Wybrane jony nieorganiczne w wodach mineralnych

Rajmund Michalski*

Wprowadzenie

Woda stanowi 65–70% wagi ciała człowieka. Jednym ze źródeł uzupełniania jej braków w organizmie są różnego rodzaju wody stołowe i lecznicze, nazywane zwyczajowo wodami mineralnymi. Są one pozyskiwane ze źródeł naturalnych i zawierają składniki charakterystyczne dla danego terenu geologicznego.

Celem pracy było określenie zawartości kationów metali alkalicznych i ziem alkalicznych (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+},) oraz wybranych anionów nieorganicznych (F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) w 14 dostępnych na rynku wodach mineralnych.

Do oznaczania kationów grupy Ia i IIa wykorzystano dwukolumnowy chromatograf jonowy firmy Biotronik model IC 5000 z chemicznym tłumieniem tła eluentu i detektorem konduktometrycznym. Aniony oznaczano za pomocą jednokolumnowego chromatografu jonowego firmy Dionex model DX-120.

Warunki analiz chromatograficznych były następujące:
oznaczanie kationów Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}:

— chromatograf jonowy Biotronik IC 5000
— detektor konduktometryczny BT 0331
— kolumna rozdzielająca BT IV KA
— kolumna tłumienia BT S AG

*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN,
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

— eluent 0,1 mM HNO_3+1,0 mM 1,4-dichlorofenyloamina
— przepływ eluentu 0,6 ml/min.

oznaczanie anionów F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}
— chromatograf jonowy Dionex DX-120
— detektor konduktometryczny DX-120
— kolumna rozdzielająca AS-14
— supresor SRS
— eluent 3,5 mM Na_2CO_3 + 1,0 mM $NaHCO_3$
— przepływ eluentu 1,2 ml/min.

Podsumowanie i wyniki

1. Wszystkie wody zostały przed analizą odgazowane i przesączone przez filtr Sartorius 0,45 μm.

2. W tabelach 1–3 podano wyniki z trzech pomiarów oraz obliczoną średnią, a także — dla porównania — dane producenta, o ile były zawarte na etykietach.

3. Butelkowane wody mineralne można podzielić na:
— naturalne wody mineralne (z naturalną zawartością CO_2, niegazowane i sztucznie nasycone CO_2),
— butelkowane wody lecznicze,
— wody sodowe sztucznie mineralizowane,
— inne (tzw. „wody zdrowotne", „wody antystresowe", „koszerne").

4. Producenci są zobowiązani do podawania na etykietach swoich wyrobów informacji dotyczących:
— pełnej nazwy rodzaju wody,
— nazwy producenta,
— numery normy przedmiotowej — (BN-90/9567-08 — naturalne wody mineralne, BN-87/9567-07 — wody lecznicze, PN-86/A-79032 — wody sodowe sztucznie mineralizowane),
— daty produkcji.

5. Dla żadnej z 14 przebadanych wód na etykietach nie podano zawartości niebezpiecznych dla zdrowia azotanów.

6. Spośród 8 oznaczanych jonów stężenie dopuszczalne zostało przekroczone tylko dla jonów NO_3^- w wodzie Beskid-Zdrój.

7. W większości przypadków oznaczona zawartość anionów i kationów była niższa od deklarowanej przez producenta. Dotyczy to szczególnie jonów magnezowych i wapniowych.

8. Pełna analiza wód mineralnych, do której wykonania zobowiązani są producenci, obejmuje 38 pozycji, dlatego na podstawie określenia tylko 8 z nich nie można oceniać badanych wód pod kątem ich walorów zdrowotnych.

9. Chromatografia jonowa jest nowoczesną techniką analityczną pozwalającą w ciągu kilku minut oznaczyć jednocześnie kilkanaście jonów w próbce o objętości od około 0,1 ml na poziomie ppb.

Tab. 1. Wyniki oznaczeń kationów i anionów nieorganicznych w badanych wodach mineralnych w [mg/l]

Woda	Pomiar	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH	Dane producenta
Beskid-Zdrój	1	0,04	5,73	12,23	22,09	35,27	1,28	18,67	49,23	6,82	Producent: Wytwórnia napojów chłodzących Faber, Węgierska Górka suma składników stałych 457 mg/dm^3
	2	0,05	5,58	12,40	22,04	35,09	1,34	18,89	49,12		
	3	0,07	5,51	12,49	22,17	35,14	1,30	19,02	49,91		
	średnia	0,05	5,61	12,37	22,10	35,16	1,31	18,86	49,42		
	dane producenta	b.d.	7,96	b.d.	12	38,5	2	17,69	51,94	b.d.	
Bonaqua	1	0,03	212,59	0,04	200,71	212,78	0,16	39,45	126,34	7,6	Producent: Coca-Cola West Poland Sp z o.o. Środa Śląska niegazowana woda stołowa z dodatkiem koncentratu
	2	0,03	215,52	0,03	203,82	215,45	0,13	40,15	122,60		
	3	0,04	216,17	0,03	204,84	214,82	0,13	40,33	125,80		
	średnia	0,03	214,80	0,03	203,10	214,40	0,14	39,97	124,90		
	dane producenta	b.d.	<270	b.d.	<190	b.d.	b.d.	>40	>85	b.d.	
Jan	1	0,28	16,74	0,05	57,86	23,13	1,87	19,45	117,45	5,83	Producent: Zespół Uzdrowisk Krynicko-Popradzkich, silnie hipoosmotyczna szczawa sodowo-jodkowa z zawartością chlorków
	2	0,29	16,71	0,05	57,82	22,78	1,82	19,07	118,31		
	3	0,27	16,34	0,05	58,26	22,82	1,82	19,44	117,77		
	średnia	0,28	16,59	0,05	57,98	22,91	1,83	19,32	117,80		
	dane producenta	b.d.	21,3	b.d.	50,7	13,3	1,9	19,5	115,8	b.d.	
Jordanka-Zdrój	1	0,66	11,90	1,63	80,17	4,98	0,16	28,96	39,41	7,15	Producent Inex, Klecza Dolna, niegazowana, naturalna woda mineralna
	2	0,63	11,78	1,65	79,35	4,87	0,18	29,56	39,89		
	3	0,67	11,89	1,62	79,50	4,89	0,18	28,71	39,56		
	średnia	0,65	11,86	1,63	79,67	4,91	0,17	29,07	39,61		
	dane producenta	b.d.	8,0	b.d.	29,0	5,0	b.d.	29,0	39,0	b.d.	
Kryniczanka	1	0,23	6,74	0,35	8,01	68,45	4,12	74,60	568,12	5,64	Producent: Zespół Uzdrowisk Krynicko-Popradzkich, Krynica, wysoka zawartość naturalnego CO_2 (powyżej 4000 mg/l)
	2	0,27	5,77	0,32	7,89	68,34	4,17	75,12	572,18		
	3	0,22	7,15	0,36	8,56	67,98	4,20	75,32	560,34		
	średnia	0,24	6,55	0,35	8,15	68,25	4,16	75,01	566,9		
	dane producenta	0,10	10,3	b.d.	6,2	59,5	6,5	73,2	550,1	b.d.	

b.d. — brak danych

Tab. 2. Wyniki oznaczeń kationów i anionów nieorganicznych w badanych wodach mineralnych w [mg/l]

Woda	Pomiar	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH	Dane producenta
Mazowszanka	1	0,40	7,22	0,15	1,15	80,28	8,30	11,67	38,47	5,84	Producent: Społem Mazowszanka, Warszawa, nasycona CO_2
	2	0,39	7,89	0,17	0,91	80,34	8,34	11,72	38,25		
	3	0,41	7,43	0,15	1,04	81,03	8,28	11,98	39,06		
	średnia	0,40	7,52	0,16	1,03	80,51	8,30	11,79	38,58		
	dane producenta	0,38	53,5	b.d.	b.d.	81,1	9,3	11,6	38,8	b.d.	
Multi-Vita	1	0,07	1,74	0,81	35,40	36,21	1,23	12,62	38,71	6,71	Producent: Multico Sp. z o.o. Tylicz, woda niegazowana, suma składników mineralnych 380 mg/dm^3
	2	0,07	1,72	0,79	35,06	36,78	1,28	12,93	38,33		
	3	0,05	1,76	0,84	35,40	36,29	1,19	12,71	39,11		
	średnia	0,06	1,74	0,81	35,29	36,42	1,23	12,75	38,71		
	dane producenta	0,1	7,09	b.d.	41,2	28,2	1,34	17,8	40,6	b.d.	
Nałęczowianka	1	0,29	6,13	1,20	2,71	35,61	1,15	9,92	98,13	6,95	Producent: Nałęczowianka Sp. z o.o. Nałęczów, naturalna woda mineralna
	2	0,30	6,10	1,99	2,65	36,18	1,20	9,54	98,52		
	3	0,29	6,07	1,93	2,69	36,72	1,18	9,73	97,94		
	średnia	0,29	6,10	1,71	2,68	36,17	1,17	9,73	98,19		
	dane producenta	b.d.	8,8	b.d.	b.d.	12,0	4,8	22,8	117,3	7,0	
Nata	1	0,44	18,45	1,67	25,9	7,44	1,15	7,34	56,81	6,25	Producent: Lonza s.c. Borkowo, kwas metakrzemowy — 15.6 mg/l, sztucznie nasycona CO_2 suma składników stałych 342,8 mg/l
	2	0,40	18,35	1,43	24,41	7,42	1,17	7,27	56,75		
	3	0,41	17,41	1,62	25,82	7,38	1,17	7,28	56,88		
	średnia	0,41	18,07	1,57	25,40	7,41	1,16	7,29	56,81		
	dane producenta	b.d.	15,2	b.d.	35	6,5	1,4	9,5	64,5	b.d.	
5 Plus	1	0,37	6,41	0,24	22,27	5,78	0,33	5,61	81,56	5,38	Producent: Bewa Sp. z o.o., Kleszczów, suma składników stałych 440,26 mg/l, sztucznie nasycona CO_2
	2	0,36	6,37	0,26	22,90	5,81	0,31	5,49	82,04		
	3	0,32	6,34	0,28	23,23	5,77	0,31	5,69	82,18		
	średnia	0,35	6,37	0,26	22,80	5,77	0,31	5,59	81,92		
	dane producenta	0,14	7,09	b.d.	95,0	3,1	0,9	8,75	90,1	b.d.	

Tab. 3. Wyniki oznaczeń kationów i anionów nieorganicznych w badanych wodach mineralnych w [mg/l]

Woda	Pomiar	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	pH	Dane producenta
Staropolanka	1	0,494	6,21	0,43	25,77	12,56	1,13	8,59	42,19	6,8	Producent: Zespół Uzdrowisk Kłodzkich, Polanica Zdrój, niegazowana, naturalna woda mineralna
	2	0,450	6,70	0,45	25,61	12,74	1,16	8,83	42,79		
	3	0,466	6,55	0,42	25,42	12,49	1,15	8,74	43,15		
	średnia	0,470	6,49	0,43	25,60	13,00	1,14	8,72	42,71		
	dane producenta	b.d.	12,4	b.d.	35,6	3,2	1,6	13,3	70,9	b.d.	
Wiślanka	1	0,137	3,94	4,51	16,46	13,71	1,58	27,04	48,27	4,28	Producent: Wytwórnia napojów Chłodzących, Wisła Malinka, sztucznie nasycona CO_2
	2	0,142	3,57	4,41	16,43	13,67	1,52	26,99	47,32		
	3	0,144	3,59	4,70	16,50	13,49	1,55	26,85	47,48		
	średnia	0,140	3,70	4,54	16,46	13,60	1,55	26,96	47,69		
	dane producenta	b.d.	16,25	b.d.	42,28	10,17	2,54	35,59	51,7	b.d.	
Zuber	1	1,130	1133,1	4,49	60,47	5480	158	428	168	7,15	Producent: Zespół Uzdrowisk Krynicko-Popradzkich, silnie hiperosmotyczna szczawa sodowo-jodkowa z zawartością chlorków, Fe^{2+} — 3,4 mg/l, I^- —1,4 mg/l, U^+ — 17,2 mg/l, Br^- — 3,9 mg/l
	2	1,160	1098,0	4,72	59,75	5420	160	458	164		
	3	1,170	1099,7	4,76	59,98	5470	155	452	168		
	średnia	1,150	1110	4,66	60,06	5456	158	446	166,6		
	dane producenta	b.d.	616,5	b.d.	54,7	5600	200,3	464,2	184,7	b.d.	
Żywiec-Zdrój	1	0,042	2,92	3,19	22,9	8,29	1,28	15,05	8,25	7,35	Producent: Żywiec-Zdrój sp. z.o.o, Węgierska Górka, suma składników mineralnych 165,45 mg/dm^3, woda źródlana
	2	0,042	2,90	3,18	22,94	8,56	1,22	15,18	8,18		
	3	0,042	2,86	3,16	22,97	8,47	1,20	15,21	8,22		
	średnia	0,04	2,90	3,17	22,94	8,44	1,23	15,14	8,21		
	dane producenta	b.d.	11,8	b.d.	b.d.	5,1	b.d.	28,06	7,3	8,0	