

Х. Дараей<sup>1</sup>, А. Малеки<sup>1</sup>, А.Х. Махви<sup>2</sup>,  
Л. Алаеи<sup>3</sup>, Р. Резаи<sup>1</sup>, Е. Гахремани<sup>1</sup>, Н. Мирзаеи<sup>1</sup>

## ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ В ПИТЬЕВОЙ БУТИЛИРОВАННОЙ ВОДЕ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

<sup>1</sup>Исследовательский экомедицинский центр Курдистана,  
Курдистанский медицинский университет, г. Санандай, Иран;

<sup>2</sup>Научно-исследовательский медицинский центр по проблемам  
окружающей среды, Тегеранский университет, Иран;

<sup>3</sup>Институт биохимии и биофизики, Тегеранский университет, Иран  
maleki\_Afshin@ymail.com

*С помощью ионной хроматографии проведен анализ 10 минеральных бутилированных вод (Иран) на семь неорганических компонентов (фторид, хлорид, нитрит, бромид, нитрат, фосфат и сульфат-ионы). Воды были отобраны осенью и зимой 2010 г. Найденные значения концентраций сравнивали с таковыми на этикетках. Установлено, что концентрации указанных ионов в исследуемых водах не превышают допустимые уровни в соответствии с нормами ВОЗ и Агентства по охране окружающей среды США (USEPA). Показано существенное отличие 11 значений на этикетках от полученных опытных значений. По данным дисперсионного анализа, отбор проб в зимний и осенний периоды не влияет на содержание ионов в воде.*

**Ключевые слова:** ионная хроматография, минеральная бутилированная вода, многокомпонентный анализ, неорганические анионы.

**Введение.** Минеральные бутилированные воды часто используют в Иране в качестве питьевой воды. Это обусловлено тем, что после физических нагрузок необходимо восполнение организма макро- и микроэлементами. Одновременно минеральные воды имеют и лечебную ценность, что широко используется в рекламе и способствует росту популярности таких вод. Поскольку они являются важным источником воды, потребляемой людьми, необходимо, чтобы бутилированная вода всегда удовлетворяла тем же требованиям в отношении концентраций анионов и других компонентов, что и водопроводная вода [1].

© Х. Дараей, А. Малеки, А.Х. Махви, Л. Алаеи, Р. Резаи, Е. Гахремани,  
Н. Мирзаеи, 2015

ISSN 0204–3556. Химия и технология воды, 2015, т.37, №5

Национальные стандарты США по контролю первичных компонентов в питьевой воде устанавливают ПДК для некоторых распространенных неорганических анионов, включая фторид, нитрит и нитрат, с целью предотвращения угроз здоровью, связанных с попаданием в организм этих анионов вместе с питьевой водой. Например, высокие уровни фторида способны вызывать флюороз скелета и зубов, тогда как нитриты и нитраты могут стать причиной возникновения метгемоглобинемии, которая губительна для детей младенческого возраста [2, 3]. Следовательно, необходим анализ этих анионов в питьевой воде, а также аналитические методы, которые могут быть использованы для количественной оценки содержания указанных анионов. Другие распространенные анионы, например хлорид и сульфат, классифицируются как второстепенные (вторичные) загрязняющие вещества. Вторичные нормы (стандарты) качества питьевой воды в США оговаривают подходы, касающиеся вкуса, запаха, цветности и некоторых факторов, влияющих на эстетичность, которые не являются обязательными для соблюдения на общегосударственном (федеральном) уровне. Однако такие показатели рекомендованы для всех штатов в качестве принятых целевых показателей; многие штаты принимают собственные обязательные нормы, регулирующие концентрацию этих загрязняющих веществ [2, 3].

Следовые количества фторида присутствуют во многих водах. В районах, где есть минералы с высокими концентрациями фторидов, артезианские воды могут содержать до ~10 мг фторидов на 1 дм<sup>3</sup>. В грунтовых водах концентрации фторидов изменяются в зависимости от типа породы, через которую протекает вода, но обычно они не достигают 10 мг/дм<sup>3</sup> [4]. Как сообщается в [5], в питьевой воде, полученной из артезианских скважин, уровни концентрации фторидов достигают 3,3 мг/дм<sup>3</sup>. Значение ПДК, установленное в 1984 г, составляет 1,5 мг/дм<sup>3</sup>.

ПДК нитратов в питьевой воде составляет 3 мг/дм<sup>3</sup> в пересчете на азот. Это соответствует ~13,5 мг/дм<sup>3</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. В большинстве стран уровни нитратов в питьевой воде, полученной из поверхностных вод, не превышают 10 мг/дм<sup>3</sup>. Однако в некоторых районах в результате дождевых стоков, сброса очищенных сточных вод и некоторых промышленных сточных вод эти концентрации оказываются выше. Вследствие возможности одновременного наличия нитритов и нитратов в питьевой воде сумма отношений концентраций каждого из этих компонентов к значению его ПДК не должна превышать единицы [5].

ВОЗ и USEPA не устанавливали предельно допустимое количество сульфата в питьевой воде, влияющее на здоровье человека. Однако из-за воздействия потребляемой питьевой воды, содержащей повышенные концентрации сульфатов, на желудочно-кишечный тракт рекомендуется ставить в известность органы здравоохранения об источниках питьевой воды, которые содержат сульфаты с концентрацией, превышающей 500 мг/дм<sup>3</sup> [5].

Вкусовой порог аниона хлорида в воде зависит от связанного с ним катиона. Вкусовые пороги для хлорида натрия и хлорида кальция в воде соответствуют концентрациям в диапазоне от 200 до 300 мг/дм<sup>3</sup>. Вкус кофе, например, ухудшается, если он приготовлен из воды с концентрацией хлорида натрия 400 или хлорида кальция 530 мг/дм<sup>3</sup> [6]. Сведения о безопасном количестве содержания хлорида в питьевой воде в литературе отсутствуют.

Для определения неорганических анионов в питьевых водах используют ряд аналитических методов, например капиллярный ионный электрофорез [7, 8] и ионную хроматографию [9 – 11]. Ионная хроматография среди этих методов является наиболее распространенной и рекомендована USEPA в качестве официального метода для анализа проб питьевой воды в США [12]. В работе [13] был впервые представлен метод разделения и количественного определения неорганических ионов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. В этом методе, получившем известность как ионная хроматография, используется сочетание аналитической и компенсационной колонок с целью снижения электропроводности подвижной фазы при кондуктометрическом детектировании [14].

Среди методов, основанных на ионной хроматографии, хорошо известными и широко применяемыми являются методы с подавлением и без подавления. При использовании первого метода после прохождения элюента через аналитическую колонку, функциональные группы которой имеют заряд, противоположный заряду ионов пробы, последние вымываются элюентом по очереди из колонки. Фоновая электропроводность элюента устраняется с помощью специального устройства, представляющего собой компенсационную колонку. При этом электропроводность элюента значительно снижается, что делает возможным осуществление высокочувствительного анализа анионов [15].

**Методика эксперимента.** Для исследований использованы десять наиболее популярных минеральных бутилированных вод: "Zamzam",

"Vata", "Nina", "Kulak", "Kosalan", "Koohrang", "Hayat", "Damavand", "Aras" и "Aouraman" (по две бутылки, емкостью по 500 см<sup>3</sup> каждая, изготовленные в разное время). До проведения анализа все бутылки хранили в закупоренном виде в холодильнике при 5°C. Подвижную фазу и кислоты, которыми обрабатывали компенсационную колонку, совместно со стандартными пробами готовили на фоне особо чистой воды, полученной с помощью системы водоочистки фирмы "Merck" (Германия). Стандартные концентрации анионов готовили из исходных (концентрированных) стандартных растворов (фирма "Fluka", Швейцария).

Ионохроматографические определения проводили с помощью компактного ионного хроматографа 882 Compact IC plus (фирма "Metrohm"), оснащенного детектором электропроводности и петлевым дозатором с объемом петли 20 мкл. Анионы разделяли на аналитической колонке Metrosep A Supp 4-250 при 25°C и скорости подачи элюента 1 см<sup>3</sup>/мин. Защитная колонка Metrosep A Supp 4/5 Guard и системы подавления были также подключены к аналитическим колонкам. Смесь бикарбоната натрия (1,7 мМ) и карбоната натрия (1,8 мМ) использовали в качестве подвижной фазы для элюирования анионов. Сбор данных и задание параметров установки осуществляли с помощью программного пакета Magic Net software v.2.1 (фирма "Metrohm").

Особо чистую воду ("Merck") использовали в качестве контрольной пробы. Рабочие стандартные растворы готовили из исходных растворов ("Fluka") путем соответствующих последовательных разбавлений. Четыре смешанных стандартных раствора с концентрациями 1; 5; 25 и 50 миллионных долей каждого из четырех искомым анионов использовали для построения калибровочной кривой. Линейная зависимость между площадью пика и концентрацией была подтверждена экспериментально.

Для вычисления предела обнаружения и предела определения компонентов пробы существует несколько подходов в зависимости от того, является ли метод инструментальным или неинструментальным. В данной работе использован подход, основанный на математической обработке калибровочной кривой. Предел обнаружения (ПО) можно определить следующим образом [16]:

$$\text{ПО} = A + 3 S_{(y/x)},$$

где  $A$  – отрезок от точки пересечения калибровочной кривой с осью  $Y$  до точки начала координат, а величина  $S_{(y/x)}$  выражена как

$$S_{(y/x)} = \left( \frac{\sum_{i=0}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2} \right)^{1/2},$$

где  $y_i$  – отклик каждой точки калибровочной кривой,  $\hat{y}_i$  – регрессионный прогноз для той же точки,  $n$  – количество использованных калибровочных стандартных растворов. Полученные результаты представлены в табл. 1.

*Таблица 1. Пределы обнаружения анионов при использовании ионной хроматографии*

Анион	ПО, мг/дм <sup>3</sup>
Фторид	0,0089
Хлорид	0,022
Нитрит	0,064
Бромид	0,029
Нитрат	0,160
Фосфат	0,066
Сульфат	0,110

**Результаты и их обсуждение.** Систему ионной хроматографии использовали для разделения и определения семи неорганических анионов. На основе полученных хроматограмм можно заключить, что из семи исследуемых анионов только четыре аниона (фторид, хлорид, нитрат и сульфат) находились в обнаруживаемом диапазоне концентраций. Это означает, что для метода ионной хроматографии содержание в пробах бромида, фосфата и нитрита ниже ПО (см. табл. 1).

Измеренные и указанные на этикетках данные о содержании анионов в бутилированных водах приведены в табл. 2. Как видно, концентрации фторида, хлорида, нитрата и сульфата изменяются в широких диапазонах – соответственно 0,03 – 0,32; 0,19 – 68,49; 0,77 – 7,66 и 3,94 – 100,48 мг/дм<sup>3</sup>.

Для всех марок вод, за исключением "Zamzam", этикеточные значения для двух проб, взятых в разное время года, были близкими. Поэтому две пробы каждой марки можно рассматривать как повторяющиеся, и соответствующее среднее значение для этих проб можно сравнивать

с этикеточными значениями. Полученные экспериментальные значения сравнивали с таковыми на этикетках и анализировали с применением одновыборочного  $t$ -теста при помощи программного пакета MINITAB14 со значением  $P$ , равным 0,05 [17, 18]. Методика одновыборочного  $t$ -теста показывает отличие среднего из двух экспериментальных значений от этикеточного.

Как следует из табл. 2, одиннадцать тестов из общего числа  $t$ -тестов, равного 31, демонстрируют существенное различие между результатами нашего анализа и этикеточными значениями. Образцы выходных данных  $t$ -тестов для фторида и нитрата в бутилированной воде "Науат" представлены в табл. 3. На основании значений  $P$  из этой таблицы можно заключить, что наши данные для иона фторида имеют существенное отличие от этикеточных, а содержания нитрата в воде не отличается от этикеточных данных. С другой стороны, время года может рассматриваться как независимый фактор, поскольку оно способно влиять на содержание ионов в минеральной воде, как это выяснилось в случае с этикетками воды "Zamzam".

В результате зависимая переменная, представляющая собой концентрацию ионов, была подвергнута двухфакторному дисперсионному анализу с использованием марки минеральной воды и времени года в качестве независимых переменных; этот анализ проводили с помощью программного пакета MINITAB 14 [19]. При помощи двухфакторного дисперсионного анализа можно проверить совокупное равенство средних значений, когда классификация вариантов осуществляется с помощью двух переменных или факторов.

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа представлены в табл. 4. Как следует из значений  $P$  (наблюдаемые значимости), различия, связанные с временами года, являются несущественными, тогда как различия, связанные с марками минеральной воды, наоборот, достаточно существенны. Это позволяет сделать вывод, что вместо дополнительного анализа минеральной бутилированной воды для каждого времени года, достаточно сделать его один раз в год.

Таблица 2. Результаты комплексного анализа минеральных вод

Вода	Время года, 2010	Фторид		Хлорид		Ниграт		Сульфат	
		1	2.	1	2	1	2	1	2
Aras	Осень	0,27(-)	0,21	50(-)	60,28	(*)	1,71	80(+)	100,48
	Зима	0,27	0,29	50	57,18		2,0	80	98,01
Kulak	Осень	0,32(-)	0,32	3(+)	8,94	4,5(-)	3,71	50(+)	20,08
	Зима	0,32	0,26	3	8,12	4,5	3,55	50	20,44
Koohrang	Осень	0,23(-)	0,23	16,4(-)	21,68	4,04(-)	5,79	20,98(-)	28,69
	Зима	0,23	0,24	16,4	38,73	4,04	6,20	20,98	27,07
Damavand	Осень	0,2(+)	0,13	(*)	22,78	7,8(+)	4,27	20(-)	20,07
	Зима	0,2	0,12		26,39	7,8	4,42	20	21,43
Hayat	Осень	0,54(+)	0,11	6(-)	13,11	5(-)	7,66	11(-)	25,99
	Зима	0,54	0,13	6	4,77	5	7,09	11	16,81
Zamzam	Осень	(*)	0,11	70(*)	3,23	(*)	2,31	80(*)	15,14
	Зима		0,3	15	11,28	3	1,03	15	14,19
Kosalan	Осень	0,1(+)	0,03	1,5(-)	0,41	0,07(-)	0,87	2(-)	3,94
	Зима	0,1	0,04	1,5	0,19	0,07	1,18	2	4,91
Nina	Осень	(*)	0,07	73(-)	37,28	2,8(+)	0,99	24,7(-)	6,01
	Зима		0,10	73	68,49	2,8	0,79	24,7	10,69

Продолжение таблицы 2

Aougamap	Осень	0,8(+)	0,07	(*)	16,86	(*)	2,52	28(+)	7,56
	Зима	0,8	0,06						
Vata	Осень	0,11(-)	0,14	0,7(-)	0,56	2,3(+)	0,92	19(-)	18,40
	Зима	0,11	0,11	0,7	0,63	2,3	0,77	19	19,00

Примечание. (+) – Существенное различие между средним значением по показателю, полученному в результате анализа, и значением, указанным на этикетке, (-) – отсутствие этих различий; (\*) – данные, которые нельзя проверить, поскольку отсутствует этикеточное значение, либо для двух проб даны разные этикеточные значения; 1 – этикеточные, 2 – экспериментальные данные.

Таблица 3. Образцы выходных данных t-теста для фторида и нитрата для бутилированной воды марки "Naugat"

Анион	Кол-во опы- тов	Среднее значение	Стандартное отклонение	Стандарт- ная ошибка среднего значения	ДИ (95%)	t-тест	P
Фторид	2	0,12	0,014	0,01	(-0,007, 0,247)	42,00	0,015
Нитрат	2	7,375	0,403	0,285	(3,753, 10,996)	8,33	0,076

Примечание. ДИ - доверительный интервал.



Таблица 4. Выходные данные двухфакторного дисперсионного анализа, представляющие зависимость концентрации анионов от марки бутилированной воды и времени года

Параметр	DF	SS	MS	F	P
Марка	9	0,133105	0,0147894	6,13	0,006
Время года	1	0,002645	0,0026450	1,10	0,322
Ошибка	9	0,021705	0,0024117	–	–
Всего	19	0,157455	–	–	–

Примечание. SS – sums of squares (сумма квадратов); MS – mean square (среднеквадратичное значение); F (ratio) – статистика Фишера; P – P-значение.

**Выводы.** Определена концентрация анионов в минеральных бутилированных водах с помощью метода ионной хроматографии. Все обнаруженные анионы имели концентрацию ниже значений ПДК, установленных ВОЗ и USEPA. Содержание анионов как минимум в 11 марках бутилированной воды заметно отличается от значений, заявленных производителями. Несмотря на подтвержденное присутствие анионов в бутилированных водах ниже допустимого уровня, их концентрация не оговаривается производителем воды. Двухфакторный дисперсионный анализ показал, что разные времена года при отборе воды не приводят к существенным различиям в содержании анионов.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Исследовательскому Центру охраны окружающей среды в Курдистане и Курдистанскому медицинскому университету.

**Резюме.** За допомогою іонної хроматографії проведений аналіз 10 мінеральних бутильованих вод (Іран) на сім неорганічних компонентів (фторид, хлорид, нітрит, бромід, нітрат, фосфат і сульфат-іони). Води були відібрані восени і зимою 2010 р. Знайдені значення концентрацій порівнювали з такими ж на етикетках. Встановлено, що концентрації вказаних іонів в досліджуваних водах не перевищують допустимі рівні відповідно до норм ВООЗ і Агентства з довкілля охорони США. Показана істотна відмінність 11 значень на етикетках від наших досвідчених даних. За даними дисперсійного аналізу, відбір проб в зимовий і осінній періоди не впливає на зміст іонів в воді.

*H. Daraeia, A. Malekia, A.H. Mahvib, L. Alaeic, R. Rezaeea,  
E. Ghahremania, N. Mirzaeia*

**SIMULTANEOUS DETERMINATION OF SEVEN INORGANIC  
ANIONS OF COMMERCIAL DRINKING WATERS AVAILABLE IN  
IRAN BY ION CHROMATOGRAPHY**

Summary

Simultaneous analysis of seven inorganic anions including Fluoride, Chloride, Nitrite, Bromide, Nitrate, phosphate and Sulfate were done in two sets of 10 brands of mineral bottled waters available in Iran using ion chromatography. Two samples of each mark selected from different times of production, one in autumn and another in winter 2010. The obtained concentrations compared with the values on the labels by t-test. All water samples were within the acceptable levels of the World Health Organization (WHO) guidelines and were lower than maximum contaminant levels established by the United States Environmental Protection Agency (USEPA). Comparison of label values with our experiments showed that 11 label values had meaningful difference with ours. Analysis of variance of experimental results of different season samples shows no difference in ion content while the different brand analysis led to meaningful difference in the ion content of samples.

Список использованной литературы

- [1] *Saad B. et al.*//Food Chem. – 1998. – **61**, N1/2. – P. 249–254.
- [2] *Jackson P.E.* //TrAC Trends in Anal. Chem. – 2001. – **20**, N 6/7. – P. 320–329.
- [3] *USEPA, F.R.* – 1998. – **63**, N170. – FR 44511.
- [4] *Environmental Protection Agency (EPA), Office of Drinking Water. Drinking Water Criteria Document on Fluoride.* – Washington, DC: T.-U.E.P.A., 1985.
- [5] *Saleh M.A. et al.* //J. Food Composition and Analysis. – 2001. – **14**, N 2. – P. 127–152.
- [6] *Lockhart E., Tucker C., Merritt M.* //J. Food Sci. – 1955. – **20**, N6. – P. 598–605.

- [7] *Romano J.P., Krol J.* //J. Chromatography, A. – 1993. – **640**, N1/2. – P. 403–412.
- [8] *Oehrle S.A.* // Ibid. – 1996. – **733**, N1. – P. 101–104.
- [9] *Jackson P., Laikhtman M., Rohrer J.* //Ibid. – 1999. – **850**. N1. – P. 131–135.
- [10] *Creed J.T., Brockhoff C.A.* //Anal. Chem. – 1999. – **71**, 3. – P. 722–726.
- [11] *Hautman D.P., Bolyard M.* //J. Chromatography, A. – 1992. – **602**, N1. – P. 65–74.
- [12] *Romano J.P., Krol J.*// Ibid. – 1992. – **602**, N1/2. – P. 205–211.
- [13] *Small H., Stevens T., Bauman W.* //Anal. Chem. – 1975 – **47**. – P. 1176.
- [14] *Stefanovich C., Bolancha Sh.T., Tsurkovich L.* //J. Chromatography, A. – 2001. – **918**, N2. – P. 325–334.
- [15] *Buchberger W.* // TrAC Trends in Anal. Chem. – 2001. – **20**, N6. – P. 296–303.
- [16] *Miller J.N., Miller J.C.* Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. – [5-th ed]. – Harlow; New York: Pearson Prentice Hall, 2005.
- [17] *Zamberlan da Silva M.E. et al.* //Int. J. Hygiene and Environ. Health. – 2008. – **211**, N5/6. – P. 504–509.
- [18] *Prabhakar A. et al.* //J. Ind. Soc. Pedodontics and Preventive Dentistry. – 2008. – **26**, N1. – P.6.
- [19] *Amitai Y. et al.* //Thyroid. – 2007. – **17**, N9. – P. 843–850.

Поступила в редакцию 16.10.2012 г.