

Adam Paweł PIECH¹
Anna BASZAK²

PIERWIASTKI ŚLADOWE W WYBRANYCH WODACH MINERALNYCH DOSTĘPNYCH W HANDLU

Butelkowane wody mineralne stanowią istotne źródło zaspokajania zapotrzebowania na wodę w codziennej diecie człowieka. Ze względu na łatwość przyswajania przez organizm składników mineralnych zawartych w wodach mineralnych konieczne jest świadome wybieranie produktu o składzie dostosowanym do indywidualnych potrzeb. Oprócz makroskładników, których charakterystyka ilościowa zawsze widnieje na etykietach, wody mineralne zawierają również mikroelementy. Celem pracy była analiza koncentracji pierwiastków śladowych w 22 butelkowanych wodach mineralnych dostępnych w handlu na terenie Rzeszowa. Artykuł zawiera główne zagadnienia dotyczące znaczenia wody dla prawidłowego funkcjonowania organizmu oraz wpływu mikroelementów na zdrowie człowieka. W badaniach zastosowano metodę całkowitego odbicia promieniowania rentgenowskiego TXRF. Analizy wykazały obecność 18 pierwiastków śladowych w badanych wodach: Al, As, Ba, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, I, Mn, Ni, P, Rb, Se, Sr, Ti, Zn. Najwyższe stężenia mikroskładników w przeważającej większości występują w wodach leczniczych. Żadna z badanych wód mogąca służyć jako stałe źródło płynów w diecie (wody nisko-, średnio- i wysokozmineralizowane) nie zawiera mikroskładników w ilości, która pozwalałaby na fizjologiczno-odżywcze oddziaływanie na organizm. Dodatkowo wykazano, że pomiędzy stężeniem bromu i germanu istnieje silna korelacja dodatnia ($R^2 = 0,993$).

Słowa kluczowe: mikroelementy, woda mineralna, wody butelkowane, german

1. Wstęp

Woda jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania ciała ludzkiego. Jej funkcje nie polegają tylko na nawadnianiu organizmu, ale również na dostarczeniu niezbędnych pierwiastków jak na przykład magnezu, wapnia czy sodu.

¹ Autor do korespondencji / corresponding author: Adam Paweł Piech, Politechnika Rzeszowska, Zakład Oczyszczania i Ochrony Wód, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, tel. 178651949, apiech@prz.edu.pl

² Anna Baszak, Politechnika Rzeszowska

Dziedziną nauki, zajmującą się wykorzystaniem wody i innych surowców naturalnych w celach leczniczych jest balneologia, krenoterapia zaś jest kuracją pitną. Jest to jedna z najczęściej wykorzystywanych metod leczenia uzdrowskiego [7]. Jednak dzięki intensywnemu rozwojowi przemysłu rozlewniczego wykorzystywanie korzystnych właściwości wód i rozpuszczonych w nich składników mineralnych wykroczyło poza granicę uzdrowisk. Nieograniczony wręcz dostęp do butelkowanych wód mineralnych wymaga od konsumentów racjonalnego wyboru takiej wody, która będzie dostosowana do ich indywidualnych potrzeb.

Na właściwości zdrowotne wód mineralnych mają wpływ nie tylko składniki główne, o stężeniu których producent jest zobowiązany poinformować na etykiecie, ale również mikroskładniki [5]. Istotne zatem jest poznanie zawartości tych pierwiastków, zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym.

Pojęcie wody mineralnej po raz pierwszy zostało formalnie sprecyzowane na Międzynarodowym Kongresie Balneologicznym w Neuheim w 1911 roku. Odnosiło się ono do wód, które w jednym litrze zawierają powyżej 1000 mg rozpuszczonych składników mineralnych [4]. Obecnie podział i definicje wód mineralnych regulowane są w europejskich i krajowych aktach prawnych.

Woda stanowi środowisko dla przebiegu wielu reakcji biochemicznych, jest głównym składnikiem ciała ludzkiego. W zależności od wieku, płci i budowy ciała jej udział w ogólnej masie ciała waha się w granicach od 45% u ludzi starszych, do nawet 80% u noworodka [3]. Ciało ludzkie nie ma jednak możliwości magazynowania wody, więc w celu zachowania prawidłowego funkcjonowania organizmu musi być ona stałym punktem codziennej diety. Zapotrzebowanie na wodę również różni się w zależności od wieku, płci, masy ciała, przeciętnie wynosi ono 2 dm^3 na dobę. Można założyć więc, że dla człowieka żyjącego 70 lat, ilość wody spożywanej przez całe życie kształtuje się na poziomie 50 tys dm^3 . Oznacza to, że ciągłe spożywanie wody zawierającej nawet minimalne ilości szkodliwych substancji może prowadzić do skumulowania ich w organizmie [6]. Jednocześnie picie wody o bardzo niskiej mineralizacji lub wody zdemineralizowanej, otrzymanej na przykład w wyniku zastosowania filtrów RO (odwróconej osmozy), może być przyczyną zaburzonej równowagi elektrolitycznej [2].

Wpływ spożywania wód mineralnych na zdrowie człowieka nie jest uzależniony tylko od zawartości głównych składników, ale również od stężenia mikroelementów. Zbyt duża lub zbyt mała zawartość określonych pierwiastków może oddziaływać na organizm człowieka. Woda w prawdzie dostarcza zaledwie 10% dziennego zapotrzebowania na składniki mineralne, są jednak one znacznie łatwiej przyswajalne niż składniki mineralne dostarczane z pożywieniem. Mikroelementy w żywności występują zwykle w formie trudno rozpuszczalnych i źle przyswajalnych związków kompleksowych. Ponadto intensyfikacja rolnictwa i hodowli oraz procesy przetwarzania żywności są przyczyną zmniejszania się zawartości potrzebnych pierwiastków w przyjmowanym pokarmie [2, 5].

Znane są pierwiastki, które ograniczają lub uniemożliwiają przyswajanie innych mikrośladników przez organizm. Jednak odpowiednie proporcje poszczególnych pierwiastków przyjmowanych z pokarmem i wodą nie są w pełni poznane. Istotne zatem jest spożywanie wód mineralnych i wód leczniczych, w których występują różnorodne mikrośladniki w korzystnych, łatwo przyswajalnych formach.

Właściwości lecznicze wód podziemnych związane są z obecnością gazów (wody siarczkowe, szczawy) lub występowaniem charakterystycznych właściwości fizycznych (wody radonowe, termalne). Istotną grupę stanowią wody swoiste, czyli takie, których właściwości wynikają z odpowiednio wysokiego stężenia – głównie na poziomie $mg \cdot dm^{-3}$ – składników podrzędnych lub mikrośladników. Do pierwiastków tych mogą być zaliczane fluor, jod, arsen, brom, bor, bar, lit, stront. Dodatkowo istnieją mikrośladniki, które wodom podziemnym nadają korzystny lub nawet leczniczy wpływ już przy zawartości rzędu $\mu g \cdot dm^{-3}$. Są to m.in. mangan, wanad, kobalt, cynk, selen, chrom, miedź i molibden. Pierwiastki te nazywane są biokatalizatorami. Pełnią istotną funkcję w organizmie, ponieważ budują niektóre enzymy oraz usprawniają przemiany biochemiczne. Możliwe jest, że wraz z postępem nauki, przede wszystkim medycyny i balneologii poznane będą funkcje w organizmie innych, niewymienionych powyżej mikrośladników [5].

Celem pracy było badanie zawartości pierwiastków śladowych w wybranych butelkowanych wodach mineralnych dostępnych w handlu oraz porównanie tych wód pod względem występowania mikrośladników.

2. Metodologia wykonania badań

2.1. Charakterystyka urządzenia analitycznego

Podstawowym instrumentem wykorzystanym w trakcie badań był spektrometr S2 PICOFOX. Urządzenie to charakteryzuje się możliwością szybkiego i sprawnego wykonywania analiz ilościowych oraz mikroanaliz próbek stałych i ciekłych oraz zanieczyszczeń na filtrach. Metoda wykorzystywana w tym spektrometrze to fluorescencyjna spektrometria rentgenowska całkowitego odbicia TXRF. Granica wykrywalności to ppm($mg \cdot dm^{-3}$) i ppb ($\mu g \cdot dm^{-3}$) [9].

2.2. Aparatura i odczynniki

Podczas badań wykorzystano następujące odczynniki:

- aceton (CH_3COCH_3),
- woda dejonizowana,
- stężony 69 % kwas azotowy (HNO_3),
- 10% kwas azotowy (HNO_3),
- kwas solny 1:1,

- silikon (roztwór w izopropanolu),
- roztwór galu $1000\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Wykorzystana aparatura:

- suszarka laboratoryjna,
- waga analityczna Radwag Max50/1/WH,
- dygestorium,
- płyta grzewcza,
- wytrząsarka o ruchu drgającym Lab Dancer, IKA,
- piec muflowy,
- spektrometr rentgenowski S2 PICOFOX, Bruker AXS Microanalysis GmbH.

2.3. Przygotowanie próbek

- 1) Przygotowanie roztworu standardu wewnętrznego: do kolby miarowej o pojemności 10ml dodano $0,1\text{ml}$ roztworu galu o stężeniu $1000\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ i dopełniono do kreski wodą dejonizowaną. Roztwór dokładnie wymieszano. Otrzymano roztwór o stężeniu $10\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.
- 2) Do próbek Eppendorfa za pomocą pipety automatycznej wprowadzono po 1ml badanej wody. Dla każdej wody przygotowano po 3 próbki.
- 3) Do każdej próbki za pomocą pipety automatycznej dodano po $10\mu\text{l}$ roztworu standardu wewnętrznego. Próbki dokładnie mieszano na wytrząsarce laboratoryjnej o ruchu drgającym.
- 4) Nośniki (dyski kwarcowe) ułożono na płycie grzejnej. Za pomocą pipety automatycznej o pojemności $6\mu\text{l}$ na centralną część nośników nanoszono próbki wody. Po odparowaniu wody nanoszono olejną warstwę. Proces powtarzano do uzyskania wyraźnej warstwy analitu [1].

Procedura czyszczenia nośników i pomiar kontrolny w celu sprawdzenia czystości wykonano zgodnie z metodyką producenta urządzenia [1].

3. Charakterystyka badanych wód

W badaniach wykorzystano 22 wody butelkowane dostępne w handlu na terenie Rzeszowa. W Tabeli 1 przedstawiono ich skład chemiczny, ogólną zawartość składników mineralnych oraz klasyfikację wg informacji podanych na etykietach.

Tabela 1. Klasyfikacja, mineralizacja ogólna oraz zawartość składników mineralnych w badanych wodach butelkowanych [$mg \cdot dm^{-3}$] (na podstawie informacji zawartych na etykietach)Table 1. Classification, total mineralization and mineral content in bottled mineral waters [$mg \cdot dm^{-3}$] (information from the labels)

Nazwa	Mineralizacja	Kationy					
		Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Li^+	Fe^{2+}
Wody niskozmineralizowane							
Primavera	248,28	1,78	48,1	6,08	0,86	-	-
Dobrowianka	420	2	58,12	33,42	-	-	-
Evian	489	6,5	80	26	1	-	-
Wody średniozmineralizowane							
Jurajska	500,33	10	66,1	32,8	2,2	-	-
Kinga pieninska	508,676	9,2	86,97	12,82	3,46	-	-
Rzeszowianka	630	5,4	101	26,2	3,4	-	-
Nałęczowianka	650	10	114,2	20	2,5	-	-
Perrier	708	11,8	155	6,8	-	-	-
Cisiowianka	742	11	130,3	21,9	<5	-	-
SPellegrino	998	33,3	174	51,4	-	-	-
Celestynka	1409	256	74	15	7	-	-
Wody wysokozmineralizowane							
Piwniczanka	1729	133	180	87	13	0,6	-
Saguaro	1991,6	420	94	35	-	-	-
Muszynianka	2104	98	240	120	9	-	-
Krynica	2246,1	54,71	368,92	73,209	5,27	-	-
Wysowianka	2896,3	619,9	142,5	47,9		-	-
Wody lecznicze							
Słotowinka	3243,6	267,4	195,2	211,2	10,31	-	0,11
Henryk	5225,6	1231	156,7	39	33	1	-
Franciszek	14814,3	4040	176,4	19,6	80,8	2,5	-
Zuber	25006,3	6168	77,43	363,8	288,4	18,53	0,43
Jan	669,9	15,73	115,71	17,607	1,67	0,011	0,22
Wielka Pieniawa	1380	67,3	218	26,4	38,8	-	-

Tabela 1 (cd.). Klasyfikacja, mineralizacja ogólna oraz zawartość składników mineralnych w badanych wodach butelkowanych [$mg \cdot dm^{-3}$] (na podstawie informacji zawartych na etykietach)

Table 1 (cont.). Classification, over mineralization and mineral content in bottled mineral waters [$mg \cdot dm^{-3}$] (information from the labels)

Nazwa	Mineralizacja	Aniony				
		Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	F^-	J^-
Wody niskozmineralizowane						
Primavera	248,28	4,2	13,78	160,11	0,12	-
Dobrowianka	420	-	-	276,94	0,13	-
Evian	489	6,8	12,6	360	-	-
Wody średniozmineralizowane						
Jurajska	500,33	7,8	40,5	329,9	0,4	-
Kinga pieninska	508,676	5,32	12,6	360,01	0,06	-
Rzeszowianka	630	13,5	37	442,4	-	-
Nałęczowianka	650	12,6	-	448,1	0,3	-
Perrier	708	25	46,1	445	-	-
Cisiowianka	742	<5	<1	539,1	<0,5	-
SPellegrino	998	52	430	245	-	-
Celestynka	1409	338	24	584	0,4	0,5
Wody wysokozmineralizowane						
Piwniczanka	1729	-	32	1260	0,22	-
Saguaro	1991,6	212,7	-	1141	-	0,26
Muszynianka	2104	10	27,0	1600	-	-
Krynica	2246,1	10,3	6,15	1721,9	0,14	-
Wysowianka	2896,3	319,1	-	1665,8	-	0,52
Wody lecznicze						
Słotowinka	3243,6	15,1	3,0	2479,3	0,11	-
Henryk	5225,6	585	11,7	2989,9	0,5	0,9
Franciszek	14814,3	2162,9	11,7	7853	-	2,9
Zuber	25006,3	902,8	3,0	17161	0,097	1,13
Jan	669,9	43,7	49,24	343,1	0,206	-
Wielka Pieniawa	1380	3,4	30,0	970	0,43	-

4. Wyniki badań i ich omówienie

Badania własne wykazały, że w analizowanych wodach butelkowanych występują następujące mikrośladowości: glin (Al), arsen (As), bar (Ba), brom (Br), kobalt (Co), chrom (Cr), miedź (Cu), żelazo (Fe), german (Ge), jod (I), mangan (Mn), nikiel (Ni), fosfor (P), rubid (Rb), selen (Se), stront (Sr), tytan (Ti) i cynk (Zn). Tabela 2 zawiera zestawienie otrzymanych wyników.

Tabela 2. Zawartość mikrośladowości w wybranych butelkowanych wodach mineralnych [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Table 2. Trace elements in selected bottled mineral waters [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Pierwiastki	Woda butelkowana										
	Celestynka	Cisowianka	Dobrowianka	Evian	Franciszek	Henryk	Jan	Jurajska	Kinga Pienińska	Krynica	Muszyńska
Al	-	375,5	-	-	8034,67	8516,77	472,89	-	-	-	499,6
As	-	-	1,42	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	2198,08	24,65	285,99	108,96	4521,89	1756,74	214,21	77,45	134,46	989,9	1235,53
Br	-	23,26	17,73	12,59	12350,8	2978,14	18,63	40,57	9,42	23,57	27,88
Co	-	-	-	-	-	-	7,12	-	-	-	-
Cr	-	1,39	-	5,25	-	-	-	-	1,61	3,72	-
Cu	-	1,01	1,07	0,63	-	9,51	-	0,81	0,81	4,36	1,91
Fe	52,06	28,32	13,08	30,86	85,18	102,69	20,86	16,52	6,53	37,27	29,92
Ge	1,03	-	-	-	53,59	17,69	-	-	-	-	-
I	-	-	-	-	1628,04	580,83	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	0,8	115,17	170,14	454,27	-	0,6	132,42	342,58
Ni	-	-	-	-	-	7,22	20,53	-	-	-	-
P	-	748,32	-	-	3040,60	1709,38	561,29	-	-	-	1242,21
Rb	19,01	5,08	1,385	-	386,06	125,58	2,721	5,3325	0,5405	10,786	10,944
Se	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1625	-	-
Sr	1797,24	1522,26	244,93	338,87	1814,05	705,07	514,72	1279,34	330,37	2572,67	1652,64
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	10,46	5,35	74,15	3,61	64,84	41,58	8,08	5,17	6,84	6,73	11,26

Tabela 2 (cd.). Zawartość mikrośladników w wybranych butelkowanych wodach mineralnych [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]Table 2 (cont.). Trace elements in selected bottled mineral waters [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$].

Pierwiastki	Woda butelkowana										
	Natęzowianka	Perrier	Piwniczanka	Primavera	Rzeszowianka	S. Pellegrino	Slotwinka	Saguaro	Wielka Pieniawa	Wysowianka	Zuber
Al	413,22	-	-	-	-	-	-	1587,58	-	-	10668
As	-	-	-	-	-	0,7	-	-	1,28	-	-
Ba	20,27	19,16	1062,28	16,95	39,61	11,25	48347,29	436,57	0	427,63	1507,87
Br	38,3	86,94	45,04	14,62	23,46	389,88	29,07	1159,11	21,586	1526,22	4944
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	2,59	-	-
Cr	1,86	4,77	-	0,62	3,33	8,31	10,19	-	-	-	-
Cu	1,06	2,77	1,37	0,46	3,35	0,78	6,07	-	1,2	4,92	0
Fe	23,38	53,84	18,01	52,42	26,38	15,71	92,71	49,91	28,19	32,36	472,57
Ge	-	-	-	-	-	-	-	6,49	-	7,04	-
I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	169,91	0,65	-	-	296,11	44,66	255,49	243,65	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	956,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	4,4326	-	19,0237	3,1417	3,4605	-	21,92	50,89	175,43	75,777	441,53
Se	-	0,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	2294,5	567,31	803,46	302,73	437,57	2523,74	16619,86	468,35	509,19	459,72	1649,59
Ti	-	12,66	-	-	5,53	-	-	-	-	-	-
Zn	3,89	6,98	10,04	2,94	14,71	6,22	22,61	8,16	6,88	11,35	47,85

4.1. Częstość występowania

Badane wody nie wykazują dużej zmienności pod względem zawartości mikrośladników. Tabela 3 przedstawia częstość występowania poszczególnych mikrośladników w badanych wodach.

Mikrośladniki, które obecne były we wszystkich 22 przebadanych wodach to stront, cynk i żelazo. Bar nie występował tylko w Wielkiej Pieniawie, a brom w Celestynce. Pierwiastki, które wykrywano były najrzadziej to tytan, selen, nikiel, jod i kobalt.

4.2. Najwyższe stężenia

W tabeli 4 przedstawiono wody, w których odnotowano najwyższe stężenia mikrośladników. Badania wykazały, że najwyższe stężenia mikrośladników w przeważającej większości występują w wodach leczniczych. Nisko zmineralizowana woda Dobrowianka jest najbogatsza pod względem zawartości arsenu i cynku. Tytan i selen w najwyższym stężeniu występują w wodzie Perrier.

Tabela 3. Częstość występowania mikrośladników w badanych wodach [%]

Table 3. Incidence of microelements in waters used in study [%]

Pierwiastek	Częstość występowania [%]
Zn	100
Sr	100
Fe	100
Br	95
Ba	95
Rb	86
Cu	77
Mn	59
Cr	59
Al	36
P	27
Ge	23
As	14
Ti	9
Se	9
Ni	9
I	9
Co	9

Tabela 4. Najwyższe stężenia mikrośladników [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]Table 4. Highest concentrations of microelements [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Pierwiastek	Najwyższe stężenie [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]	Woda butelkowana
Al	10668,0	Zuber
As	1,4	Dobrowianka
Ba	48347,3	Słotwinka
Br	12350,8	Franciszek
Co	7,1	Jan
Cr	10,2	Słotwinka
Cu	9,5	Henryk
Fe	472,6	Zuber
Ge	53,6	Franciszek
I	1628,0	Franciszek
Mn	454,3	Jan
Ni	20,5	Jan
P	3040,6	Franciszek
Rb	441,5	Zuber
Se	0,6	Perrier
Sr	16619,9	Słotwinka
Ti	12,7	Perrier
Zn	74,2	Dobrowianka

4.3. Fizjologiczne znaczenie mikrośladników

Wojtaszek [8] w opracowaniu „Profilaktyczno zdrowotne działanie wód mineralnych” podaje, że składniki mineralne występujące w wodach mogą mieć znaczenie fizjologiczne jeśli ich ilość przekracza 15% dziennego zapotrzebowania. Obecnie nie jest określone dzienne zapotrzebowanie dla wszystkich mikrośladników. To, które dotychczas poznano przedstawione zostało w tabeli 5.

W tabeli 6 przedstawiono ilość mikrośladników mających znaczenie fizjologiczne, która jest dostarczana do organizmu wraz z wypijaną wodą. W nawiasach podano procentowe pokrycie dziennego zapotrzebowania na dany mikroelement. Założono dzienne spożycie wody w ilości 1,5dm³. Wody lecznicze nie zostały ujęte w tym zestawieniu, gdyż dawkowanie tych wód, ze względu na ich specyficzne właściwości, musi być kontrolowane przez lekarza.

Tabela 5. Dienne zapotrzebowanie na mikroelementy, na podstawie [3]

Table 5. Recommended daily amount for microelements, based on [3]

Składnik	Dzienne zapotrzebowanie [$\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$]	15% dziennego zapotrzebowania [$\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$]
Co	0,3	0,045
Cr	100	15
Cu	2000	300
Fe	15000	2250
Mn	3000	450
Ni	100	15
P	3500000	525000
Se	60	9
Zn	13000	1950

Wyniki pokazują, że żadna z badanych wód mogąca służyć jako stałe źródło płynów w diecie, nie zawiera mikrośladników w ilości, która pozwalałaby na fizjologiczno-odżywcze oddziaływanie na organizm. Można jednak zauważyć, że w kilku wodach zawartość chromu i manganu jest wyraźnie bliska osiągnięcia granicy fizjologiczno odżywczej. Dla chromu jest to: S. Pellegrino (12,47%), Evian (7,88%), Perrier (7,16%) i Kryniczanka (5,58%). Dla manganu: Muszynianka (14,68%), Wysowianka (10,44%), Piwniczanka (7,28%) i Kryniczanka (5,68%).

Tabela 6. Ilość mikrośladników dostarczana wraz z wypijaną wodą przy założeniu spożycia $1,5dm^3$ wody dziennie [μg] oraz pokrycie dziennego zapotrzebowania na dany pierwiastek [%]Table 6. Amount of microelements supplied with water ($1,5dm^3$ per day)[μg] and covering recommended daily amount for each element [%]

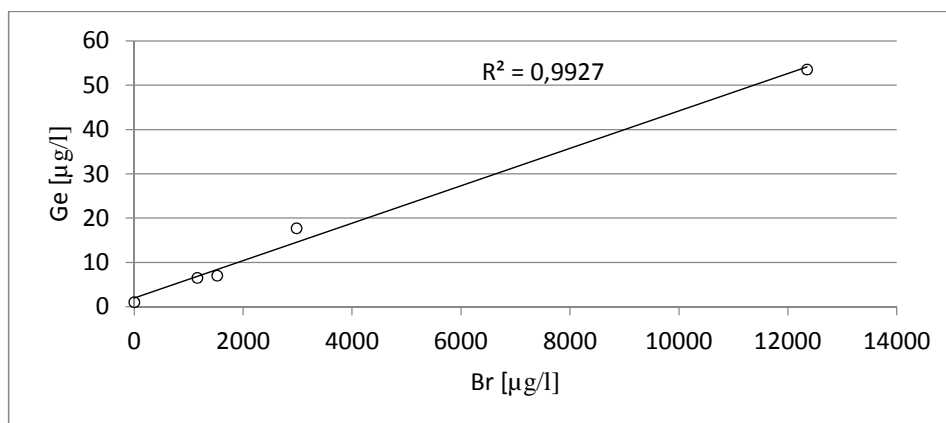
Woda butelkowana								
Pierwiastek	Celestynka	Cisowianka	Dobrowianka	Evian	Jurajska	Kinga Pienińska	Krynicyzanka	Muszyzianka
Co	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	2,1 (2,09)	-	7,9 (7,88)	-	2,4 (2,42)	5,6 (5,58)	-
Cu	-	1,5 (0,08)	1,6 (0,08)	0,9 (0,05)	1,2 (0,06)	1,2 (0,06)	6,5 (0,33)	2,9 (0,14)
Fe	78,1 (0,52)	42,5 (0,28)	19,6 (0,13)	46,3 (0,31)	24,8 (0,17)	9,8 (0,07)	55,9 (0,37)	44,9 (0,30)
Mn	-	-	-	1,2 (0,03)	-	0,9 (0,03)	198,6 (5,68)	513,9 (14,68)
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	1122,5 (0,03)	-	-	-	-	-	1863,3 (0,05)
Se	-	-	-	-	-	0,2 (0,41)	-	-
Zn	15,7 (0,12)	8,0 (0,06)	111,2 (0,86)	5,4 (0,04)	7,8 (0,06)	10,3 (0,08)	10,1 (0,08)	16,9 (0,13)
Woda butelkowana								
Pierwiastek	Nałęczowianka	Perrier	Piwniczanka	Primavera	Rzeszowianka	S. Pellegrino	Saguaro	Wysowianka
Co	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	3,3 (3,32)	7,2 (7,16)	-	0,9 (0,93)	5,0 (5,00)	12,5 (12,47)	-	-
Cu	1,6 (0,08)	4,2 (0,21)	2,1 (0,10)	0,7 (0,03)	5,0 (0,25)	1,2 (0,06)	3,3 (0,16)	7,4 (0,37)
Fe	35,1 (0,23)	80,8 (0,54)	27,0 (0,18)	78,6 (0,52)	39,6 (0,26)	23,6 (0,16)	74,9 (0,50)	48,5 (0,32)
Mn	-	-	254,9 (7,28)	1,0 (0,03)	-	-	67,0 (1,91)	365,5 (10,44)
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	1434,7 (0,04)	-	-	-	-	-	-
Se	-	0,8 (1,40)	-	-	-	-	-	-
Zn	5,8 (0,04)	10,5 (0,08)	15,1 (0,12)	4,4 (0,03)	22,1 (0,17)	9,3 (0,07)	12,2 (0,09)	17,0 (0,13)

4.4. Występowanie germanu

Badania własne wykazały obecność germanu w 5 badanych wodach: Celestynka ($1,03\mu\text{g/l}$), Saguaro ($6,49\mu\text{g/l}$), Wysowianka ($7,04\mu\text{g/l}$), Henryk ($17,69\mu\text{g/l}$) i Franciszek ($53,59\mu\text{g/l}$). Istnieje zależność między zawartością germanu i bromu w badanych wodach (Rys. 1).

Z krzywej korelacji stężenia germanu i bromu wyznaczono współczynnik dopasowania $R^2 = 0,993$. Na jego podstawie można stwierdzić że powyższe wskaźniki wykazują silną korelację dodatnią tzn. wraz ze wzrostem stężenia bromu rośnie wartość stężenia germanu.

W literaturze brak jest dokładnych danych na temat występowania germanu w polskich wodach mineralnych. Zatem uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszych badań.



Rys. 1. Krzywa korelacji stężenia bromu i germanu

Fig. 1. Correlation graph of bromide and germanium concentration

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych analiza można wysunąć następujące wnioski i stwierdzenia:

- Mikroskładniki występujące w analizowanych 22butelkowanych wodach mineralnych to: glin, arsen, bar, brom, kobalt, chrom, miedź, żelazo, german, jod, mangan, nikiel, fosfor, rubid, selen, stront, tytan i cynk.
- Najwyższe stężenia mikroskładników w przeważającej większości występują w wodach leczniczych.
- Mikroskładniki występujące w badanych butelkowanych wodach mineralnych, z wyłączeniem wód leczniczych, nie mają znaczenia fizjologicznego.

- German występuje w polskich butelkowanych wodach mineralnych. Pomieędzy stężeniem bromu i germanu istnieje silna korelacja dodatnia.

W badaniach wykorzystano aparaturę zakupioną w ramach projektu nr POPW.01.03.00-18-012/09 z Funduszy Strukturalnych w ramach Programu Operacyjnego Rozwój Polski Wschodniej współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Literatura

- [1] Bruker AXS Microanalysis GmbH, S2 PICOFOX User Manual, 2008.
- [2] Derkowska- Sitarz M., Adamczyk-Lorenc A., *Wpływ składników mineralnych rozpuszczonych w wodzie pitnej na organizm człowieka*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej. Studia i Materiały, Rocznik 2008, Tom 123, Nr 34, Str. 39-48.
- [3] Gawęcki J., Hryniewiecki L.: *Żywność człowieka. Podstawy nauki o żywieniu*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [4] Janiec B., *Woda w środowisku przyrodniczym i jej kwalifikacje: Aqua minerale: dlaczego ją pijemy?*, „Aura”, 2005, Nr 5, s. 4-7.
- [5] Macioszczyk A., Dobrzyński D.: *Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [6] Rak J.R., Pietrucha-Urbanik K., Boryczko K.: *Balneotechnika. Wody mineralne*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2013.
- [7] Rak J. R., Tchórzewska-Cieślak B., Pietrucha K.: *Balneotechnika. Walory uzdrowiskowe.*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2010.
- [8] Wojtaszek T., *Profilaktyczno-zdrowotne działanie wód mineralnych*. Journal of Elementology, 2006, Nr 11 (1), Str. 119-126.
- [9] www.bruker.poznan.pl [dostęp: 03.01.2015 r.]

TRACE ELEMENTS IN SELECTED MINERAL WATERS COMMERCIALY AVAILABLE

Summary

Bottled mineral waters are an important source of recommended daily amount for water. Due to the facility in assimilation elements in water by human organism, it is essential to choose consciously product with individual composition. Amount of the main elements in mineral water are always visible on the label, but there are also trace amounts of microelements. The purpose of this study was to investigate the trace elements in 22 mineral waters commercially available in Rzeszow. The paper presents the main issues of water influence on functioning of the human body and microelements influence on human health. The method which was applied in study is total reflection X-Ray Fluorescence TXRF. The results of the study were that there is 18 microelements in bottled water: Al, As, Ba, Br, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, I, Mn, Ni, P, Rb, Se, Sr, Ti, Zn. Zinc, strontium and iron occurred in all waters used in study. In the therapeutic water the content of 14 microelements were the highest. Lowly-mineralized, medium-mineralized and highly-mineralized waters do not contain microelements in an amount which would allow for the physiological and nutri-

tionaleffects on theorganism. Additionally it has been proved that there is a strong positive correlation between the concentration of bromine and germanium ($R^2 = 0,993$).

Keywords: microelements, mineral water, bottled water, germanium

DOI:10.7862/rb.2016.286

Przesłano do redakcji: 10.07.2016 r.

Przyjęto do druku: 20.12.2016 r.