ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-4-723-732

Оригинальная статья
http://fptt.ru

Изучение изотопного и химического состава глубинной воды озера Байкал

Л. А. Оганесянц[1], Е. М. Севостьянова[1], Е. И. Кузьмина[1], М. Ю. Ганин[1,*], Е. П. Чебыкин[2], А. Н. Сутурин[2]

[1] *Всероссийский научно-исследовательский институт пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности, Москва, Россия*

[2] *Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия*

Поступила в редакцию: 02.08.2021

Принята после рецензирования: 08.09.2021
Принята в печать: 01.12.2021

**e-mail: labvin@yandex.ru*
© Л. А. Оганесянц, Е. М. Севостьянова, Е. И. Кузьмина, М. Ю. Ганин, Е. П. Чебыкин, А. Н. Сутурин, 2021

Аннотация.
Введение. Глубинная вода озера Байкал из-за своего природного состава может разливаться в бутылки без применения консервантов. Развитие крупномасштабного производства упакованной байкальской воды требует ее детального изучения для защиты от контрафакта и фальсификата. Цель работы – изучение изотопного и химического состава глубинной воды озера Байкал для разработки идентификационных показателей.
Объекты и методы исследования. Глубинные воды озера Байкал, отобранные в различных точках, вода реки Ангара и водопроводная вода г. Иркутска и г. Шелехова. Аналитические исследования проводились на квадрупольном ИСП-МС масс-спектрометре и изотопном масс-спектрометре Delta V Plus с модулем GasBench II.
Результаты и их обсуждение. Все исследованные образцы воды относятся к пресным водам с незначительной минерализацией. По концентрации химических элементов, входящих в солевой состав, глубинные воды отличались низким содержанием натрия и хлоридов, а также высоким содержанием кремния. Из металлов, нормированных по органолептическому признаку вредности, в исследованных пробах глубинных вод обнаружены железо, марганец, медь и цинк. В водопроводной воде городов Иркутск и Шелехов эти показатели были выше. Анализ изотопных характеристик исследуемых образцов показал, что по средним значениям глубинная вода озера Байкал была «легче» как по соотношению изотопов кислорода ($\delta^{18}O$ – на 0,73 ‰), так и водорода (δD – на 0,49 ‰) по сравнению с изотопными характеристиками реки Ангара. Водопроводная вода г. Иркутск и г. Шелехов характеризовалась высоким содержанием дейтерия. По содержанию изотопов кислорода ($\delta^{18}O$) водопроводная вода близка к образцам из р. Ангара.
Выводы. В результате проведенной работы расширен перечень идентификационных показателей и установлена возможность идентификации глубинной воды озера Байкал на основе комплексного физико-химического и изотопного анализа.

Ключевые слова. Фальсификат, идентификация, упакованная вода, масс-спектрометр, элементы, металлы, изотопы, дейтерий, кислород

Финансирование. Работа выполнена на базе Всероссийского научно-исследовательского института пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности (ВНИИПБиВП) и Лимнологического института Сибирского отделения РАН (ЛИН СО РАН).

Для цитирования: Изучение изотопного и химического состава глубинной воды озера Байкал / Л. А. Оганесянц [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2021. Т. 51. № 4. С. 723–732. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-4-723-732.

Original article

Available online at http://fptt.ru/eng

Isotopic and Chemical Composition of the Deep Water of Lake Baikal

Lev A. Oganesyants[1], Elena M. Sevostianova[1], Elena I. Kuzmina[1], Mikhail Yu. Ganin[1,*], Eugene P. Chebykin[2], Aleksandr N. Suturin[2]

[1] *All-Russian Research Institute of Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry, Moscow, Russia*

[2] Limnological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

Received: August 02, 2021
Accepted in revised form: September 08, 2021
Accepted for publication: December 01, 2021

*e-mail: labvin@yandex.ru

© L.A. Oganesyants, E.M. Sevostianova, E.I. Kuzmina, M.Yu. Ganin, E.P. Chebykin, A.N. Suturin, 2021

Abstract.
Introduction. Due to its natural composition, the deep water of Lake Baikal can be bottled without any conserving agents. The development of large-scale production of bottled Baikal water requires its detailed study in order to protect it from counterfeit and falsification. The purpose of this work was to study the isotopic and chemical composition of the deep water of Lake Baikal and offer indicators for its identification.
Study objects and methods. The research included deep water of Lake Baikal, sampled at various points, the water from the Angara River, and the tap water from the cities of Irkutsk and Shelekhov. The tests were performed using a quadrupole ICP-MS mass spectrometer and a Delta V Plus isotope mass spectrometer with a GasBench II module.
Results and discussion. All the water samples revealed fresh water with insignificant mineralization. As for salts, the deep water samples had a lower content of sodium and chlorides, as well as a higher content of silicon. As for metals, the deep water samples contained iron, manganese, copper, and zinc; in the tap water samples, these indicators were significantly higher. Unlike that of the Angara water samples, the isotopic profile of the deep water samples was somewhat "lighter", both in the ratio of oxygen isotopes $\delta^{18}O$ – by 0.73‰, and hydrogen δD – by 0.49‰. The tap water samples had a higher deuterium content. The content of oxygen isotopes ($\delta^{18}O$) in the tap water samples was close to that in the Angara samples.
Conclusion. The complex physicochemical and isotope analyses expanded the list of identification indicators and made it possible to identify the deep water of Lake Baikal.

Keywords. Counterfeit, identification, packaged water, mass spectrometer, elements, metals, isotopes, deuterium, oxygen

Funding. The research was performed on the premises of the All-Russian Research Institute of Brewing, Non-Alcoholic and Wine Industry (VNIIPBiVP) and the Limnological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (LIN SB RAS).

For citation: Oganesyants LA, Sevostianova EM, Kuzmina EI, Ganin MYu, Chebykin EP, Suturin AN. Isotopic and Chemical Composition of the Deep Water of Lake Baikal. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(4):723–732. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-4-723-732.

Введение

Озеро Байкал – это уникальное творение природы, национальное достояние и гордость России, объект всемирного природного наследия ЮНЕСКО. Байкал – единственный географический объект, имеющий защиту в виде федерального закона «Об охране озера Байкал» (№ 94-ФЗ от 1.05.1999 г.). В рамках закона установлен особый режим хозяйственной деятельности вокруг озера, границы рыбоохранной зоны и особенности охраны животных, запреты на химическое и биологическое загрязнение озера, а также запрет любого вида деятельности, приводящего к подъему воды.

Озеро Байкал является самым глубоким озером на земном шаре. Глубина его достигает 1637 метров. Водосборный бассейн Байкала занимает около 540 тыс. км^2. В Байкал впадает более 300 рек, наиболее крупные из них Селенга, Баргузин, Верхняя Ангара, Турка, Снежная. Вытекает из озера одна – Ангара. Воды Байкала отличаются необыкновенной прозрачностью и чистотой. Такая высокая прозрачность объясняется тем, что байкальская вода, благодаря деятельности живых организмов, в ней обитающих, очень слабо минерализована. Общая минерализация глубинной воды составляет не более 0,1 г на литр. Озеро Байкал является стратегическим мировым ресурсом чистой питьевой воды, т. к. 74 % объема озера (17 тыс. км^3 из 23 тыс. км^3) – это глубинная вода, которая соответствует самым строгим мировым стандартам качества [1, 2].

Средний химический состав вод Байкала близок к среднему составу питающих его вод, но эта близость ограничивается только основными ионами. Что касается содержания биогенных и органических веществ, то для них такого сходства не наблюдается. Поступающие в озеро воды в процессе метаморфизации претерпевают глубокие изменения в своем химическом составе. Воды Байкала классифицируются как слабоминерализованные мягкие воды гидрокарбонатные кальциевые. Приблизительный средний состав главных ионов (мг/л): HCO_3^- – 66,5, SO_4^{2-} – 5,2, Cl^- – 0,6, Ca^{2+} – 15,2, Mg^{2+} – 3,1, Na^+ – 3,8, K^+ – 2, сумма ионов – 96,4 [3–13].

Исследования состава воды озера как по всей акватории, так и по глубине показали, что вода

Байкала имеет pH 7,6 и общую минерализацию не более 100 мг/дм^3. Все ингредиенты химического состава воды озера Байкал можно разделить на 2 группы. К первой группе относятся главные ионы: кальций, магний, натрий, калий, гидрокарбонаты, сульфаты и хлориды. Их распределение относительно однородно по глубине и не зависит от пространственных и сезонных влияний. Вторую группу составляют биогенные элементы (азот, фосфор, кремний), органическое вещество и растворенные газы, которые подвержены влиянию биологических процессов. Особой стабильностью отличается вода «ядра» Байкала – зоны, находящейся на глубине от 300 м от поверхности до 100 м над дном [1–4].

Байкальская вода из-за своего природного состава может разливаться в бутылки без применения консервантов. С 1992 г. начат промышленный разлив глубинной байкальской воды в индивидуальную упаковку (пластиковые и стеклянные бутылки). Вода берется с глубины 400 м, где сохраняется постоянная температура 4,2 °С и где она защищена водной толщей от поверхностных загрязнений. В настоящее время разливается большое количество марок упакованной воды, содержащей слово «Байкал». Например, «Байкал», «Родники Байкала», «Легенда Байкала», «Жемчужина Байкала», «Чистый Байкал», «Волна Байкала» и т. д.

Развитие крупномасштабного производства упакованной байкальской воды требует детального изучения ее многоэлементного состава, разработки идентификационных показателей для защиты от контрафакта и фальсификата. Целью работы стало изучение изотопного и химического состава глубинной воды озера Байкал для разработки идентификационных показателей.

Объекты и методы исследования

Экспериментальная работа проводилась в Лимнологическом институте Сибирского отделения РАН (физико-химические показатели) и ВНИИ пивоваренной, безалкогольной и винодельческой промышленности (изотопный состав).

Вода из глубинных зон оз. Байкал поступает в исток р. Ангары. Приплотинная зона Иркутского водохранилища служит водозабором для городов Иркутск и Шелехов. Водопроводная вода проходит фильтрование и хлорируется. Затем через разводящую сеть (металлические трубы) вода поступает в квартиры.

В качестве объектов исследования были выбраны глубинные воды озера Байкал, отобранные в различных точках, вода реки Ангара и водопроводная вода г. Иркутска и г. Шелехова. Объекты исследования представлены в таблице 1.

Отбор проб на глубинных разрезах осуществлялся с помощью пластиковых (ПЭ-SDR-17 (21)) батометров (6 л – «Ocean Test Equipment, Inc.», США, 12 л – «General Oceans, Inc.», США).

Таблица 1. Объекты исследования

Table 1. Research objects

Шифр пробы	Место отбора	Глубина, м
9	Вода, п. Листвянка, глубинный разрез	400
38	Вода, п. Листвянка, насосная глубинной воды	500
27	Вода, п. Сухой ручей, глубинный разрез	400
36	Вода, п. Култук, глубинный разрез	400
41	Вода, р. Ангара, водохранилище до плотины	–
42	Вода, р. Ангара, после плотины	–
43	Водопроводная вода, г. Иркутск, ул. Лермонтова	–
44	Водопроводная вода, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская	–
45	Водопроводная вода, г. Иркутск, ул. Кайская	–
46	Водопроводная вода, г. Шелехов	–

Многоэлементный анализ проводился на квадрупольном ИСП-МС масс-спектрометре Agilent 7500ce по методике, описанной Е. П. Чебыкиным и соавторами [13].

Для многоэлементного ИСП-МС анализа пробу воды отбирали в одноразовые полипропиленовые медицинские шприцы объемом 10 мл. В количестве 5 мл ее фильтровали через одноразовые полистирольные стерильные шприц-насадки Minisart 16555-K (0,45 мкм, ацетат целлюлозы; Sartorius Stedim Biotech Gmbh, Германия) в предварительно взвешенные полипропиленовые пробирки с закручивающимися крышками объемом 15 мл (Greiner bio-one, Cat.-No. 188271, Германия). Они содержат 100 мкл консерванта с внутренним стандартом: 70 %-ная HNO_3, дважды очищенная с помощью суббойлинговой системы перегонки кислот (Savillex DST-1000 sub-boiling distillation system, Япония), содержащая индий с концентрацией 316 ppb. Пробирки с отобранными образцами воды взвешивали в лаборатории и рассчитывали точное содержание азотной кислоты (типично 2 %) и индия (типично 9 ppb). Все необходимые взвешивания проводились на аналитических весах Mettler Toledo AG104 (погрешность взвешивания ± 0,0003 г).

Система ввода проб: микропоточный полипропиленовый распылитель (200 мкл/мин, режим подачи растворов – саморaспыление), полипропиленовая распылительная камера, кварцевая горелка с системой ShieldTorch. Измерения проводили в режиме «горячей плазмы» (мощность генератора плазмы 1580 Вт) без столкновительной ячейки.

Растворы измерялись в сканирующем режиме: 3 канала на массу, 0,05 с на канал, общее время сканирования масс-спектра – 55 с. Промывка между пробами – 50 с, между пробами и калибровочным стандартным раствором – 200 с.

Для калибровки масс-спектрометра использовали многоэлементные стандартные растворы ICP-MS-68A-A и ICP-MS-68A-B (HIGH-PURITY STANDARDS, Charleston, США).

Аналитические исследования изотопного состава воды проводились на изотопном масс-спектрометре Delta V Plus с модулем GasBench II, позволяющим определять изотопные отношения кислорода и водорода в исследуемых образцах. Метод основан на определении характеристики изотопного состава водорода (аналогично для кислорода) в анализируемой пробе относительно международных стандартных образцов методом масс-спектрометрии стабильных изотопов. Он основан на изотопном уравновешивании изотопного состава водорода (кислорода) в исследуемом образце по отношению к изотопному составу водорода (кислорода) стандартного образца. При анализе использовались стандарты воды VSMOW2, USGS47 и SLAP2. В качестве рабочего стандартного образца (РСО) применяли газообразный диоксид углерода (CO_2) высокой степени очистки 99,9999 % и водород (H_2) чистоты 99,999 %. В качестве газа-носителя использовали гелий (He) высокой степени очистки 99,9999 %. Для изотопного уравновешивания использовали смесь газов, состоящую из гелия (чистота 99,9999 %) и 0,4 % высокоочищенного диоксида углерода, а также смесь, состоящую из гелия (чистота 99,9999 %) и 2 %-ного высокоочищенного водорода.

Результаты и их обсуждение

В основные задачи исследования входило:

– определение многоэлементного химического состава глубинной воды озера Байкал в сравнении с поверхностными водами Прибайкалья (р. Ангара и Иркутское водохранилище);

– анализ изотопного состава выбранных объектов исследования;

– определение идентификационных показателей, характерных для глубинной воды озера Байкал.

Среди существующих методов определения содержания элементов в составе питьевых вод основным способом определения нескольких элементов одновременно является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Метод ICP-MS комбинирует использование индуктивно связанной плазмы в качестве источника ионов с квадрупольным масс-спектрометром, выступающим в роли масс-анализатора (фильтра), и дискретно-диодным детектором, который используется для регистрации отдельных ионов и их потоков [1]. Метод позволяет быстро определить до 75 элементов в образце, включая изомерный состав с интерпретацией полного массового спектра. Он широко используется для анализа следовых элементов в питьевой воде, обеспечивая низкие пределы обнаружения и точные количественные результаты для всех элементов.

В соответствии с поставленной целью были исследованы 11 образцов питьевой воды: 4 образца глубинной байкальской воды (с глубины 400 м) вблизи населенных пунктов г. Байкальск, п. Сухой Ручей, п. Култук, п. Листвянка; 1 образец глубинной байкальской воды (с глубины 500 м, п. Листвянка, насосная); 2 образца воды из реки Ангара; 4 образца водопроводной воды городов Иркутск и Шелехов (Иркутское водохранилище).

Концентрация химических элементов, которые входят в солевой состав, токсичных металлов и неметаллических элементов, а также минерализация (М) в исследуемых образцах воды по результатам многоэлементного ИСП-МС анализа представлена в таблицах 2 и 3.

Анализ полученных результатов показал, что все исследованные образцы воды относятся к пресным

Таблица 2. Концентрация химических элементов, входящих в солевой состав, и минерализация (М) в исследуемых образцах воды

Table 2. Concentration of chemical elements included in the salt composition and mineralization (M)

Шифр пробы / Элемент	Концентрация, мг/дм³									
	9	27	36	38	41	42	43	44	45	46
Na	3,1	3,1	3,1	3,4	3,4	3,4	4,2	4,8	4,2	4,2
Mg	2,9	2,9	2,8	3,0	3,0	3,0	3,1	3,0	3,1	3,1
K	0,94	0,94	0,94	0,94	0,92	0,94	0,94	0,93	0,93	0,94
Ca	15,9	16,0	15,9	16,2	16,3	16,5	16,6	16,7	16,7	16,6
Cl	0,60	0,59	0,62	0,66	0,60	0,63	2,90	3,60	2,70	2,50
Si	0,57	0,61	0,60	0,64	0,40	0,39	0,43	0,45	0,40	0,43
P	0,026	0,018	< 0,005	0,015	0,008	0,009	0,021	0,012	0,012	0,009
S	2,10	2,20	1,69	2,00	2,20	2,30	2,40	2,60	2,80	2,00
M	93	93	92	95	96	97	99	100	99	100

Таблица 3. Концентрация химических элементов (токсичные металлы и неметаллические элементы) в исследуемых образцах воды

Table 3. Toxic metals and non-metallic elements

Элемент \ Шифр пробы	Концентрация, мкг/дм^3									
	9	27	36	38	41	42	43	44	45	46
Al	1,8	2,4	3,0	1,6	2,8	2,6	3,1	3,0	3,1	3,2
As	0,38	0,35	0,35	0,36	0,43	0,35	0,33	0,29	0,24	0,36
B	5,0	4,9	5,0	5,3	5,2	5,4	5,3	5,5	5,3	5,4
Ba	9,8	9,9	9,8	10	9,8	10,2	10,3	11,2	9,8	10,2
Br	10,9	10,6	11,8	18,1	18,0	17,7	20,0	23,0	21,0	22,0
Cd	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,005	0,007	0,002	0,004
Co	0,033	0,031	0,033	0,028	0,031	0,033	0,04	0,059	0,057	0,036
Cr	< 0,03	0,12	0,19	0,40	0,19	0,44	0,19	0,18	0,23	0,37
Cu	0,44	0,67	1,34	0,94	0,80	0,71	5,4	5,0	6,1	13,4
Fe	26	31	22	8,2	16,8	16,8	25	86	60	56
Hg	0,016	0,029	0,024	0,017	0,018	0,02	0,023	0,018	0,021	0,02
Li	1,86	1,89	2,0	2,0	2,0	2,0	2,2	2,0	2,0	2,0
Mn	0,03	0,031	0,038	0,043	0,77	1,32	0,94	8,7	1,74	2,0
Mo	1,26	1,29	1,25	1,3	1,3	1,3	1,25	1,19	1,19	1,23
Ni	0,15	0,13	0,13	0,34	0,38	0,36	0,79	0,51	0,38	0,38
Pb	< 0,01	< 0,01	0,022	0,019	0,007	0,009	0,133	0,041	0,047	0,076
Sb	0,042	0,049	0,079	0,093	0,057	0,048	0,033	0,032	0,029	0,032
Se	0,11	0,16	0,13	0,09	0,09	0,08	0,12	0,14	0,09	0,14
Sr	106	106	106	107	108	108	109	111	108	109
Zn	0,45	< 0,1	0,45	0,28	0,13	0,2	43	3,2	11,6	7,2

водам с незначительной минерализацией. Общая минерализация глубинных вод составляла 92–95 мг/дм^3. В поверхностных водах и водопроводной воде этот показатель был выше – 99–100 мг/дм^3. Концентрация химических элементов, входящих в солевой состав, всех исследованных проб была близка. Однако глубинные воды отличались низким содержанием натрия и хлоридов, а также высоким содержанием кремния.

Установлено, что все исследованные пробы воды характеризуются низким содержанием токсичных металлов 1 и 2 класса опасности (кадмий, мышьяк, ртуть, свинец и т. д.). Концентрации токсичных металлов 1 и 2 класса опасности во всех образцах были сопоставимы. Из металлов, нормированных по органолептическому признаку вредности (железо, марганец, медь, цинк), в исследованных пробах глубинных вод обнаружены: железо в концентрации 8,2–35 мкг/дм^3, марганец – 0,03–0,043 мкг/дм^3, медь – 0,44–1,34 мкг/дм^3, цинк – < 0,1–0,45 мкг/дм^3. В водопроводной воде г. Иркутска и г. Шелехов эти показатели были выше: железо обнаружено в концентрации 25–86 мкг/дм^3, марганец – 0,94–8,7 мкг/дм^3, медь – 5,0–13,4 мкг/дм^3, цинк – 3,2–43,0 мкг/дм^3.

На следующем этапе исследований был проведен анализ изотопного состава выбранных объектов. Наиболее перспективный метод для решения этой задачи – масс-спектрометрический метод определения изотопного состава кислорода и водорода этих вод. Результаты исследования представлены в таблице 4.

Анализ полученных результатов показал, что изотопные характеристики исследуемых образцов сопоставимы. Однако по средним значениям глубинная вода озера Байкал была «легче» как по соотношению изотопов кислорода ($\delta^{18}O$ – на 0,73 ‰), так и водорода (δD – на 0,49 ‰) по сравнению с изотопными характеристиками реки Ангара. Водопроводная вода г. Иркутск и г. Шелехов характеризовалась высоким содержанием дейтерия: δD – –125,19 ± 0,34 ‰. По содержанию изотопов кислорода ($\delta^{18}O$) водопроводная вода близка к образцам из р. Ангара.

В настоящее время все больше слоев населения пользуются упакованной питьевой водой. Поэтому важной проблемой является определение качества упакованной воды, представленной на рынке. Главным является подтверждение ее подлинности, в том числе географического происхождения. Проблема выявления фальсифицированных минеральных и питьевых вод является особенно актуальной, поскольку эта продукция потребляется всеми группами населениями. У природных вод баланс микро- и макроэлементов определяется природным происхождением.

Таблица 4. Изотопные характеристики исследуемых образцов воды

Table 4. Isotopic profile

Шифр образца	Наименование образца, место отбора	Наименование показателя	
		$\delta^{18}O$, ‰	δD, ‰
9	Вода, п. Листвянка, глубинный разрез, 400 м	–15,34 ± 0,28	–126,08 ± 0,88
27	Вода, п. Сухой ручей, глубинный разрез, 400 м	–15,37 ± 0,48	–126,88 ± 0,48
36	Вода, п. Култук, глубинный разрез, 400 м	–15,88 ± 0,17	–126,21 ± 0,08
38	Вода, п. Листвянка, насосная глубинной воды, 500 м	–16,00 ± 0,01	–128,22 ± 0,62
–	Глубинная вода, среднее	–15,65 ± 0,24	–126,85 ± 0,51
41	Вода, р. Ангара, водохранилище до плотины	–15,20 ± 0,12	–126,24 ± 0,50
42	Вода, р. Ангара, после плотины	–14,64 ± 0,04	–126,47 ± 0,06
–	Вода, р. Ангара, среднее	–14,92 ± 0,08	–126,36 ± 0,28
43	Водопроводная вода, г. Иркутск	–15,68 ± 0,01	–126,48 ± 0,50
44	Водопроводная вода, г. Иркутск	–14,75 ± 0,03	–124,48 ± 0,28
45	Водопроводная вода, г. Иркутск	–14,51 ± 0,11	–124,80 ± 0,34
46	Водопроводная вода, г. Шелехов	–15,10 ± 0,16	–124,98 ± 0,25
–	Водопроводная вода, среднее	–15,01 ± 0,08	–125,19 ± 0,34

Недостоверное указание наименования воды, в основу которого заложено место происхождения, не только вводит потребителей в заблуждение, но и может навредить здоровью. Поэтому очень важно установить место происхождения воды, чтобы доказать ее подлинность.

В основе идентификации упакованных вод лежит принцип специфичности и постоянства химического состава. Проведение только сравнительного химического анализа не позволяет установить место происхождения продукта, поскольку, независимо от географического местоположения источника, молекулы химических соединений имеют одинаковое строение. Нормируемые показатели качества и безопасности упакованных вод не обеспечивают однозначной идентификации продукции. Это обосновывает необходимость расширения области оценочных критериев и их введение в соответствующие нормативные документы. Для определения аутентичности упакованных вод, включая географическое происхождение, в настоящее время применяется совокупность аналитических методов:
– макро- и микроэлементный состав и состав редкоземельных элементов;
– изотопный анализ водорода и кислорода.

Метод изотопной масс-спектрометрии показал свою эффективность при идентификации пищевой продукции [15–20].

В настоящее время идентификационными показателями упакованных вод являются показатели основного солевого состава, которые выносятся на этикетку: кальций, магний, натрий, калий, хлориды, сульфаты и гидрокарбонаты. Концентрации химических элементов, входящих в солевой состав, и минерализация (М) в глубинной воде озера Байкал, воде р. Ангара и водопроводной воде из Иркутского водохранилища были похожи. Исключением является небольшое превышение хлоридов в водопроводной воде.

Анализ полученных данных микроэлементного исследования позволил расширить перечень идентификационных показателей (табл. 5). Это токсичные металлы, нормированные по органолептическому признаку вредности, – медь, железо, марганец и цинк. Их содержание определялось в незначительной концентрации, но было выше в водопроводной воде.

Каждый водный бассейн имеет уникальный микроэлементный состав в зависимости от геологического происхождения окружающих горных пород. Описанные методы позволяют с высокой точностью охарактеризовать источник происхождения воды и его региональную принадлежность. Это может быть использовано для создания баз данных природных питьевых вод и выявления фальсификатов по наименованию и региону происхождения.

Наиболее перспективным методом для решения этой задачи является масс-спектрометрический метод определения изотопного состава кислорода и водорода упакованных вод. Изотопные отношения водорода и кислорода являются единственными характеристиками вещественного состава молекул воды, позволяющими изучать их историю и генезис. Особое значение придается содержанию дейтерия, разброс которого в природной воде Земли лежит в диапазоне от 89 ppm (–427,5 ‰) (стандарт SLAP воды Антарктиды) до 155,76 ppm (0 ‰) (стандарт океанической воды VSMOW). Вода различного происхождения различается по изотопным характеристикам водорода и кислорода [21–24]. Иногда эти различия крайне малы, но высокоточное современное аналитическое оборудование способно достоверно выявлять такие

Таблица 5. Усредненные концентрации химических элементов в исследуемых объектах

Table 5. Average concentrations of chemical elements

Элемент	Концентрация, мкг/дм^3		
	Глубинная вода озера Байкал	Река Ангара	Водопроводная вода
Br	12,85	17,9	21,5
Cu	0,85	0,76	7,5
Fe	21,8	16,8	56,8
Mn	0,036	1,05	3,3
Ni	0,19	0,37	0,51
Pb	0,015	0,008	0,074
Sb	0,066	0,053	0,031
Zn	0,32	0,17	16,3

Таблица 6. Изотопный состав водорода природных вод Прибайкалья

Table 6. Hydrogen isotopic profile of natural waters in the Baikal region

Место отбора пробы	δD, ‰
Атмосферные осадки, р. Селенга, Бурятия	–111,8
Атмосферные осадки, п. Листвянка, оз. Байкал	–114,9
р. Верхняя Ангара	–152,0
р. Кичера	–148,0
р. Баргузин	–125,0
р. Селенга	–102,5
р. Ангара	–123,5
оз. Байкал	–123,5

отличия и подтверждать уникальность воды каждого бассейна.

Первые данные по изотопному составу водорода в природных водах Прибайкалья опубликованы в [21, 24] и представлены в таблице 6. Как видно из таблицы 6, в атмосферных осадках над Южным и Средним Байкалом, а также в р. Селенга, собирающей воду со значительной территории Бурятии и Монголии, самые «тяжелые» по дейтерию воды. Самым легким изотопным составом обладают воды северных рек, а в поверхностной воде оз. Байкал выявлено среднее содержание дейтерия.

Исследования содержания дейтерия в глубинных водах озера Байкал показали, что в различных точках водозабора (Южный Байкал) на глубине 400–500 м изотопный состав вод практически идентичен. Результаты исследования представлены в таблице 7.

Изотопный состав водорода глубинной воды озера Байкал коррелирует с изотопными характеристиками этого элемента поверхностных вод Байкала, рек его бассейна, а также р. Ангары. В процессе водоподготовки и транспортировки воды изменений в соотношении изотопов водорода не отмечено. На основе полученных данных разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений «Методика измерений отношений изотопов кислорода $^{18}O/^{16}O$ и водорода $^{2}H/^{1}H$ в воде глубинной озера Байкал природной питьевой методом изотопной масс-

Таблица 7. Изотопный состав воды глубинных зон Южного Байкала

Table 7. Isotopic profile of the deep water of South Baikal

Место отбора (глубина, м)	D, ppm	δD, ‰	$\delta^{18}O$, ‰
п. Листвянка (500 м)	135,79 ± 0,19	–128,22 ± 0,62	–16,00 ± 0,01
п. Листвянка (500 м)	135,92 ± 0,22	–127,41 ± 0,70	–14,74 ± 0,14
п. Листвянка (500 м)	135,86 ± 0,23	–127,78 ± 0,74	–15,83 ± 0,03
п. Листвянка (500 м)	136,24 ± 0,034	–125,35 ± 0,11	–15,39 ± 0,16
п. Листвянка (500 м), среднее	135,95 ± 0,19	–127,19 ± 0,54	–15,49 ± 0,09
п. Листвянка (430 м)	136,13 ± 0,17	–126,01 ± 0,54	–15,41 ± 0,08
п. Листвянка (430 м)	136,11 ± 0,35	–126,15 ± 1,12	–15,26 ± 0,47
п. Листвянка (430 м), среднее	136,12 ± 0,27	–126,08 ± 0,88	–15,34 ± 0,28
п. Сухой ручей (400 м)	136,24 ± 0,16	–125,32 ± 0,50	–15,64 ± 0,17
п. Сухой ручей (400 м)	135,87 ± 0,15	–127,72 ± 0,48	–15,45 ± 0,12
п. Сухой ручей (400 м)	135,87 ± 0,18	–127,70 ± 0,57	–15,30 ± 0,04
п. Сухой ручей (400 м)	135,89 ± 0,17	–127,56 ± 0,54	–15,43 ± 0,11
п. Сухой ручей (400 м)	136,12 ± 0,09	–126,10 ± 0,28	–15,05 ± 0,02
п. Сухой ручей (400 м), среднее	136,00 ± 0,15	–126,88 ± 0,48	–15,37 ± 0,48
п. Култук (400 м)	136,10 ± 0,03	–126,21 ± 0,08	–15,88 ± 0,17
Южный Байкал (400–500 м), среднее	136,04 ± 0,16	–126,59 ± 0,49	–15,60 ± 0,26

спектрометрии». Свидетельство об аттестации № 205-16/RA.RU.311787-2016/2018, ФР.1.31.2018.31983.

Таким образом, в результате проведенной работы установлена возможность идентификации глубинной воды озера Байкал на основе комплексного физико-химического и изотопного анализа.

Выводы

1. Для выявления контрафактных упакованных вод с упоминанием топонима «Байкал» дополнительно к анализу основного солевого и изотопного состава необходимо проводить высокочувствительный ИСП-МС анализ на содержание широкого спектра химических элементов, включая следовые и ультраследовые элементы.

2. В перечень показателей для идентификации глубинной воды озера Байкал рекомендуется включить токсичные металлы, нормированные по органолептическому признаку вредности: медь, железо, марганец и цинк. Их содержание определялось в незначительной концентрации, но было выше в водопроводной воде.

3. Для подтверждения географического происхождения природной воды озера Байкал необходимо проводить измерения отношений изотопов кислорода и водорода.

Критерии авторства

Л. А. Оганесянц осуществлял общее руководство проектом исследования. Е. М. Севостьянова осуществляла разработку макета исследований и обеспечивала исследовательский процесс экспериментальными данными и их обобщением. Е. И. Кузьмина обеспечивала контроль исследовательского процесса в части изотопных исследований. М. Ю. Ганин обеспечивал процесс экспериментальными данными посредством инструментальных методов анализа (изотопный масс-спектрометр Delta V Plus с модулем GasBench II). Е. П. Чебыкин и А. Н. Сутурин проводили отбор проб для исследования и обеспечивали процесс экспериментальными данными (многоэлементный ИСП-МС анализ).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

L.A. Oganesyants supervised the project. E.M. Sevostianova developed the research model, provided the experimental data, and draw conclusions. E.I. Kuzmina controlled the isotope research. M.Yu. Ganin was responsible for instrumental methods of analysis (isotope mass spectrometer Delta V Plus with a GasBench II module). E.P. Chebykin and A.N. Suturin took samples and provided experimental data (multielement ICP-MS analysis).

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

Список литературы

1. Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water / A. N. Suturin [et al.] // Spectrochimica Acta – Part B Atomic Spectroscopy. 2003. Vol. 58. № 2. P. 277–288. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00157-X.

2. Глубинная вода озера Байкал – природный стандарт пресной воды / М. А. Грачев [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 4. С. 417–429.

3. Определение микроэлементов в Байкальской воде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В. Н. Эпов [и др.] // Аналитическая химия. 1999. Т. 54. № 11. С. 1170–1175.

4. Сезонные изменения вертикальной структуры водной толщи пелагиали южного Байкала / В. В. Блинов [и др.] // Водные ресурсы. 2017. Т. 44. № 3. С. 285–295. https://doi.org/10.7868/S0321059617030051.

5. Овчинникова Т. Э., Бочаров О. Б. Численное моделирование водообменных процессов в озере Байкал // Водные ресурсы. 2017. Т. 44. № 3. С. 322–331. https://doi.org/10.7868/S0321059617030154.

6. The cyclicity in the changes in the chemical composition of the water source of the Angara River (Baikal Stock) in 2017–2018 in comparison with the last 20 years of data / V. I. Grebenshchikova [et al.] // Environmental Monitoring and Assessment. 2019. Vol. 191. № 12. https://doi.org/10.1007/s10661-019-7888-z.

7. Многолетний геохимический мониторинг истока р. Ангара (сток оз. Байкал) / В. И. Гребенщикова [и др.] // Доклады Академии наук. 2018. Т. 480. № 4. С. 449–454. https://doi.org/10.7868/S0869565218160144.

8. Ионный состав воды озера Байкал, его притоков и истока реки Ангара в современный период / В. М. Домышева [и др.] // Метеорология и гидрология. 2019. № 10. С. 77–86.

9. О химическом составе воды в малых притоках и прибрежной зоне озера Байкал в период экологического кризиса / В. В. Тахтеев [и др.] // Водные ресурсы. 2020. Т. 47. № 3. С. 291–301. https://doi.org/10.31857/S0321059620030177.

10. Семенов М. Ю. Показатели условий формирования химического состава речных вод в бассейне озера Байкал // География и природные ресурсы. 2017. № 4. С. 170–179. https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2017-4(170-179).

11. Семенов М. Ю., Семенов Ю. М., Силаев А. В. Исследование происхождения микроэлементов в речных водах западного побережья озера Байкал // Естественные и технические науки. 2021. Т. 152. № 1. С. 76–81. https://doi.org/10.25633/ETN.2021.01.10.

12. Воробьева И. Б., Власова Н. В. Качество поверхностных и подземных вод населенных пунктов юго-западного побережья озера Байкал // Природа Внутренней Азии. 2018. Т. 8. № 3. С. 38–50.

13. Современное состояние вод р. Селенги на территории России по главным компонентам и следовым элементам / Е. П. Чебыкин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 5. С. 613–631.

14. Consideration on stable isotopic determination in Romanian wines / M. Niculaua [et al.] // Isotopes in Environmental and Health Studies. 2012. Vol. 48. № 2. P. 25–31.

15. H, C, N and S stable isotopes and mineral profiles to objectively guarantee the authenticity of grated hard cheeses / F. Camin [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2012. Vol. 711. P. 54–59. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.10.047.

16. Исследование отношений изотопов углерода, кислорода и водорода этанола фруктовых вин / Л. А. Оганесянц [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2020. Т. 50. № 4. С. 717–725. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725.

17. Elemental profile and oxygen isotope ratio (δ^{18}O) for verifying the geographical origin of Chinese wines / S. Fan [et al.] // Journal of Food and Drug Analysis. 2018. Vol. 26. № 3. P. 1033–1044. https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.12.009.

18. Oerter E., Singleton M., Davisson L. Hydrogen and oxygen stable isotope signatures of goethite hydration waters by thermogravimetry-enabled laser spectroscopy // Chemical Geology. 2017. Vol. 475. P. 14–23. https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2017.10.025.

19. Оценка влияния методов водоподготовки на изотопные характеристики упакованных вод / Е. М. Севостьянова [и др.] // Пиво и напитки. 2020. № 2. С. 20–23. https://doi.org/10.24411/2072-9650-2020-10014.

20. Tracing groundwater circulation in a valuable mineral water basin with geochemical and isotopic tools: the case of FERRARELLE, Riardo basin, Southern Italy / E. Sacchi [et al.] // Environmental Geochemistry and Health. 2021. https://doi.org/10.1007/S10653-021-0.0845-X.

21. Jean-Baptiste J., Le Gal La Salle C., Verdoux P. Water stable isotopes and volumetric discharge rates to monitor the Rhône water's seasonal origin // Heliyon. 2020. Vol. 6. № 7. https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E04376.

22. Hageman R., Niff G., Roth E. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW // Telles. 1970. Vol. 22. № 6. P. 712–715. https://doi.org/10.3402/tellusa.v22i6.10278.

23. Изотопный состав природных вод Дальнего Востока России / Н. А. Харитонова [и др.] // Тихоокеанская геология. 2012. Т. 31. № 2. С. 75–86.

24. Seal R. R., Shauks W. C. Oxygen and hydrogen isotope systematics of Lake Baikal, Siberia: Implications for paleoclimate studies // Limnology and Oceanography. 1998. Vol. 43. № 6. P. 1251–1261. https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.6.1251.

References

1. Suturin AN, Paradina LF, Epov VN, Semenov AR, Lozhkin VI, Petrov LL. Preparation and assessment of a candidate reference sample of Lake Baikal deep water. Spectrochimica Acta – Part B Atomic Spectroscopy. 2003;58(2):277–288. https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00157-X.

2. Grachev MA, Domysheva VM, Khojer TV, Korovyakova IV, Golobokova LP, Pogodaeva TV, et al. Depth water of Lake Baikal: A natural reference of fresh water. Chemistry for Sustainable Development. 2004;12(4):417–429. (In Russ.).

3. Ehpov VN, Vasil′eva IE, Suturin AN, Lozhkin BI, Ehpova EN. Opredelenie mikroehlementov v Baykal′skoy vode metodom mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoy plazmoy [Determination of trace elements in Baikal water by mass spectrometry with inductively coupled plasma]. Analiticheskaya khimiya [Analytical Chemistry]. 1999;54(11):1170–1175. (In Russ.).

4. Blinov VV, Granin NG, Mizandrontsev IB, Gnatovskii RYu, Zhdanov AA. Seasonal variations in the vertical structure of pelagian water stratum in the Southern Baikal. Water Resources. 2017;44(3):285–295. (In Russ.). https://doi.org/10.7868/S0321059617030051.

5. Ovchinnikova TE, Bocharov OB. Numerical simulation of water exchange processes in Lake Baikal // Water Resources. 2017;44(3):322–331. (In Russ.). https://doi.org/10.7868/S0321059617030154.

6. Grebenshchikova VI, Kuzmin MI, Doroshkov AA, Proydakova OA, Tsydypova SB. The cyclicity in the changes in the chemical composition of the water source of the Angara River (Baikal Stock) in 2017–2018 in comparison with the last 20 years of data. Environmental Monitoring and Assessment. 2019;191(12). https://doi.org/10.1007/s10661-019-7888-z.

7. Grebenshchikova VI, Kuzmin MI, Proydakova OA, Zarubina OV. Long-term geochemical monitoring of the source of the Angara River (runoff from Lake Baikal). Doklady Earth Sciences. 2018;480(4):449–454. (In Russ.). https://doi.org/10.7868/S0869565218160144.

8. Domysheva VM, Sorokovikova LM, Sinyukovich VN, Onishchuk NA, Sakirko MV, Tomberg IV, et al. Ionic composition of water in Lake Baikal, its tributaries, and the Angara River source during the modern period. Russian Meteorology and Hydrology. 2019;(10):77–86. (In Russ.).

9. Takhteev VV, Eropova IO, Lopatovskaya OG, Khadeeva ER. Water chemistry in small tributaries and the coastal zone of Lake Baikal in the period of environmental crisis. Water Resources. 2020;47(3):291–301. (In Russ.). https://doi.org/10.31857/S0321059620030177.

10. Semenov MYu. Indicators of chemical composition formation conditions in river waters within the Lake Baikal drainage basin. Geography and Natural Resources. 2017;(4):170–179. (In Russ.). https://doi.org/10.21782/GIPR0206-1619-2017-4(170-179).

11. Semenov MYu, Semenov YuM, Silaev AV. Study of the origin of microelements in the riverine waters of the west coast of Lake Baikal. Natural and Technical Sciences. 2021;152(1):76–81. (In Russ.). https://doi.org/10.25633/ETN.2021.01.10.

12. Vorobyeva IB, Vlasova NV. Quality of surface and ground waters in settlements located at the south-western coast of Lake Baikal. Nature of Inner Asia. 2018;8(3):38–50. (In Russ.).

13. Chebykin EP, Sorokovikova LM, Tomberg IV, Vodneva EN, Rasskazov SV, Khodzher TV, et al. Modern state of water in the Selenga River at the territory of Russia over major components and trace elements. Chemistry for Sustainable Development. 2012;20(5):613–631. (In Russ.).

14. Niculaua M, Coşofreţ S, Cotea VV, Nechita CB, Odăgeriu G. Consideration on stable isotopic determination in Romanian wines. Isotopes in Environmental and Health Studies. 2012;4(2):25–31.

15. Camin F, Wehrens R, Bertoldi D, Bontempo L, Ziller L, Perini M, et al. H, C, N and S stable isotopes and mineral profiles to objectively guarantee the authenticity of grated hard cheeses. Analytica Chimica Acta. 2012;711:54–59. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.10.047.

16. Oganesyants LA, Panasyuk AL, Kuzmina EI, Ganin MYu. Isotopes of carbon, oxygen, and hydrogen ethanol in fruit wines. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(4):717–725. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-4-717-725.

17. Fan S, Zhong Q, Gao H, Wang D, Li G, Huang Z. Elemental profile and oxygen isotope ratio (δ^{18}O) for verifying the geographical origin of Chinese wines. Journal of Food and Drug Analysis. 2018;26(3):1033–1044. https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.12.009.

18. Oerter E, Singleton M, Davisson L. Hydrogen and oxygen stable isotope signatures of goethite hydration waters by thermogravimetry-enabled laser spectroscopy. Chemical Geology. 2017;475:14–23. https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2017.10.025.

19. Sevostyanova EM, Kuz'mina EI, Sviridov DA, Shilkin AA, Ganin MYu. The influence of water treatment methods assessment on packaged waters isotopic characteristics. Beer and beverages. 2020;(2):20–23. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/2072-9650-2020-10014.

20. Sacchi E, Cuoco E, Oster H, Paolucci V, Tedesco D, Viaroli S. Tracing groundwater circulation in a valuable mineral water basin with geochemical and isotopic tools: the case of FERRARELLE, Riardo basin, Southern Italy. Environmental Geochemistry and Health. 2021. https://doi.org/10.1007/S10653-021-0.0845-X.

21. Jean-Baptiste J, Le Gal La Salle C, Verdoux P. Water stable isotopes and volumetric discharge rates to monitor the Rhône water's seasonal origin. Heliyon. 2020;6(7). https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E04376.

22. Hageman R, Niff G, Roth E. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. Telles. 1970;22(6):712–715. https://doi.org/10.3402/tellusa.v22i6.10278.

23. Kharitonova NA, Chelnokov GA, Bragin IV, Vakh EA. Isotope composition of natural waters of the southern Far East, Russia. Russian Journal of Pacific Geology. 2012;31(2):75–86. (In Russ.).

24. Seal RR, Shauks WC. Oxygen and hydrogen isotope systematics of Lake Baikal, Siberia: Implications for paleoclimate studies. Limnology and Oceanography. 1998;43(6):1251–1261. https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.6.1251.