиращ катион предимно в слабо минерализираните води. С увеличаване на минерализацията делът му намалява, тъй като калциевият карбонат и калциевият сулфат имат малка разтворимост. Единствено, ако във водата преобладават хлорните йони е възможно калцият да е доминиращ и при по-висока минерализация на водата (1). В човешкият организъм, калцият се натрупва в костите. Влияе върху кръвосъсирването, метаболизма и др. Недостигът му води до поява на остеопороза. Препоръчителният дневен хранителен прием е 800 mg/dm³ (7).

В питейните води калцият е лимитиран до 150 mg/dm³ (6), а когато една натурална минерална вода съдържа над 150 mg/dm³ в този елемент на етикета може да се запише: «Съдържа калций» (5). От наблюдаваните води (фиг.7) четири надхвърлят границата от 150 mg/dm³; от българските – Михалково (236 mg/dm³) и Шипково (169 mg/dm³), а от вносните – газирани води Perrier (155 mg/dm³) и San Pellegrino (179 mg/dm³). Доминират водите с концентрация на калций под 50 mg/dm³ (67% от представените в сравнителния анализ), като в 49% от водите концентрацията му е под 10 mg/dm³.

Магнезият много рядко е доминиращ йон във водите независимо, че е разпространен в природата и разтворимостта на сулфата и карбоната му са по-големи от тази на калциевия сулфат и карбонат. Причината за това е, че магнезият се включва в енергетично изгодни кристални решетки на вторичните силикати и долмити, отделяйки се от водата (1). Магнезият участва в редица електрохимични и обменни процеси в клетките на човешкият организъм, заема важно място в ензимният пренос на различни групи, влияе върху сърдечно-съдовата система и мускулите. Препоръчителният дневен хранителен прием е 375mg/dm³ (7).

Според наредбата за качеството на питейните води (6) магнезият не бива да превишава 80 mg/dm³. Ако той присъства в натуралните минерални води над 50 mg/dm³, това може да се афишира на етикета с допълнителен надпис „Съдържа магнезий“. В 25 от представените в анализа бутилирани води има магнезий, като неговата концентрация варира от 0,1mg/dm³ до 52mg/dm³ (фиг.8). В половината от водите съдържанието му е под 10 mg/dm³. Прави впечатление, че той присъства във всички вносни натурални минерални води и в 44% от българските. С най-голяма концентрация на магнезий от българските води е Михалково (48,5 mg/dm³), а от вносните – S.Pellegrino (52,0 mg/dm³).

Калият се съдържа в значително по-малки количества в природните води, тъй като се извлича от водата от растителни и животински организми и лесно се натрупва в кристалните решетки на глинестите минерали (1). Влияе положително върху дейността на сърцето, повишава енергийния баланс на клетките, подобрява обмяната на веществата. Питейна вода с повишено съдържание на калий спомага за засилване на диурезата и ускорено освобождаване на натрий. Препоръчителният дневен хранителен прием на калий е 2000 mg/dm³ (7). От представените 39 бутилирани води, в 34 се съдържа калий (фиг. 9). В най-големи количества

е в натуралните минерални води от Михалково – 29,73 mg/dm³ и Драгойна (Айс Бред) – 11,73 mg/dm³. В останалите съдържанието му е до 6 mg/dm³. Доминират водите с концентрация на калий под 2 mg/dm³, като в една значителна част (43%) количеството му не надхвърля 1 mg/dm³.

Комбинацията между отделните катиони и аниони, както и останалите компоненти във водите определят тяхната специфика и разнообразие. Основната роля на водата е да хидратира човешкият организъм и да утолява жаждата. Изборът на вода за пиене е според предпочитанията и нуждите на всеки консуматор. Не бива да забравяме, че България е богата на природно чисти води, подходящи за питейна употреба – ресурс, който трябва да се цени, опазва и използва разумно. Нашите производители предлагат голямо разнообразие на бутилирани води, които по качество не отстъпват на тези от внос.

Последните научни изследвания показват, че освен познатите ни до сега качества на водата и нейната значимост за живота, тя има способността да съхранява информация на енергийно ниво от въздействията на които е подложена. Това разкрива още по-голямата уникалност на тази животворна течност и безспорно ще даде отражение върху нашите разбирания за това каква вода е полезна за човека.

Използвана литература:

1. Беленький, С.М., Г.П.Лаврешкина, Т.Н.Дульнева (1982) Минеральные воды, Издательство „Легкая и пищевая промышленность“
2. Владева, Л., Д. Костадинов (1996) Български питейни минерални води I част, ИК М-8-М, София
3. Владева, Л., Д. Костадинов (2007) Български питейни минерални води II част, ИК М-8-М, София
4. Лъчев, И., С. Гицова, Г. Маушнер, Р. Ангелиева (1968) Състав на питейните води в България. Медицина и физкултура, София
5. Наредба за изискванията към бутилираните натурални минерални, изворни и трапезни води, предназначени за питейни цели. Приета с ПМС № 178 от 23.07.2004 г., Обн. ДВ. бр.68 от 3 Август 2004г., изм. ДВ. бр.22 от 15 Март 2005г., изм. ДВ. бр.54 от 4 Юли 2006г., изм. ДВ. бр.66 от 25 Юли 2008г.
6. Наредба № 9 от 16 март 2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели. Обн. ДВ. бр.30 от 28 Март 2001г., изм. ДВ. бр.87 от 30 Октомври 2007г., изм. ДВ. бр.1 от 4 Януари 2011г.
7. Наредба № 23 от 17 май 2001 г. за условията и изискванията за представяне на хранителна информация при етикетирание на храните. Обн. ДВ. бр.53 от 12 Юни 2001г., изм. ДВ. бр.41 от 13 Май 2005г., изм. ДВ. бр.74 от 15 Септември 2009г.
8. Регистър на издадените от Министерство на здравеопазването сертификати за минерална вода <http://www.mh.government.bg/Articles.aspx?lang=bg-BG&pageid=483&categoryid=3761> достъп 12.04.2012
9. Проданова, Н.(2008) Дегустацията или как да опознаем виното, Икономедия, София
10. Танчев, С., И.Гюров, Ц.Цонев, С.Тодоринов (1978) Сензорен анализ и атестация на хранителните продукти, ДИ Техника, София
11. Щерев, К. (2011) Актуални проблеми на добива и използването на минерални води в българската водоналивна (бутилираща) промишленост, доклад на Първи семинар по устойчиво развитие на безалкохолната индустрия „Идеи в действие“, 23.03.2011, София