

Piotr Kowalski, Ilona Olędzka, Alina Plenis, Tomasz Bączek

ELEKTROFORETYCZNE OZNACZANIE KATIONÓW: SODU, POTASU, WAPNIA I MAGNEZU W BUTELKOWANYCH WODACH MINERALNYCH

Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego
Kierownik: dr hab. T. Bączek, prof. nadzw.

Elektroforetyczna metoda oznaczania podstawowych składników mineralnych pozwoliła na analizę zawartości poszczególnych kationów (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+}) w wodach pochodzących od różnych producentów. Prosty sposób przygotowania prób i krótki czas analizy umożliwiające jednoczesne oznaczenie wszystkich analitów sprawiają, że metoda ta z powodzeniem może nadawać się do oznaczeń seryjnych i być stosowana do monitorowania stężeń poszczególnych kationów w wodach mineralnych.

Hasła kluczowe: minerały w wodach, elektroforeza kapilarna (CE).

Key words: minerals in the waters, capillary electrophoresis (CE).

Zwiększenie spożycia wód mineralnych w ciągu ostatnich lat sprawiło, że wzrasta zainteresowanie metodami analitycznymi, które w wiarygodny sposób określiłyby zawartość składników w wodach mineralnych. Oznaczenia jonów prowadzone są zwykle przy użyciu chromatografii jonowej (IC) lub atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) (1, 2). Metody chromatograficzne wymagają z reguły upochaniania analitów przy użyciu dość kosztownych derywatyzatorów i szeregu odczynników kompleksujących. Celem pracy jest zaprezentowanie techniki elektroforetycznej z pośrednią detekcją UV do jednoczesnego oznaczenia podstawowych kationów obecnych w wodach mineralnych. Prostota wykonania, szybkość analizy, precyzja i dokładność oznaczenia sprawiają, że technika elektroforezy kapilarnej (CE) stanowić może alternatywną do ASA metodę, umożliwiającą jednoczesne oznaczenie czterech minerałów w ciągu 4 minut.

Spośród 30 składników mineralnych, uważanych za niezbędne do życia, w wodach źródłanych i mineralnych występują głównie jony: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Szereg publikacji zwraca uwagę na niebilansowaną podaż składników mineralnych w całodziennych racjach pokarmowych niektórych grup ludności. Jest to istotne ze względu na znaczenie i rolę poszczególnych składników mineralnych, które wpływają na prawidłowy rozwój i funkcjonowanie organizmu człowieka, na jego odporność na infekcje, podatność na schorzenia oraz reakcje na stresy lub zanieczyszczenie środowiska. Obecnie największa rola prozdrowotna przypisywana jest kationom Mg^{2+} oraz Ca^{2+} . Istotnym jest też ich stosunek ilościowy, jonów Ca^{2+} powinno być w wodzie mineralnej dwukrotnie więcej niż jonów Mg^{2+} . Literatura opisująca skutki zdrowotne wynikające z długotrwałego picia wody demineralizowanej przez ludzi jest stosunkowo uboga. Dostępne badania wykazały wzrost śmiertelności o 20% z powodu chorób naczyń serca u osób spożywających miękką wodę (3) oraz zmiany stałości składu elektrolitów w płynie pozakomórkowym (4). Natomiast analizy krwi zwierząt, którym podawano

pozbawioną minerałów wodę wykazały zmniejszenie poziomu hemoglobiny o 19%. Wiele prac potwierdza fakt, iż spożywanie tzw. wody miękkiej stanowić może większe zagrożenie dla organizmu człowieka niż wody twardej (5-7).

MATERIAŁ I METODY

Badaniom poddane zostały próbki wód mineralnych z butelek plastikowych, pochodzących od siedmiu producentów. Próbki wód (Cisowianka, Kropla Beskidu, Muszyna, Nata, Nałęczowianka, Ostromecko, Żywiec Zdrój) o objętości ok. 5 mL odgazowano przy pomocy łaźni ultradźwiękowej (10 min) a następnie podawano do automatycznego podajnika próbek. Analizy przeprowadzono przy użyciu aparatu do elektroforezy kapilarnej firmy Beckman (P/ACE 5000, Fullerton, CA, USA), wyposażonego w detektor UV ze zmienną długością fali. Przeprowadzona optymalizacja warunków separacyjnych pozwoliła uzyskać następujące parametry analizy elektroforetycznej: kapilara krzemionkowa o średnicy wewnętrznej 75 μm i długości 57 cm, przykładane napięcie 10 kV, analityczna długość fali 214 nm, czas nastrzyku 2 s, całkowity czas analizy 6 min. Bufor separacyjny zawierał 10 mM roztwór imidazolu w 40 mM kwasie octowym (pH 4,18). Zastosowana została normalna polaryzacja elektrod z katodą w miejscu nastrzyku i anodą przy okienku detektora.

Ocena statystyczna. Na podstawie sześciu serii prób pomiarowych dla każdego z analitów stwierdzono liniową zależność przyrostu sygnału pików od ich stężenia. Brak interferencji pików pochodzących od składników próby w obrazie elektroforetycznym potwierdził specyficzność i selektywność oznaczenia za pomocą tej metody. Wyznaczone granice wykrywalności wahały się od 0,18 mg/L dla jonów Mg^{2+} do 0,83 mg/L dla jonów Ca^{2+} . Współczynniki zmienności (względne odchylenie standardowe) dla wszystkich analitów nie przekraczały 10%. Pozostałe wyniki walidacji metody odpowiadają wymogom stawianym oznaczeniom ilościowym.

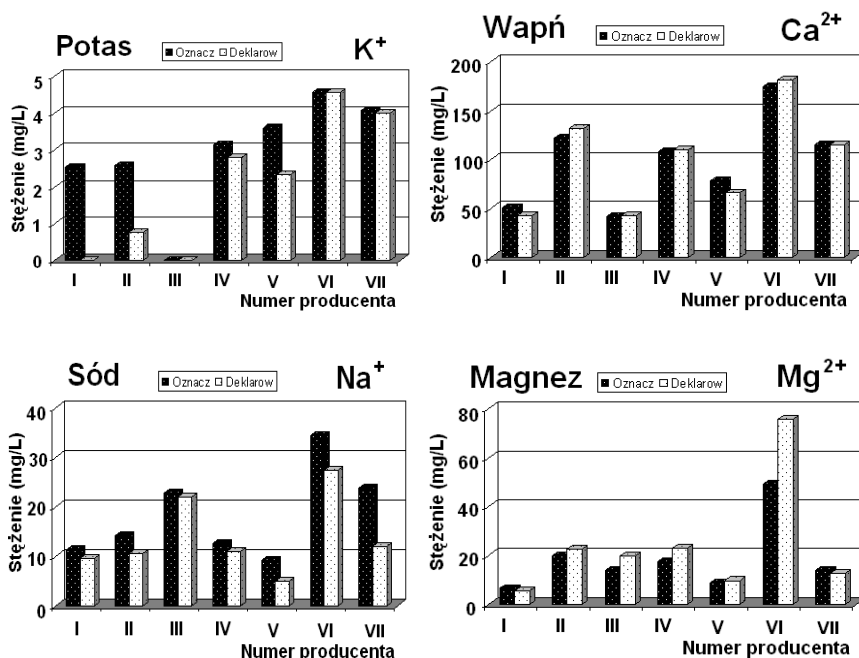
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Deficyt makro- i mikroelementów jest głównie uwarunkowany niedostateczną ich podażą w diecie, wynikającą z błędów żywieniowych, różnego rodzaju uzależnień lub też stosowaniem dużej ilości leków. Dla niektórych osób, o niskich dochodach, zaspokojenie potrzeb organizmu na wszystkie niezbędne minerały poprzez odpowiednie dobranie produktów spożywczych staje się obecnie dość trudne lub wręcz niemożliwe do spełnienia. Dlatego jakość wód do picia (w tym także mineralnych) jest także ważna przy bilansowaniu elektrolitów w organizmie człowieka. Każda woda mineralna powinna posiadać swoją charakterystykę składu (zawartość poszczególnych jonów oraz sumę wszystkich składników mineralnych). Wprawdzie na etykiecie zawsze pojawia się nazwa producenta i skład mineralny, jednak konsumenci powinni mieć gwarancję, że zawiera odpowiednią kompozycję minerałów, zgodną z deklarowaną.

Tabela I. Oznaczone poziomy jonów Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ w wodach mineralnych różnych producentówTable I. Determined concentrations of Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ in mineral waters from different manufacturers

Producent	Wartość średnia oznaczeń ± SD (n = 6)			
	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
I	2,5 ± 0,3	50,6 ± 1,7	11,3 ± 0,2	6,60 ± 1,6
II	2,6 ± 0,4	122,4 ± 1,9	14,3 ± 1,1	19,9 ± 0,5
III	0	41,6 ± 0,8	22,9 ± 0,5	13,7 ± 1,1
IV	3,2 ± 0,2	108,0 ± 1,7	12,7 ± 0,9	17,6 ± 0,8
V	3,6 ± 0,5	78,2 ± 1,7	9,2 ± 0,7	8,6 ± 0,5
VI	4,6 ± 0,4	175,2 ± 0,6	34,5 ± 0,4	49,5 ± 1,0
VII	4,1 ± 0,3	115,2 ± 1,0	23,8 ± 1,6	14,0 ± 0,5

Przydatność opracowanej metodyki oznaczania kationów zweryfikowano w badaniach zawartości minerałów w próbach wód butelkowanych. Stężenia oznaczonych jonów zestawiono w tabeli I. Z uwagi na fakt, iż kationy nie wykazują zdolności absorpcji promieniowania UV, do ich oznaczenia użyta została tzw. pośrednia detekcja spektrofotometryczna. Dodatek do buforu separacyjnego związku posiadającego chromofory (imidazolu) pozwolił na uzyskanie stałego tła wykazywanego przez detektor. Kationy rejestrowane były jako negatywne (odwrócone) piki w miejscu obniżenia wielkości absorpcji promieniowania UV.

Ryc. 1. Zawartość jonów Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺ oznaczona metodą elektroforetyczną i deklarowana przez poszczególnych producentów.Fig. 1. The content of ions Na⁺, K⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ determined by electrophoretic and declared by the manufacturers.

Stężenia kationów w próbach od wybranych producentów wód, oznaczonych metodą elektroforezy kapilarnej wykazywały rozbieżności. Jedne wyniki w dużym stopniu odbiegały od deklarowanych wartości minerałów, inne były wręcz identyczne. Wielkości stężenia jonów K^+ i Na^+ okazały się z reguły wyższe od wskazanych na opakowaniach, natomiast niższe dla jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} . W jednym przypadku oznaczony poziom jonów Na^+ był prawie dwukrotnie wyższy od deklarowanego. Najbardziej wiarygodne wielkości stężenia podawane były dla jonów Ca^{2+} , natomiast poziom jonów Mg^{2+} przeważnie okazywał się niższy od tych oznaczonych przez producenta. Tylko w dwóch przypadkach oznaczony poziom jonów Mg^{2+} był wyższy od podanego na opakowaniu. Porównanie zawartości podstawowych minerałów (oznaczonych i deklarowanych) w wodach od siedmiu różnych producentów przedstawiono na ryc. 1.

WNIOSKI

Zaproponowana metoda oznaczeń kationów w wodach przy użyciu wysokosprawnej elektroforezy kapilarnej umożliwia na prowadzenie oznaczeń pod kątem zawartości w nich jonów Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Szybkość i prostota przygotowania prób i krótki czas analizy pozwalający na oznaczenie wszystkich analitów (6 min) sprawia, że zaproponowana metoda z powodzeniem nadaje się do oznaczeń seryjnych i może być stosowana do monitorowania stężeń poszczególnych kationów w wodach mineralnych.

P. Kowalski, I. Olędzka, A. Plenis, T. Bączek

DETERMINATION OF CATIONS: SODIUM, POTASSIUM, CALCIUM AND MAGNESIUM IN BOTTLED MINERAL WATERS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

Summary

An electrophoretic method for the determination of basic minerals (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) has been developed and validated. Analyses were performed on water samples from different manufacturers. A simple preparation of water samples and a short analysis time allowed for the simultaneous quantification of all analytes makes this method suitable for serial determinations. The proposed CE method can be used successfully to monitor the concentrations of individual cations in mineral waters.

PIŚMIENICTWO

1. Jędrzejczak M., Sowa I., Kocjan R.: Badanie zmian zawartości litu, sodu, potasu, magnezu i wapnia w wodzie mineralnej siarczkowo-siarkowodorowej ze źródła „Wiesława” w Busku-Zdroju w czasie jej przechowywania w butelkach. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2007; XL: 167-172. – 2. Pogocki D.: Wstęp do chromatografii jonowej. AGA Analytical, Warszawa 1999. – 3. Mason W.P., Shalala D., Friedman D.: Drinking Water and Health. *Nat. Acad. of Scien.* 1977; 440-447. – 4. Angielski S.: Biochemia kliniczna i analityka, PZWL, Warszawa 1990. – 5. Derkowska-Sitarz M., Adamczyk-Lorenc A.: Wpływ składników mineralnych rozpuszczonych w wodzie pitnej na organizm człowieka. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej.* 2008; 123: 39-47. – 6. Drobnik M., Latour T.: Wpływ wody dejonizowanej na stan zdrowotny ludności. *Roczn. PZH* 2002; 53(2): 187-195. – 7. Drobnik M., Latour T.: Ocena wpływu wody dejonizowanej na poziom podstawowych elektrolitów we krwi i moczu zwierząt doświadczalnych. *Roczn. PZH* 2005; 56(3): 283-289.