

Maria Długaszek, Jolanta Poleć

ZAWARTOŚĆ LITU W WODACH MINERALNYCH I ŹRÓDLANYCH

Instytut Optoelektroniki
Wojskowa Akademia Techniczna w Warszawie
Kierownik: dr inż. *K. Kopczyński*

W wodach mineralnych, mineralnych/leczniczych i źródłanych oznaczono zawartość litu (Li) metodą spektrometrii absorpcji atomowej (AAS). Zawartość Li w badanych wodach wyniosła od 2,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 14,92 mg/dm^3 . Najwięcej Li oznaczono w wodach leczniczych (0,09–14,92 mg/dm^3), następnie w wodach mineralnych – 3,8–474,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ i źródłanych – 2,1–119,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Hasła kluczowe: wody mineralne i źródlane, lit, spektrometria absorpcji atomowej.
Key words: mineral waters, spring water, lithium, atomic absorption spectrometry.

Niewiele wiadomo o zawartości Li w organizmach żywych i w środowisku naturalnym oraz roli jaką pełni w procesach życiowych. Zawartość Li w glebach wynosi 3–350 mg/kg , w wodach powierzchniowych, gruntowych i morskich – 1–500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (na terenach bogatych w Li nawet powyżej 5000 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), wodach wodociagowych 2–170 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, powietrzu – 2 ng/m^3 , w roślinach – kilka do kilkunastu $\mu\text{g}/\text{g}$. Rośliny halofilne mogą gromadzić kilkakrotnie więcej Li, a niektóre rośliny z rodziny Psiankowatych nawet 1 mg/g . Duże ilości tego pierwiastka kumulują też rośliny z rodziny Różowatych (1, 2, 3). Produkty spożywcze dostarczają następujące ilości Li (mg/kg): zboża – 4,41, ryby – 3,15, warzywa – 2,33, ziemniaki – 1,31, mięso – 0,01, nabiał – 0,5). Lit zawierają również drożdże *Saccharomyces cerevisiae* (115–400 mg/kg), sól, suplementy diety, niektóre wody mineralne (1, 4). Dzielne spożycie Li wg autorów (2, 5) mieści się w granicach <1–3100 μg . Tymczasowo zalecane dziennie spożycie Li powinno wynosić 1 mg dla osoby o masie ciała 70 kg (1). Mieszkańcy Europy, z wyjątkiem Szwecji, spożywają znacznie mniej tego pierwiastka niż zalecana ilość (1, 5).

W organizmie człowieka jest ok. 7 mg Li. W osoczu krwi stężenie jego wynosi 1–18 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (u pacjentów poddawanych terapii litem nawet 1000 razy więcej), we krwi – 0,4–1,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, moczu – 4,6–219 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, włosach – 0,003–0,042 $\mu\text{g}/\text{g}$, w mleku kobiecym – <1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Najwięcej Li stwierdzono w mózgu i nerkach (ok. 25 $\mu\text{g}/\text{g}$ s.m.) (1, 6, 7), a w wątrobie < 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (7) i erytrocytach – 1,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (8). Większe ilości Li oznaczono w płynach ustrojowych i tkankach kobiet niż mężczyzn. Niezmienna pozostaje ilość Li w przysadce mózgowej, jajnikach, tarczycy i nadnerczach (1, 9).

Lit prawie w 100% jest absorbowany z układu pokarmowego (jelita cienkiego), a wydalany jest głównie przez nerki (1, 2). Transport Li do komórki odbywa się drogą dyfuzji biernej i transportu aktywnego z wykorzystaniem pompy Na^+K^+ (10).

Wpływa na aktywność niektórych enzymów np. cykazy adenylowej, fosfatazy inozytolu, hydroksylazy tyrozyny i tryptofanu, zmniejsza ilość cAMP, współzawodniczy z Na, K, Mg i Ca, tworzy trwalsze związki niż Na i K, ma słabsze właściwości kompleksujące niż Mg i Ca, zmniejsza ilość wewnątrzkomórkowego K, stwierdzono także interakcje Li z Co, V, Mn i Al, hamuje wydzielanie kortyzonu, blokuje funkcje DOPA i noradrenaliny, zwiększa natomiast funkcje GABA, serotoniny i acetylocholino, działa stymulująco na funkcję przytarczyc, a hamująco na tarczycę, zwiększa ilość witaminy B₁₂ w komórkach. Bierze udział w procesach krwiotwórczych i krzepnięcia krwi, zapobiega miażdżycy i chorobom serca (1, 2, 11, 12, 13).

Niedobór Li u zwierząt powoduje zahamowanie wzrostu, mniejszą masę urodzeniową, zaburza procesy reprodukcji i metabolizm białek, wywiera inhibujący wpływ na aktywność niektórych enzymów.

Lit stosowany jest w terapii zaburzeń psychicznych (choroba afektywna dwubiegunowa, schizofrenia, agresja, depresja, nerwice, stany lękowe, zaburzenia snu, uzależnienia). Podawany jest w ilości ok. 1 g dziennie (1, 2, 8, 9, 12). Terapeutyczne stężenie tego pierwiastka w surowicy krwi mieści się w zakresie 5,6–8,4 mg/dm³, łagodne objawy zatrucia pojawiają się przy stęż. 10,5–17,5 mg/dm³, a poważne, gdy stężenie przekracza 24,5 mg/dm³. Nie stwierdzono jednoznacznie aby w dawkach terapeutycznych Li był teratogeny, mutageny i cancerogeny. Toksyczność Li może przejawiać się w zaburzeniach układu pokarmowego i endokrynnego, jest on nefrotoksyczny, wywołuje niepożądane objawy neurologiczne, dermatologiczne i alergiczne oraz zaburzenia metaboliczne (cukrzyca, moczówka prosta, przyrost masy ciała), do zatrzymania akcji serca włącznie (2, 15, 16).

W świetle dostępnej wiedzy należy podkreślić, iż Li występujący w niewielkich ilościach w organizmie człowieka pełni w nim istotne i nie do końca poznane jeszcze funkcje. Uzasadnione jest więc podjęcie badań nad jego zawartością w diecie. Wody mineralne i źródlane, których spożycie w Polsce wzrasta, mogą zawierać pewne ilości Li.

Celem pracy było oznaczenie zawartości Li w wodach mineralnych, źródłanych i leczniczych dostępnych na rynku krajowym.

MATERIAŁ I METODY

Wody mineralne i źródlane (n = 32), w których oznaczono zawartość Li były zakupione w sieci ogólnie dostępnych sklepów. Pobrane próbki wód zakwaszono HNO₃ 65% Ultranal (f-my Cheman), tak aby jego stężenie w próbce wynosiło 1%. Zawartość Li oznaczono metodą spektrometrii absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu (FAAS) – wody lecznicze i w piecu grafitowym – GF3000 z automatycznym podajnikiem próbek PAL 3000 (GFAAS) – wody mineralne i źródlane. W badaniach stosowano spektrometr f-my GBC. Dane dotyczące warunków analizy instrumentalnej i jej analitycznej charakterystyki podano w tab. I. Pomiary w piecu grafitowym wykonywano w rurkach pirolitycznie pokrywanych, w atmosferze argonu. W obliczeniach stężenia uwzględniono pole powierzchni pików. Prawidłowość wykonanych oznaczeń weryfikowano stosując metodę dodatku wzorca i ocenę odzysku analitu (94%).

Tabela I. Warunki analizy instrumentalnej i jej charakterystyka

Table I. Data on instrumental and analytical performance

	Długość fali (nm)	Temperatura pirolizy/atomizacji (°C)	Zakres krzywej kalibracyjnej (ng/cm ³) (μg/cm ³)	Czułość (ng/cm ³) (μg/cm ³)	LOD ³⁾ (ng/cm ³) (μg/cm ³)	Precyzja (%)
GFAAS ¹⁾	670,8	800/2400	1,0 – 10,0	0,06	0,20	3,3
FAAS ²⁾	670,8		1,0 – 4,0	0,02	0,02	4,3

¹⁾ NH₄NO₃ zastosowano jako modyfikator matrycy;

²⁾ CsCl zastosowano jako bufor dejonizujący;

³⁾ LOD – Granica wykrywalności (LOD = 3,3·s/b, s – odchylenie standardowe, b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość pierwiastków, w tym także Li, w wodach mineralnych i źródłanych zależy m. in. od składu chemicznego skał, które woda opływa.

Zawartość Li w badanych wodach mineralnych, źródłanych i leczniczych przedstawiono w tab. II i III. Jest ona zróżnicowana i mieści się w zakresie od 2,1 μg/dm³ do 14,92 mg/dm³. Najwięcej Li (0,09–14,92 mg/dm³) zawierają wody lecznicze z Krynicy Górskiej, Wysowej-Zdrój, Szczawna-Zdrój i Polanicy-Zdrój. W wodach mineralnych stężenie Li wynosiło 3,8–474,1 μg/dm³. Najmniejsze ilości Li oznaczono w wodach źródłanych (2,1–119,8 μg/dm³) i, z wyjątkiem Daru Natury, porównywalne do ilości tego pierwiastka w dostępnej w pracowni wodzie wodociągowej tj. 3,2 μg/dm³. Oznaczona zawartość Li w badanych próbkach wód jest nieco wyższa lub porównywalna z jego ilością deklarowaną przez producenta. Autorzy niemieccy (17) podali zawartość Li w 14 wodach mineralnych na poziomie od 1,5 do 1320 μg/dm³. W rumuńskich wodach mineralnych stężenie Li wynosiło 0,000–719 μg/dm³ (18). 1 litr badanych wód mineralnych pokrywa tymczasowe dzienne zapotrzebowanie na Li od 0,2% do 1400%.

Tabela II. Zawartość Li w wodach mineralnych i źródłanych

Table II. Content of Li in mineral and spring waters

Lp.	Nazwa handlowa	Miejsce ujęcia wody	Zawartość Li (μg/dm ³) (x ± SD)
Mineralne			
1	Arctic plus	Grodzisk Wielkopolski	5,1 ± 0,4
2	Cisowianka <i>lekko gazowana</i>	Drzewce (Nałęczów)	13,4 ± 0,6
3	Cisowianka	Drzewce (Nałęczów)	77,3 ± 3,9
4	Jurajska	Postęp (Myszków)	9,6 ± 0,5
5	Kinga Pienińska	Krościenko	3,8 ± 0,3
6	Kropla Beskidu	Tylicz	8,4 ± 0,4

Tabela II. Zawartość Li w wodach mineralnych i źródłanych (cd.)

Table II. Content of Li in mineral and spring waters (cont.)

Lp.	Nazwa handlowa	Miejsce ujęcia wody	Zawartość Li ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) ($x \pm \text{SD}$)
Mineralne (cd.)			
7	Muszynianka	Muszyna	474,1 \pm 20,4
8	Nałęczowianka	Bochatnica (Nałęczów)	7,9 \pm 0,5
9	Polanicka	Gorzanów (Polanica-Zdrój)	132,0 \pm 6,9
10	Polaris	Bielsk Podlaski	7,9 \pm 0,4
11	Staropolanka	Polanica-Zdrój	140,4 \pm 7,5
12	Style Water	Borkowo	25,0 \pm 1,2
13	Naturalna Woda Mineralna Sudety	Gorzanów (Polanica-Zdrój)	70,0 \pm 3,9
14	Ustronianka	Biała	5,9 \pm 0,4
Źródlane			
15	5 plus	Piaski (Kleszczów)	2,1 \pm 0,1
16	Aquarel	Bochatnica (Nałęczów)	6,4 \pm 0,3
17	Dar Natury	Częstotniew (Grójec)	119,8 \pm 5,9
18	Górska Natura	Teplice	3,6 \pm 0,2
19	Mama i ja	Damnica (Stotwiny)	3,5 \pm 0,1
20	Primavera	Ozorków	3,0 \pm 0,1
21	Żywiec Zdrój	Jeleśnia (Żywiec Zdrój)	6,1 \pm 0,4

Tabela III. Zawartość Li w wodach mineralnych leczniczych

Table III. Content of Li in therapeutic mineral waters

Lp.	Nazwa handlowa	Miejsce ujęcia wody	Zawartość Li (mg/dm^3) ($x \pm \text{SD}$)
1	Dąbrówka	Szczawno-Zdrój	0,31 \pm 0,02
2	Franciszek	Wysowa-Zdrój	2,13 \pm 0,10 (2,50) ¹⁾
3	Henryk	Wysowa-Zdrój	1,10 \pm 0,06 (1,00) ¹⁾
4	Jan	Krynica Górska	0,09 \pm 0,01 (0,01) ¹⁾
5	Józef	Wysowa-Zdrój	0,43 \pm 0,03 (0,32) ¹⁾
6	Marta	Szczawno-Zdrój	0,25 \pm 0,01
7	Mieszko	Szczawno-Zdrój	0,98 \pm 0,04
8	Młynarz	Szczawno-Zdrój	0,54 \pm 0,02
9	Słotwinka	Krynica Górska	0,43 \pm 0,02
10	Wielka Pieniawa	Polanica-Zdrój	0,20 \pm 0,01
11	Zuber	Krynica Górska	14,92 \pm 0,85 (12,49) ¹⁾

¹⁾ Zawartość Li w wodzie deklarowana przez producenta.

WNIOSKI

1. Badane wody lecznicze są dobrym źródłem Li w diecie.
2. Dobrym źródłem tego pierwiastka mogą być też niektóre wody mineralne i źródłane.

M. Długaszek, J. Połec

CONTENT OF LITHIUM IN MINERAL AND SPRING WATERS

Summary

Lithium (Li) is found in the human body in small amounts (about 7 mg). Its role is still insufficiently explained. Li is used for the treatment of physical disorders. An excess of this element, however, is toxic to the kidneys and endocrine glands. A provisional recommended dietary intake of 1.0 mg Li for an adult person has been proposed. There is few data on the amounts of Li in food products. It seems reasonable, therefore, to undertake research on Li dietary content. Mineral and spring waters, the consumption of which has continued to increase in Poland, may contain certain amounts of Li. The aim of this study was to determine the content of Li in the mineral, spring and therapeutic waters available in the domestic market. Li content was determined by atomic absorption in spectrometry (AAS) using flame (FAAS) and graphite furnace (GFAAS) techniques. Li content the studied mineral and spring waters ranged between 2.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ and 14.92 mg/dm^3 . Its concentration in the mineral waters was from 3.8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ to 474.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. The smallest amounts of Li were found in spring waters (2.1 to 119.8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) and, with the exception of the Dar Natura grade, they were comparable to those found in the laboratory tap water, 3.2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Therefore, mineral water may be a good dietary source of Li.

PIŚMIENNICTWO

1. *Schrauzer G.N.*: Lithium; occurrence, dietary intakes, nutritional essentiality. *J. Am. Coll. Nutr.*, 2002; 21: 14-21. – 2. *Aral H., Vecchio-Sadus A.*: Toxicity of lithium to humans and the environment-A literature review. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2008; 70: 349-356. – 3. *M. Lovkova M.Ya., Sokolova M.S., Buzuk G.N.*: Lithium – concentrating plant species and their pharmaceutical usage. *Doklady Akademii Nauk*, 2006; 412: 713-715. – 4. *Armenariz C.R., Gonzalez-Weller D., Gutierrez Fernandez A.J., Harids-son De la Torre A.*: Levels of lithium in the six most taken groups of food among the canarian population. *Abstracts/Toxicol. Let.*, 2010; P307-004298; 298. – 5. *Van Cauwenbergh R., Hendrix P., Robberecht H., Deelstra H.*: Daily dietary lithium intake in Belgium using duplicate portion sampling. *Lebensm. Unters. Forsh. A*, 1999; 208: 153-155. – 6. *Gouille J.P., Mahieu L., Castermant J., Neveu N., Bonneau L., Laine G., Bouige D., Locroix Ch.*: Metal and metalloid multi – elementary ICP – MS validation in whole blood, plasma, urine and hair. *For. Sci Inter.*, 2005; 153: 39-44. – 7. *Iyengar G.V.*: Reevaluation of the trace element content in reference men. *Radiat. Phys. Chem.*, 1998; 51: 545-560. – 8. *Dafflon M., Decosterd L.A., Biollaz J., Preisig M., Dufour H., Buclin T.*: Trace lithium in mood disorders. *J. Affect. Disord.*, 1999; 54: 199-203. – 9. *Lefton P., Plaquet, Rose F., Hennon G., Ledeme N.*: Rapid determination of lithium in human serum and urine, at physiological concentrations, by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 1996; 327: 301-306. – 10. *Camus M., Hennere G., Peytavin G., Massias L., Mentre F., Farinotti R.*: Comparison of lithium concentrations in red blood cells and plasma in samples collected for TDM, acute toxicity, or acute-on-chronic toxicity. *Eur. J. Pharmacol.*, 2003; 59: 583-587.

11. *Nabrzycki M., Gajewska R.*: Content of strontium, lithium and calcium in selected milk products and in some marine smoked fish. *Analyst*, 1985; 110: 619-623. – 12. *Schrauzer G.N., Shrestha K.P., Flores-Arce M.F.*: Lithium in scalp hair of adults, students, and violent criminals. *Biol. Trace Elem. Res.*, 1991; 34: 161-176. – 13. *Clarke W.B., Guscott R., Downing R.G., Lindstrom R.M.*: Endogenous lithium and boron red cell-plasma ratios. *Biol. Trace Elem. Res.*, 2004; 97: 105-115. – 14. *Rossof A.H.*: Lithium

effects on blood production and on immune system. *Encyclopedia of Human Biology*, Dulbecco R., Academic Press, Londyn, 1997; 4: 749-753. – 15. *Leonard A., Hantson Ph., Gerber G.B.*: Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of lithium compounds. *Mut. Res.*, 1995; 339: 131-137. – 16. *Strzelecki D.* Zaburzenia hormonalne i metaboliczne związane ze stosowaniem litu. *Farmak. Psych. Neurol.*, 2006; 3-4: 159-166. – 17. *Markt W.* Health-related effect of natural mineral waters. *Wien. Klin. Wochenschr.*, 2009; 121: 544-550. – 18. *Heghedus-Mindru G., Biron R.K., Pejru D.M., Rusnac L.M., Ravis A., Stef D.S.*: Cation contents in natural mineral waters of Romania determined with the HPIC method. *J. Food Agr. Environ.*, 2008; 6: 506-508.

Adres: 00-908 Warszawa 49, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2.