

JOANNA MASŁOWSKA, AGNIESZKA GAWŁOSKA

OCENA ZAWARTOŚCI SELENU W NATURALNYCH WODACH MINERALNYCH DOSTĘPNYCH NA RYNKU W POLSCE

Streszczenie

Metodami spektrofotometryczną i spektrofotometryczną z wykorzystaniem 3,3'-diaminobenzydyny (DAB) badano zawartość selenu w butelkowanych naturalnych wodach mineralnych dostępnych na rynku krajowym. Badaniom poddano 24 próbki wód mineralnych pochodzących z różnych regionów Polski. Do ekstrakcji utworzonego barwnego piazoselenolu wykorzystano z pomyślnym rezultatem toluen. Wyniki uzyskane metodą spektrofotometryczną wykazały, że średnia zawartość selenu w badanych wodach wynosi 0,464 $\mu\text{g/l}$, zaś metodą spektrofotometryczną 0,430 $\mu\text{g/l}$. Przedział ufności ($n = 6$) uzyskany metodą spektrofotometryczną mieści się w granicach 0,008–0,094, zaś metodą spektrofotometryczną 0,004–0,051. Zawartość selenu w badanych wodach nie przekracza dopuszczalnych norm (0,010 mg/l).

Wprowadzenie

Niezmiernie ważną rolą wody jest dostarczenie do ustroju człowieka makro- i mikroelementów. Szczególnie bogate w te składniki są naturalne wody mineralne, które są spożywane zarówno w celach orzeźwiających, profilaktyczno-zdrowotnych, a także dietetycznych. Wody mineralne w odróżnieniu od zwykłej wody pitnej charakteryzują się stałością składu chemicznego, obecnością pierwiastków śladowych, znaczną czystością mikrobiologiczną oraz zrównoważoną ilością składników mineralnych (co najmniej 0,2 g/dm^3). Jednym z bardzo ważnych dla organizmu pierwiastków śladowych jest selen. Był on długo uważany za pierwiastek wyłącznie toksyczny dla ludzi i zwierząt. Jest on szeroko rozpowszechniony w przyrodzie i charakteryzuje się różnym rozmyśnieniem [32]. Według danych Wang, Alfhana i Aro [31] jego stężenie w wodzie do picia wynosi średnio od 0,2 do 10,0 $\mu\text{g/dm}^3$. Jednakże w niektórych częściach świata, np. w Kalifornii, osiąga poziom nawet 500 $\mu\text{g/dm}^3$ [31]. Zgodnie z danymi Lemly [11] w powietrzu atmosferycznym zawartość selenu waha się w granicach 1–10 ng/dm^3 , a w glebach 0,1–10,0 mg/kg [10, 14]. Człowiek dziennie spożywa ok. 0,4 mg

seleniu. Żywność o wysokiej zawartości białka, np. mięso i ryby jest najbogatszym źródłem selenu. Zboża zawierają selen przeciętnie w ilościach 0,150–1,375 mg/kg, natomiast mąka, kasza i płatki owsiane w ilościach 0,058–0,1080 mg/kg [26]. Spośród warzyw stosunkowo małą zawartością selenu charakteryzują się por i seler, a spośród owoców jabłka. Produktami bogatymi w selen są szparagi, orzechy kokosowe i kalarepa [23]. Selen jest jednym z nielicznych biopierwiastków, których dawka toksyczna (1000 µg/dzień) mało różni się od dawki niezbędnej (250–800 µg/dzień) koniecznej do prawidłowego funkcjonowania organizmu [WHO]. Selen spożywany w ilościach mniejszych od 3 µg/g pożywienia chroni przed chorobami z niedoboru selenu, takimi jak: choroby mięśni, niepłodność i martwica wątroby [12, 13, 24]. Chorobowe objawy niedoboru selenu w środowisku i pokarmach można łagodzić stosując witaminę E [2, 22, 25]. Według wielu autorów [5, 8, 29] granica występowania objawów toksycznych związanych z nadmiarem selenu u zwierząt hodowlanych występuje przy zawartości w diecie 3–4 mg selenu/kg wagi ciała. Selen tworzy liczne połączenia chemiczne, w których występuje na różnych stopniach utlenienia (-2, +4, +6). Tworzy on różne związki z białkami, wchodzi w skład aminokwasów zastępując atom siarki [28]. Pierwiastek ten wchodzi w skład centrum aktywnego peroksydazy glutationowej (GSH_x), która bezpośrednio rozkłada nadtlaki lipidowe do mniej toksycznych alkoholi, a nadtlenek wodoru do wody [30]. Selen w postaci związków organicznych jest lepiej przyswajalny przez ludzi i zwierzęta [3, 27, 33, 34]. Do wzbogacenia diety w selen obecnie stosowane są preparaty, między innymi w postaci drożdży selenowych, selenometioniny oraz selenianu (IV) sodu Na₂SO₃ [21]. Zawartość selenu w żywności lub w przedmiotach codziennego użytku jest regulowana jedynie w niektórych krajach np. w Australii, w USA, w Niemczech i we Francji. W Polsce zawartość selenu jest normowana jedynie w wodach [19, 20].

Zainteresowanie selenem spowodowało opracowanie metod odpowiednio czułych i dokładnych. Większość tych metod oparto na zastosowaniu analizy instrumentalnej [17]. Szczególnie przydatne okazały się tu: fluorymetria, fluorescencyjna spektrometria rentgenowska, absorpcyjna spektrometria atomowa, wywodząca się z polarografii [15], voltamperometria, wreszcie aktywacja neutronowa [4]. Istnieją także metody oparte na chromatografii gazowej, cieczerwowej i cieczerwowo-gazowej [6, 7].

Metody spektrofotometryczne polegają na oznaczaniu barwnych kompleksów selenu z aromatycznymi o-diaminami tzw. piazoselenolami, inne wykorzystują powstawanie barwnych związków w wyniku utlenienia odczynnika przez selen [1, 4]. Metodą z użyciem 3,3'-diaminobenzydyny (DAB), można oznaczać selen w środowisku wodnym albo po ekstrakcji piazoselenolu toluenem.

Zasada metody fluorymetrycznej opiera się na pomiarze natężenia promieniowania fluorescencji kompleksów piazoselenowych w roztworach niefluoryzujących rozpuszczalników organicznych [9, 18]. Selen posiada zdolność tworzenia tego typu

związków w reakcji z 2,3-diaminonaftalenem (DAN) lub 3,3'-diaminobenzydyną (DAB). Zgodnie z naszymi wcześniejszymi badaniami [14-16] metoda fluorymetryczna pozwala na oznaczanie selenu w ilościach 1 ppb.

Stosowane obecnie metody oznaczania selenu pozwalają na oznaczenie jego zawartości od kilkunastu ppb ($1 \cdot 10^{-9}$ g Se) (metody spektrofotometryczne) do około 1 ppb (metody: fluorymetryczne, absorpcyjnej spektrometrii atomowej, chromatografii gazowej, polarografii zmiennoprądowej), czy nawet setnych części ppb (metoda aktywacji neutronowej, specjalne rozwiązania metody AAS oraz metoda polarografii pulsowej z użyciem wiszącej elektrody rtęciowej).

Celem niniejszej pracy było porównanie wyników oznaczania selenu w naturalnych próbkach wód mineralnych przy wykorzystaniu spektrofotometru UV-VIS i spektrofluorymetru.

Material i metody badań

Materiał: 24 próbki różnych wód mineralnych w 1,0 lub 1,5 litrowych butelkach plastikowych. Były to: Muszynianka, Galicjanka, Evita, Mazowszanka, Multi Vita, Krynica Zdrój, Sparking Water, Woda Sodowa Fructom, Nałęczowianka, Jurajska, Perła Krynicy oraz Cristal, gazowane i niegazowane. We wszystkich badanych próbkach zawartość selenu oznaczano dwoma, niezależnymi metodami: spektrofluorymetryczną stosując aparat Fluorescence Spectrophoto, typ F-2000 produkcji Hitachi (Japonia) oraz metodą spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru UV/VIS HP-8453 firmy Hewlett Packard (Niemcy). W stosowanym spektrofotometrze fluorescencyjnym źródłem promieniowania wzbudzającego fluorescencję jest wysoko-ciśnieniowa lampa ksenonowa. Stosowany spektrofotometr UV/VIS był sprzężony z komputerem Desk Jet i drukarką firmy Hewlett Packard.

Zasada oznaczania polega na utlenieniu selenu do postaci łatwo rozpuszczalnych w wodzie soli kwasu selenowego, które po redukcji do seleninów reagują z 3,3'-diaminobenzydyną (DAB), tworząc żółto zabarwiony związek 3,4-diaminofenylo-piazoselenol. Związek ten ekstrahuje się toluenem. W otrzymanym ekstrakcie intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości selenu. O przewadze i wyborze metod zadecydowała szybkość i prostota oznaczania, a także posiadanie aparatury do spektrofluorymetrii i spektrofotometrii.

Odczynniki i roztwory

a) 3,3'-diaminobenzydyna (DAB) cz.d.a, firmy Fluka.

Ze stałego odczynnika o barwie jasno różowej przygotowano 0,5%-owy roztwór w wygotowanej i ostudzonej wodzie destylowanej. Roztwór ten jest trwały w ciągu kilku godzin, a potem brunatnieje na skutek utleniania odczynnika tlenem powietrza.

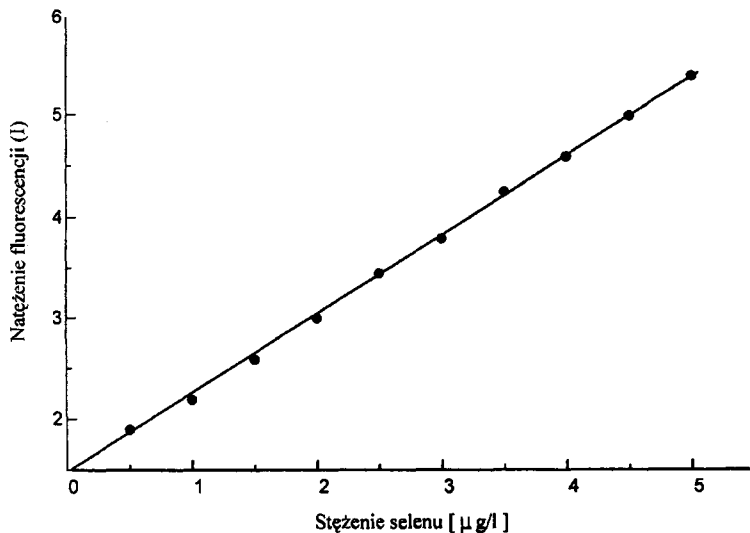
- b) 10%-owy roztwór kwasu mrówkowego w wodzie, przygotowany z odczynnika firmy POCh Gliwice, cz.d.a.
- c) Toluen cz.d.a., POCh-Gliwice.
- d) Roztwór wodny $\text{NH}_3 \text{H}_2\text{O}$ o stężeniu $7,0 \text{ mol/dm}^3$ przygotowany z odczynnika firmy POCh- Gliwice, cz.d.a.

Roztwory wzorcowe:

- e) Roztwór podstawowy A, którym był selenian (IV) sodu (Na_2SeO_3) przygotowany ze stałego odczynnika cz.d.a firmy Fluka; $0,5476 \text{ g Na}_2\text{SeO}_3$ rozpuszczano w wodzie destylowanej w kolbie miarowej o poj. 250 cm^3 . 1 cm^3 roztworu podstawowego A zawierał 1 mg selenu.
- f) Roztwór podstawowy B. 10 cm^3 roztworu podstawowego A rozcieńczano 10-krotnie wodą destylowaną w kolbie miarowej o poj. 100 cm^3 . 1 cm^3 roztworu B zawierał $100 \mu\text{g}$ selenu.
- g) Roztwór roboczy C. 10 cm^3 roztworu B rozcieńczano wodą destylowaną w kolbie miarowej o poj. 100 cm^3 . 1 cm^3 roztworu roboczego C zawierał $10 \mu\text{g}$ selenu.

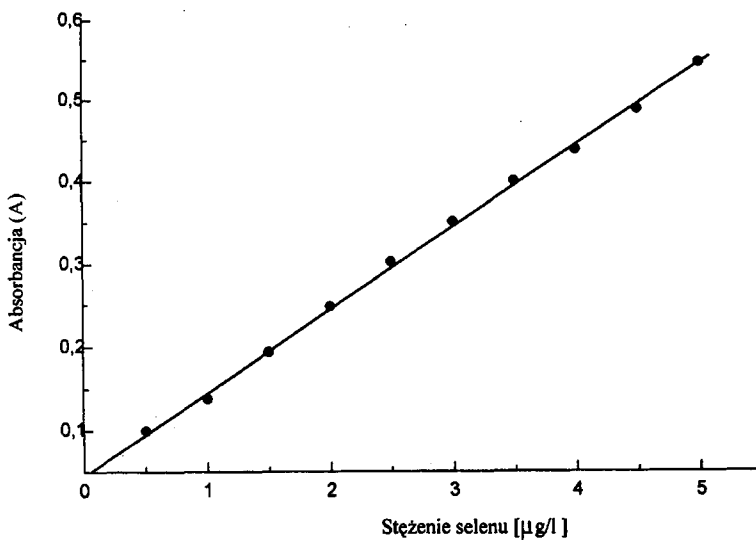
Przygotowanie roztworów i wykreślenie krzywej kalibracyjnej

Do 10 kolbek miarowych o poj. 25 cm^3 odmierzone roztwór roboczy C w ilości odpowiadającej: $0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5$ i $5,0 \mu\text{g}$ selenu. Do każdej kolbki dodano 2 cm^3 roztworu kwasu mrówkowego w celu przyspieszenia tworzenia się piazoselenolu, a następnie 5 cm^3 roztworu 3,3'-diaminobenzyny (DAB). Roztwory pozostawiono na 30 minut, po czym zubożytniono roztworem $\text{NH}_3 \text{H}_2\text{O}$ do pH $6,0-7,0$ (zmiana barwy z żółtej na fioletowoczerwona). Jest to zakres pH, w którym następuje całkowita ekstrakcja barwnego piazoselenolu do warstwy toluenu. Należy unikać silnego wytrząsania, aby zapobiec utworzeniu się trwałej emulsji. Po zubożytnieniu ekstrakt dopełniono dwiema porcjami toluenu do kreski w kolbie miarowej. Kolbę zamykano korkiem i wytrząsano w ciągu 30 sekund. Przenoszono do rozdzielacza. Po rozdzieleniu się warstw w rozdzielaczu pobrano warstwę toluenową (górną warstwę w rozdzielaczu) do kolbki, a następnie pobrano do dwóch kiuwet kwarcowych o grubości $d = 1 \text{ cm}$. Wykonano pomiar natężenia fluorescencji (I) przy użyciu spektrofotometry przy długości fali wzbudzenia $\lambda_x = 265 \text{ nm}$ i długości fali emisji $\lambda_M = 563 \text{ nm}$. Następnie przy użyciu spektrofotometru mierzono absorbcję (A) roztworu przy długości fali 420 nm . W oparciu o dane doświadczalne uzyskane metodą spektrofotometryczną wykreślono krzywą kalibracyjną odkładając na osi rzędnych wyznaczone doświadczalnie natężenie fluorescencji (I), a na osi odciętych stężenie (c) selenu w roztworze (rys. 1). W oparciu o uzyskane dane spektrofotometryczne wykreślono także krzywą kalibracyjną odkładając na osi rzędnych absorbcję roztworu (A), a na osi odciętych stężenie (c) selenu w roztworze (rys. 2).



Rys. 1. Krzywa wzorcowa służąca do oznaczania selenu w wodach mineralnych. Odczynnik reagujący 3,3'-diaminobenzydyna (DAB); rozpuszczalnik: toluen; $d = 1$ cm; długość fali wzbudzenia 265 nm, długość fali emisji 563 nm.

Fig. 1. Calibration curve of selenium standard. As the reagent 3,3'-diaminobenzidine (DAB) was used; solvent: toluene; $d = 1$ cm; wave length: $\lambda_x = 265$ nm, $\lambda_M = 563$ nm



Rys. 2. Krzywa wzorcowa służąca do oznaczania selenu w wodach mineralnych. Odczynnik reagujący 3,3'-diaminobenzydyna (DAB); rozpuszczalnik toluen; $d = 1$ cm; długość fali $\lambda = 420$ nm.

Fig. 2. Calibration curve of selenium standard. As the reagent 3,3'-diaminobenzidine (DAB) was used; solvent: toluene; $d = 1$ cm; wave length: $\lambda = 420$ nm.

Przygotowanie próbek wód do analizy

Do kolb miarowych o poj. 25 cm³ pobierano po 10 cm³ badanej wody mineralnej. Do każdej kolby dodawano 2 cm³ roztworu kwasu mrówkowego, 5 cm³ roztworu 3,3'-diaminobenzydyny (DAB). Roztwory pozostawiano na 30 min., po czym zobojętniano je roztworem NH₃ H₂O do pH 6,0-7,0. Piazoselenol ekstrahowano za pomocą 10 cm³ toluenu, wytrząsając próbki w ciągu 1 min. Otrzymany ekstrakt w kolbie miarowej uzupełniano toluenem do kreski i po zamknięciu korkiem, wytrząsano w ciągu 30 sek. Przenoszono do rozdzielacza. Po rozdzieleniu warstw w rozdzielaczu, warstwę toluenową przenoszono do kolbki, a następnie do dwóch kuwet kwarcowych o grubości d = 1 cm i wykonano pomiar natężenia fluorescencji (I), stosując spektrofluorymetr i pomiar absorbancji (A) przy użyciu spektrofotometru. Selen w każdej próbce oznaczono w sześciu powtórzeniach.

Wyniki i ich omówienie

Otrzymane obie krzywe kalibracyjne w badanym zakresie stężeń selenu mają postać linii prostej (rys. 1 oraz 2). Toluen jako rozpuszczalnik piazoselenolu okazał się bardzo przydatny do oznaczania śladowych ilości selenu w wodach mineralnych. Jednocześnie obie zastosowane metody badawcze charakteryzują się dużą szybkością przygotowania próbek do badań oraz dużą szybkością pomiaru. W tabeli 1 przedstawiono uzyskane wyniki oznaczania selenu w badanych naturalnych wodach mineralnych przy wykorzystaniu metody spektrofluorymetrycznej. Zawartość selenu w wodach niegazowanych wynosi 0,380 µg/l, a w wodach gazowanych 0,334 µg/l. Odchylenie standardowe (S) mieści się w granicach 0,001–0,056 µg/l. Względne odchylenie standardowe (S_v) waha się w granicach 0,200–0,898%. Współczynnik zmienności (V) wynosi 0,71–11,37%. Przedział ufności (T×S) wynosi 0,008–0,094. Maksymalna zawartość selenu w wodach mineralnych gazowanych wynosi 0,547 µg/l, a w wodach mineralnych niegazowanych 0,513 µg/l (tabela 1). Minimalna zawartość selenu w wodach mineralnych niegazowanych wynosi natomiast 0,093 µg/l, a w wodach mineralnych gazowanych 0,079 µg/l (tabela 1). Najwyższy współczynnik zmienności (V), wynoszący 11,37%, wyznaczono w wodzie mineralnej, niegazowanej „Nałęczowianka”. Niski współczynnik zmienności 0,71% wyznaczono w wodzie mineralnej niegazowanej „Jurajska”. Tabela 2 przedstawia wyniki oznaczania selenu w wodach mineralnych przy wykorzystaniu metody spektrofotometrycznej. Średnia zawartość selenu w wodach mineralnych wynosi 0,355 µg/l. Maksymalna zawartość selenu w wodach mineralnych gazowanych wynosi 0,546 µg/l, a w wodach mineralnych niegazowanych 0,514 µg/l (tabela 2). Natomiast minimalna zawartość selenu w wodach mineralnych gazowanych wynosi 0,074 µg/l, a w wodach mineralnych niegazowanych 0,090 µg/l

(tabela 2). Odchylenie standardowe (S) waha się w granicach 0,001–0,012 $\mu\text{g/l}$. Względne odchylenie standardowe (S_v) mieści się w przedziale 0,010–0,045. Współczynnik zmienności (V) wynosi od 0,16 do 13,51%. Przedział ufności ($T \times S$) mieści

Tabela 1

Wyniki oznaczania selenu w próbkach wód mineralnych uzyskane metodą spektrofluorymetryczną z wykorzystaniem 3,3'-diaminobenzydyny (DAB), rozpuszczalnik: toluen; $d = 1$ cm, długość fali wzbudzenia $\lambda_x = 265$ nm; długość fali emisji $\lambda_M = 563$ nm, $n = 6$.

Selenium content in table waters determined with spectrofluorometric method, as the reagent 3,3'-diaminobenzidine (DAB) was used; solvent: toluene; $d = 1$ cm; wave length: $\lambda_x = 265$ nm, $\lambda_M = 563$ nm, $n = 6$.

Lp. No	Nazwa wody Name of water	Zawartość selenu Selenium content [$\mu\text{g/l}$]	Odchylenie standardowe Standard deviation S [$\mu\text{g/l}$]	Względne odchylenie standardowe Relative standard deviation S_v	Współczynnik zmienności Variation coefficient V [%]	Przedział ufności Margin of tolerance T S
1	Muszynianka	0,495	0,044	0,200	4,42	0,189
2	Muszynianka*	0,468	0,008	0,853	1,70	0,034
3	Galicjanka	0,407	0,012	0,472	2,94	0,051
4	Galicjanka*	0,325	0,025	0,846	7,69	0,107
5	Naęczowianka	0,498	0,068	0,685	11,37	0,292
6	Naęczowianka*	0,460	0,008	0,525	1,05	0,034
7	Evita	0,093	0,009	0,123	9,67	0,038
8	Evita*	0,079	0,018	0,838	2,78	0,077
9	Mazowszanka	0,279	0,008	0,431	2,86	0,034
10	Mazowszanka*	0,209	0,018	0,200	4,40	0,077
11	Jurajska	0,422	0,003	0,355	0,71	0,012
12	Jurajska*	0,444	0,026	0,425	3,70	0,111
13	Multi Vita	0,386	0,009	0,518	1,03	0,038
14	Multi Vita*	0,462	0,056	0,645	8,45	0,240
15	Krynica	0,447	0,022	0,010	4,02	0,094
16	Krynica*	0,450	0,018	0,207	3,00	0,077
17	Krynica Zdrój	0,500	0,015	0,832	3,00	0,064
18	Krynica Zdrój*	0,377	0,014	0,898	2,28	0,060
19	Fructom*	0,250	0,011	0,847	4,20	0,047
20	Sparkling water*	0,180	0,002	0,158	1,11	0,008
21	Perła Krynicy	0,150	0,008	0,111	1,87	0,034
22	Perła Krynicy*	0,100	0,006	0,233	1,66	0,025
23	Cristal	0,513	0,003	0,343	1,71	0,012
24	Cristal*	0,547	0,001	0,123	2,67	0,043

* - gazowana,

* - sparkling mineral water.

Tabela 2

Wyniki oznaczania selenu w próbkach wód mineralnych uzyskane metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem odczynnika 3,3'-diaminobenzydyny (DAB), rozpuszczalnik: toluen, $d = 1$ cm, długość fali $\lambda = 420$ nm, $n = 6$.

Selenium content in table waters determined with spectrophotometric method, as the reagent 3,3'-diaminobenzidine (DAB) was used; solvent: toluene; $d = 1$ cm; wave length: $\lambda = 420$ nm, $n = 6$.

Lp. No.	Nazwa wody Name of water	Zawartość selenu Selenium content [$\mu\text{g/l}$]	Odchylenie standardowe Standard deviation S [$\mu\text{g/l}$]	Względne odchylenie standardowe Relative standard deviation S	Współczynnik zmienności Variation coefficient V [%]	Przedział ufności Margin of tolerance T S
1	Muszynianka	0,495	0,009	0,018	1,81	0,038
2	Muszynianka*	0,467	0,008	0,016	1,75	0,034
3	Galicjanka	0,408	0,006	0,012	1,47	0,025
4	Galicjanka*	0,328	0,006	0,012	1,50	0,025
5	Naęczowianka	0,497	0,007	0,014	1,19	0,030
6	Naęczowianka*	0,462	0,008	0,016	1,33	0,034
7	Evita	0,090	0,009	0,020	11,25	0,038
8	Evita*	0,074	0,010	0,024	13,51	0,043
9	Mazowszanka	0,268	0,008	0,035	2,98	0,034
10	Mazowszanka*	0,204	0,008	0,045	3,92	0,034
11	Jurajska	0,421	0,003	0,010	0,96	0,012
12	Jurajska*	0,440	0,005	0,025	1,42	0,021
13	Multi Vita	0,387	0,009	0,022	1,18	0,038
14	Multi Vita*	0,463	0,009	0,025	1,24	0,038
15	Krynicaźanka	0,448	0,002	0,012	0,35	0,008
16	Krynicaźanka*	0,452	0,001	0,011	0,16	0,004
17	Krynica Zdrój	0,500	0,001	0,013	0,20	0,004
18	Krynica Zdrój*	0,373	0,001	0,011	0,19	0,004
19	Fructom*	0,250	0,010	0,020	4,00	0,043
20	Sparkling water*	0,181	0,012	0,044	7,05	0,051
21	Perła Krynicy	0,153	0,006	0,012	1,20	0,025
22	Perła Krynicy*	0,105	0,008	0,016	1,64	0,034
23	Cristal	0,514	0,010	0,025	1,90	0,043
24	Cristal*	0,546	0,011	0,022	2,05	0,047

* - gazowana,

* - sparkling mineral water.

się w granicach 0,004–0,051. Dość duży współczynnik zmienności 13,51% wyznaczono w wodzie mineralnej gazowanej Evita, natomiast niski współczynnik zmienności 0,16% wyznaczono w wodzie mineralnej gazowanej Krynicaźanka. Wyniki przedsta-

wione w tabelach 1 i 2 pokazują, że oznaczone dwoma metodami zawartości selenu są najwyższe w próbce naturalnej wody mineralnej gazowanej Cristal, a najniższe w próbce wody mineralnej gazowanej Evita.

Taką samą zawartość selenu oznaczono dwoma niezależnymi metodami: spektrofluorymetryczną i spektrofotometryczną w wodach mineralnych: Muszynianka niegazowana (0,495 $\mu\text{g/l}$) i Krynica Zdrój niegazowana (0,500 $\mu\text{g/l}$). Oznaczone dwoma metodami zawartości selenu w tych samych próbkach wód mineralnych różnią się nieco trzecią liczbą po przecinku (0,002%) może to wynikać stąd, że pomiary próbek były najpierw metodą spektrofluorymetryczną, a później metodą spektrofotometryczną, a więc część selenu uległa ulotnieniu, bowiem pierwiastek ten jest bardzo lotny. Wyniki przedstawione w tabelach 1 i 2 pokazują, że stosunkowo bogate w selen są naturalne wody mineralne: Cristal, Krynica Zdrój niegazowana, Nałęczowianka, Muszynianka, Galicjanka niegazowana, Jurajska, Multi Vita gazowana i Kryniczanka. Średnio bogate w selen są wody mineralne: Sparking water, Fructom, Mazowszanka i Perła Krynicy. Najmniej selenu posiada naturalna woda mineralna Evita zarówno gazowana jak i niegazowana. Dodatek CO_2 do naturalnej wody mineralnej powoduje obniżenie zawartości selenu. Na podstawie tabel 1 i 2 można stwierdzić, że oznaczone dwoma metodami zawartości selenu po wprowadzeniu gazu są jedynie większe w naturalnych wodach mineralnych takich jak: Jurajska, Multi Vita, Kryniczanka i Cristal. Uzyskane przez nas wyniki potwierdzają wiarygodność obu metod oznaczania selenu, zatem metody: spektrofluorymetryczna i spektrofotometryczna są prawidłowe i mogą być wykorzystane do badań naturalnych wód mineralnych.

We wszystkich badanych wodach mineralnych poziom selenu jest niewielki i nie przekracza wartości 0,010 mg/l, dopuszczalnej przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) [35], w wodzie pitnej, jak też określonej w krajowych Rozporządzeniach MziOS, dotyczących wody do picia [19] oraz wód mineralnych [20]. Na etykietach badanych wód brak jest jednak deklarowanej przez producenta zawartości selenu jako cennego mikroelementu. Jedynie producent wody mineralnej Muszynianka, Spółdzielni Pracy „Postęp” w Krynicy, deklaruje zawartość 0,002 mg Se/l. W naszych badaniach, wykonanych z użyciem nowoczesnych aparatów, zawartość selenu w wodzie mineralnej Muszynianka wynosiła 0,495 $\mu\text{g/l}$ w wodzie niegazowanej oraz 0,467 $\mu\text{g/l}$ w wodzie gazowanej.

Podsumowanie

Porównanie wyników oznaczeń selenu pozwala stwierdzić, że metody spektrofotometryczna i spektrofluorymetryczna mogą być z powodzeniem wykorzystywane do oznaczania selenu w wodach mineralnych.

Obie metody, spektrofluorymetryczna i spektrofotometryczna, pozwalają otrzymać podobne wyniki oznaczania selenu w naturalnych wodach mineralnych. Metoda spek-

trofotometryczna jest jednak mniej czuła niż metoda spektrofluorymetryczna, gdyż jej granica wykrywalności jest często niewystarczająca do oznaczania śladowych stężeń selenu. W metodzie spektrofluorymetrycznej analizie poddaje się małe ilości próbki roztworu, które są wystarczające do oznaczania śladowych ilości selenu występującego w badanej próbce nawet w stężeniach $0,4 \text{ ng/cm}^3$. Zatem metoda spektrofluorymetryczna jest bardziej korzystna do oznaczania śladowych zawartości selenu w wodach mineralnych.

LITERATURA

- [1] Afkhami A., Safari A., Massaumi A.: Spectrophotometric determination of trace amounts of selenium with catalytic reduction of bromate by hydrazine in hydrochloric acid media., *Talanta*, **39**, 1992, 8, 933-936.
- [2] Albrecht S.: Selenium inhibits the generation of peroxynitrite during vascular surgery - a clinical study, *Eur.J.Clin.Chem.Clin.Biochem.*, **35**, 9, 1997, 10.
- [3] Boluk J., Korol W.: Niektóre instrumentalne metody oznaczania selenu w materiałach biologicznych, *Wiadomości Chemiczne*, **34**, 1980, 169-186.
- [4] Gawłowska A., Masłowska J.: Występowanie, rola biologiczna oraz charakterystyka metod oznaczania selenu w środkach spożywczych, *Zeszyty Naukowe P.L., Chem.Spoż. i Biotechn.*, **60**, 1998, 802, 31-51.
- [5] Gu Q-P, Xia Y-M, Ha P-C, Butler J.A., Whanger P.D: Distribution of selenium between plasma fraction in guinea pigs and humans with various intakes of dietary selenium, supplementation in rats limits reperfusion-induced arrhythmias, *J.Trace Elements Med. Biol.*, **12**, 1998, 1, 28-38.
- [6] Hansson L.: Determination of selenium in biological material, *Acta Univ.Upsal.*, 1989.
- [7] Hayes G., Budnick R.M., Ganther H.A.: Chemical form of selenium critical metabolites and cancer prevention, *Cancer Res.*, **15**, 1991, 595-598.
- [8] Jamba L.: Redox modulation of selenium binding proteins by cadmium exposures in mice., *Mol. Cell. Biochem.*, **177**, 1, 1997, 169-175.
- [9] Johansson K., Anderson O., Olin A.: New spectrofluorimetric reagent 2,3-diamino-1,4-dibromonaphthalene for determination of selenium in biological materials, *Analyst*, **120**, 1995, 120-125.
- [10] Jurkowski H.: Selen w glebach i w roślinach, *Wszechświat*, **97**, 1996,
- [11] Lemly A.D.: Environmental implications of excessive selenium, *Review.Biomed.Environ.Sci.*, **10**, 4, 1997, 415-435.
- [12] Longnecker M.P., Taylor P.R., Levander O.A.: Selenium in diet, blood and toenails in relation to human health in a seleniferous area, *An.J.Clin.Nutr.*, **53**, 1991, 1288.
- [13] Litov R.E., Combos G.F.: Selenium in pediatric nutrition, *Pediatrics*, **87**, 1991, 3, 339.
- [14] Masłowska J., Brzostowska A.: Badanie zawartości selenu w roślinach z terenu m. Łodzi, *Roczn.PZH*, **5**, 1986, 406.
- [15] Masłowska J., Duda J.: Polarograficzna metoda oznaczania śladowych ilości selenu w wodach pitnych i w napojach, *Bromat.Chem.Toksykol.*, **XVIII**, 1, 1985, 11.
- [16] Masłowska J.: Woda mineralna w Piaskach z ujęć odwodnień KWB „Bełchatów”, *Węgiel Brunatny*, **67**, 1993, 9-11.

- [17] Neve J.: Methods in determination of selenium states, *J.Trace Elem.Electrolytes Health Dis.*, **5**, 1991, 1, 1-13.
- [18] Rodriguez E.M., Sanz M.T., Diaz Romero C.: Critical study of fluorimetric determination of selenium in urine, *Talanta*, **41**, 1994, 12, 2025-2131.
- [19] Rozporządzenie MZ i OS z dn. 4 maja 1990 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze (Dz.U. Nr 35).
- [20] Rozporządzenie MZ i OS z dnia 8 lipca 1997 r. w sprawie warunków sanitarnych przy produkcji w obrocie naturalnym wód mineralnych, mineralnych wód mieszanych, naturalnych wód źródłanych oraz wód stołowych (Dz.U. Nr 85).
- [21] Ryszka F., Szulc B., Dolińska B.: Opracowanie technologii otrzymywania tabletek z drożdżami selenowymi, *Zeszyty Naukowe PAN*, **8**, 1994, 110.
- [22] Skłodowska M., Wąsowicz W., Gromadzińska J., Wołkanin B., Goch J., Malczyk J., Dromiński M.: Stężenie selenu i witaminy E w chorobach mięśnia serca, *Zeszyty Naukowe PAN*, **8**, 1994, 173-176.
- [23] Szłuzewska L.: Badanie biologicznych właściwości związków selenu. Część III. Zawartość selenu w niektórych artykułach żywności, *Roczn.PZH*, **4**, 1965, 383-387.
- [24] Szłuzewska L.: Toksykologiczne i biologiczne właściwości selenu, *Roczn. PZH*, **1**, 1962, 31-58.
- [25] Stone J.: Inadequate calcium, folic acid, vitamin E, zinc and selenium intake in rheumatoid arthritis patients: results of a dietary survey, *Semin.Arthritis,Rhem.*, **27**, **3**, 1997, 169-175.
- [26] Szteke B., Ręczajska W.: Arsen i selen w żywności i w paszach, *Zeszyty Naukowe PAN*, **8**, 1994, 82-93.
- [27] Stadtman T.C.: Selenium biochemistry, *Annu.Rev.Biochem.*, **59**, 1990, 111.
- [28] Tokarz A.: Żywność naturalnym źródłem związków przeciwnowotworowych, *Wiad.Ziel.*, **1**, 1997, 8.
- [29] Tanguy S., Boucher F., Besse S., Ducros V., Favier A., De Leiris J.: Trace elements and cardioprotection increasing endogenous glutathione peroxidase activity by oral selenium supplementation in rats limits reperfusion-induced arrhythmias, *J. Trace Elements Med.Biol.*, **12**, 1998, 1, 28-38.
- [30] Umiński R.: Selen w środowisku człowieka, *Roczn. PZH*, **26**, 1-2, 1990, 25-34.
- [31] Wang D., Alftan G., Aro A.: Determination of total selenium and dissolved selenium species in natural waters by fluorometry, *Environm. Sci. Technol.*, **28**, 1994, 383.
- [32] Woźniak J.: Selen pierwiastek życia, *Wiad. Ziel.*, **10**, 1997, 14.
- [33] Walther L.E., Streck S., Winnefeld K., Walther B.W., Kolmel H.W., Beileites E.: Reference values for electrolytes (Na, K, Ca, Mg) and trace elements (Fe, Cu, Zn, Se) in cerebrospinal fluid, *Trace Elem. and Electrolytes*, **15**, 4, 1998, 177-186.
- [34] Wachowies B.: Comparative cytotoxicity of cisplatin, sodium selenite and selenium-cisplatin conjugate $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{SeO}_3)$; Changes of blood platelet activation, *Gen.Physiol.Biophys.*, **16** (3), 1997, 263-272.
- [35] European standards for drinking water, WHO, 1992.

THE EVALUATION OF SELENIUM CONTENT IN NATURAL MINERAL WATERS AVAILABLE ON MARKET IN POLAND

S u m m a r y

The aim of this study was evaluation of the content of selenium in natural, mineral waters using the latest apparatus: spectrophotometer UV-VIS HP 8453 Packard (Germany) and Fluorescence Spectrophotometer type F-2000 produced by Hitachi (Japan), by means of spectrophotometric and spectrofluorometric meth-

ods selenium was determined in 24 samples of mineral waters coming from different commercial centres in Poland. As the reagent 3,3'-diaminobenzidine (DAB) was used. Coloured piazoselenium was extracted by use of toulene. Statistical analysis has shown that the coefficient of variation determined with spectrofluorometric method varies between 0,71 and 11,37% while determined with spectrophotometric method varies between 0,16 and 13,51%. Average selenium content in mineral waters determined with spectrophotometric method was 0,355 $\mu\text{g/l}$ while determined with spectrofluorometric method was 0,357 $\mu\text{g/l}$. The element levels in the examined waters compared to Polish standards were relatively low and do not exceed the drinkable water standards. ☒