

Journal of Elementology

**Kwartalnik Polskiego Towarzystwa Magnezologicznego
Quarterly Reports
Issued by the Polish Society for Magnesium Research**

**Tom/
Volume 11**

**Numer/
Number 3**

**Wrzesień/
September 2006**

Redakcja /Editorial Staff**Redaktor Naczelny/Editor in-Chief**

prof. dr hab. Teresa Wojnowska
Zastępca Redaktora Naczelnego/Deputy Editor in-Chief
prof. dr hab. Józef Koc

Komitet Naukowy/Scientific Board

prof. dr hab. Manfred Anke (Jena, Niemcy), prof. dr hab. Wiesław Bednarek (Lublin),
prof. dr hab. Maria H. Borawska (Białystok), prof. dr hab. Maria Brzezińska (Szczecin),
prof. dr hab. Jerzy Czapla (Olsztyn), prof. dr hab. Jan W. Dobrowolski (Kraków),
prof. dr hab. Alfreda Graczyk (Warszawa), prof. dr hab. Witold Grzebiś (Poznań),
prof. dr hab. Jan Karczewski (Białystok), prof. dr Sandor A. Kiss (Szeged, Węgry),
prof. dr hab. med. Tadeusz Koziół (Szczecin),
prof. dr hab. Andrzej Lewenstam (Turku, Finlandia - Kraków),
dr hab. Magdalena Maj-Żurawska (Warszawa);
André Mazur DVN, PhD (St. Genés Champanelle, Francja),
prof. dr hab. Stanisław Mercik (Warszawa), prof. dr hab. Edward Niedźwiecki (Szczecin),
prof. dr hab. med. Kazimierz Pasternak (Lublin), prof. dr hab. Mikołaj Protasowicki (Szczecin),
prof. dr hab. Franciszek Przła (Olsztyn), prof. dr hab. med. Andrzej Rajewski (Poznań),
prof. dr hab. Zbigniew Rudkowski (Wrocław), dr rer. nat. Mathias Seifert (Dortmund, Niemcy),
prof. dr hab. Maria Soral-Śmietana (Olsztyn), prof. dr hab. med. Lech Walasek (Bydgoszcz),
prof. dr hab. Zofia Zachwieja (Kraków)

Redaktorzy/Co-Editors

prof. dr hab. med. Stefan Bołoczek, prof. dr hab. Józef Szarek,
dr hab. Stanisław Sienkiewicz

Sekretarze Redakcji/Secretary

dr Katarzyna Glińska-Lewczuk
dr Jadwiga Wierzbowska

Adres Redakcji/Editorial Office

dr Katarzyna Glińska-Lewczuk
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
pl. Łódzki 2, 10-756 Olsztyn, tel. +48 89 5234349
e-mail: kaga@uwm.edu.pl, e-mail: jawierz@uwm.edu.pl
<http://www.uwm.edu.pl/jelementol>

Autor strony internetowej: dr inż. Sławomir Krzebietke

**Wydawnictwo dofinansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji
oraz wspierane przez Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie****Warunki prenumeraty czasopisma:**

dla indywidualnych członków PTMag - 40.00 PLN + 0% VAT
dla osób fizycznych - 50.00 + 0% VAT
dla bibliotek i instytucji - 150.00 PLN + 0% VAT + 10.00 PLN za przesyłkę

Wpłaty prosimy kierować na konto UWM w Olsztynie: PKO SA I O/Olsztyn
32124015901111000014525618, z dopiskiem 504-2202-1201

SPIS TREŚCI

Prace oryginalne

M. DŁUGASZEK, M. SZOPA, ALFREDA GRACZYK – Zawartość metali ciężkich w polskich wodach mineralnych i źródłanych	243
W. DOLIŃSKI, T. IRZYNIEC, F. RYSZKA – Wpływ leczenia tlenkiem magnezu na ciśnienie tętnicze, stężenie magnezu i cholesterolu u policjantów z nadciśnieniem tętniczym	249
M. DROBNIK, T. LATOUR – Fizjologiczne znaczenie składników mineralnych dostarczanych z wodą naturalną na podstawie badań farmakodynamicznych niektórych wód leczniczych	259
B. FIGURA, J. PLUTA – Wpływ obecności azotanów(III) i (V) w wodzie wodociągowej na poziom zanieczyszczeń naparów ziółowych	271
B. FIGURA, J. PLUTA – Ocena czystości pediatrycznych preparatów pochodzenia roślinnego i jej znaczenie dla bezpieczeństwa farmakoterapii. Cz. I. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi wybranych pediatrycznych preparatów roślinnych	283
B. FIGURA, J. PLUTA – Ocena czystości pediatrycznych preparatów pochodzenia roślinnego i jej znaczenie dla bezpieczeństwa farmakoterapii. Cz. II. Zanieczyszczenie pestycydami chlorowcopochodnymi pediatrycznych preparatów roślinnych	295
CZ. JASIEWICZ, A. BARAN – Charakterystyka osadów dennych dwóch zbiorników małej retencji wodnej	307
W. MARCOIN – Wpływ wybranych nośników hydrofilowych na proces wchłaniania jonów Mg^{2+} in vitro ze stałych rozprożeń zawierających związki magnezowe	319
J. MELER, J. PLUTA – Wpływ substancji pomocniczych na zawartość tlenu w wodnych roztworach leku	327
L. RAJCHEL – Możliwości wykorzystania szczaw karpaccich w profilaktyce zdrowotnej	337
W. RECZYŃSKI, W. M. KWIATEK, B. KUBICA, J. GOŁAŚ, M. JAKUBOWSKA, E. NIEWIARA, E. DUTKIEWICZ, M. STOBIEŃSKI, M. SKIBA – Rozkład wybranych metali w osadach dennych Zbiornika Dobczyckiego	347
B. WIŚNIEWSKA-KIELIAN, M. NIEMIEC – Dynamika zawartości kationów alkalicznych w wodach rzeki Dunajec w sezonie wegetacyjnym	357

Prace przeglądowe

CZ. JASIEWICZ, A. BARAN – Rolnicze źródła zanieczyszczenia wód – biogeny	367
J. MELER, G. MELER – Fluoryzacja wody pitnej – wady i zalety	379
E. POLESZAK, G. NOWAK – Magnez w patofizjologii i terapii zaburzeń afektywnych	389

Z życia PTMag

T. WOJTASZEK – Woda mineralna jako czynnik ekologicznej profilaktyki zdrowotnej	399
Konferencja naukowa Woda dla zdrowia	407

CONTENTS

Original papers

M. DŁUGASZEK, M. SZOPA, ALFREDA GRACZYK – <i>Content of heavy metals in Polish mineral and spring waters</i>	243
W. DOLIŃSKI, T. IRZYNIEC, F. RYSZKA – <i>Effect of the treatment with magnesium oxide on blood pressure, magnesium and cholesterol level in hypertensive policemen</i>	249
M. DROBNIK, T. LATOUR – <i>Physiological importance of mineral components in natural mineral water according pharmacodynamic investigation of some therapeutic mineral waters</i>	259
B. FIGURA, J. PLUTA – <i>The effect of III and V nitrates level in tap water on contamination of herbal infusions</i>	271
B. FIGURA, J. PLUTA – <i>Evaluation of purity of certain paediatric preparations of. Part 1. Heavy metals contamination of certain paediatric preparations of plant origin</i>	283
B. FIGURA, J. PLUTA – <i>Evaluation of purity of certain paediatric preparations of plant origin and its significance for the safety of pharmacotherapy. Part 2. Contamination with organochlorine pesticides of paediatric preparations of plant origin</i>	295
Cz. JASIEWICZ, A. BARAN – <i>Characterization of bottom sediments of two small water retention reservoirs</i>	307
W. MARCOIN – <i>Influence of hydrophilic carriers on the process of Mg^{2+} ion in vitro absorption from solid dispersion containing magnesium salts</i>	319
J. MELER, J. PLUTA – <i>Effect of adjuvant substances on the amount of oxygen in aqueous solutions of a pharmaceutical</i>	327
L. RAJCHEL – <i>Possible use of Carpathian carbonated waters in preventive health treatment</i>	337
W. RECZYŃSKI, W. M. KWIATEK, B. KUBICA, J. GOŁAŚ, M. JAKUBOWSKA, E. NIEWIARA, E. DUTKIEWICZ, M. STOBŃSKI, M. SKIBA – <i>Distribution of heavy metals in sediments of Dobczyce Reservoir</i>	347
B. WIŚNIEWSKA-KIELIAN, M. NIEMIEC – <i>Dynamics of alkaline cations content in Dunajec river waters during the vegetation season</i>	357

Review paper

Cz. JASIEWICZ, A. BARAN – <i>Agricultural sources of water pollution – nutrients</i>	367
J. MELER, G. MELER – <i>Fluoridation of drinking water – advantages and disadvantages</i>	379
E. POLESZAK, G. NOWAK – <i>Magnesium in pathophysiology and therapy of affective disorders</i>	389

Maria Długaszek, Mirosława Szopa, Alfreda Graczyk

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W POLSKICH WODACH MINERALNYCH I ŹRÓDLANYCH

Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna

WSTĘP

Woda jest jednym z głównych składników organizmów żywych oraz jednym z głównych składników pożywienia.

Ludzie o przeciętnej wadze 60-75 kg spożywają średnio ok. 2 litrów wody na dobę, a w warunkach podwyższonej temperatury co najmniej dwa razy więcej. W ostatnim 15-leciu w Polsce rozwinął się „przemysł” wód źródłanych i mineralnych, a ich dostępność na rynku pokrywa zapotrzebowanie polskiego społeczeństwa. Spożywanie dużej ilości wody zawierającej biopierwiastki jest bardzo korzystne dla organizmu ludzkiego.

Woda może być jednym z głównych składników pożywienia zaopatrujących nas w podstawowe biopierwiastki (*Trace element...* 1996).

Wszystkie wody znajdujące się na polskim rynku mają podaną na swoich etykietach zawartość podstawowych biopierwiastków, przede wszystkim wapnia, magnezu, sodu, potasu oraz anionów, takich jak wodorowęglany, chlorki, bromki, jodki oraz siarczany. Rola tych czterech biopierwiastków (Ca, Mg, Na i K) jest dość dobrze znana i opisana dokładnie w wielu poważnych monografiach (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999, DURLACH, BARA 2000) i artykułach naukowych (RABBANI et al. 2006, MOUSAIN-BOSE et al. 2006).

Ze względu na duże spożycie w społeczeństwie polskim wód mineralnych i źródłanych, ważną sprawą jest oznaczanie w nich pierwiastków śladowych, takich jak: żelazo, miedź, cynk, mangan, nikiel, oraz pierwiastków toksycznych, takich jak: glin, kadm, ołów, których, firmy produkujące wody pitne nie wykazują na etykietach. Dopuszczalna zawartość tych pierwiastków w wodach pitnych jest określana przez polskie Ministerstwo Zdrowia. Poznanie ich stężeń w najpopularniejszych wodach źródłanych i mineralnych będących na rynku polskim wydawało się autorom o tyle ważne, że niektóre z nich (Al, Pb, Ni) – ze względu na trwałość kompleksów, jakie tworzą ze związkami biologicznie czynnymi w komórce – mogą wykazywać efekt kumulacji (*Trace element...* 1996).

Celem pracy było oznaczenie zawartości metali ciężkich w najbardziej popularnych wodach źródłanych i mineralnych dostępnych na rynku polskim.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiot badań stanowiły wybrane wody mineralne i źródlane dostępne na polskim rynku. Do wód mineralnych należały: Muszynianka, Nałęczowianka, Kinga Pienińska, Piwniczanka, natomiast do wód źródłanych: Żywiec Zdrój, Amita, Kropla Beskidu, Nestle Aquarel, Kazimierz.

Zawartość metali ciężkich oznaczono metodą spektrometrii absorpcji atomowej (AAS) z zastosowaniem techniki bezpłomieniowej, z atomizacją w piecu grafitowym (ETAAS).

W oznaczeniach użyto takich odczynników, jak:

- roztwory podstawowe metali ciężkich: Cd, Pb, Al, Ni, Fe, Cr, Mn, (Fluka);
- kwas HNO_3 (Merck), 65% – Suprapur;
- woda dejonizowana, (COBRABIDAQUA), 18 MW/cm;
- modyfikatory:
 - 5% NH_4NO_3 (Aldrich) – modyfikator matrycy (Cd);
 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Merck) – Suprapur – modyfikator stabilizujący (Pb).

W badaniach zastosowano następującą aparaturę:

- spektrometr absorpcji atomowej AVANTA Σ (GBC) wyposażony w piec grafityowy GF3000 z deuterową ultrapulsacyjną korekcją tła;
- autosampler PAL 3000;
- dejonizator (COBRABIDAQUA);
- waga analityczna SBC 22 (S. Witko-Scaltec);
- pH-metr CP-501 (Elmetron).

Próbki badanych wód zakwaszono HNO_3 (65%). W tak przygotowanych próbkach oznaczono stężenie wybranych metali ciężkich: Cd, Pb, Al, Ni, Fe, Cr i Mn. Oznaczeń dokonano opierając się na metodzie spektrometrii absorpcji atomowej (AAS), z zastosowaniem techniki bezpłomieniowej, z atomi-

zają w piecu grafitowym (ETAAS). Analizy wykonano w atmosferze argonu, w rurkach grafitowych z warstwą pyrolityczną, z wykorzystaniem lampy deuterowej w celu korekcji tła. Podstawowe informacje dotyczące programu temperaturowego oraz wykorzystanych długości fal dla poszczególnych oznaczanych pierwiastków zawiera tabela 1.

Tabela 1
Table 1

Warunki instrumentalne oznaczania wybranych metali ciężkich
Instrumental conditions of chosen heavy metals determination

Pierwiastek	Długość fali (nm)	Temperatura pirolizy (°C)	Temperatura atomizacji (°C)
Cd	228.8	600	1800
Pb	283.3	900	2000
Al	309.3	1400	2400
Ni	232.0	900	2400
Fe	372.0	800	2300
Cr	357.9	1000	2500
Mn	279.5	700	2400

Otrzymane wyniki zawartości poszczególnych pierwiastków weryfikowano, stosując technikę dodatku wzorca.

W każdej z próbek wód oznaczono także wartość pH.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 2 przedstawiono analityczną charakterystykę zastosowanych procedur ilościowego oznaczania wybranych pierwiastków.

W tabeli 3 przedstawiono oznaczone wartości pH badanych wód mineralnych i źródłanych, natomiast w tabeli 4 zawartość metali ciężkich w tych wodach.

Badane wody mineralne i źródlane zawierały najmniej Cd (0,01–0,13 µg/L), a najwięcej Fe i Al (5,97–15,60 µg/L). Wykazano porównywalne ilości Cr i Ni (ok. 1 µg/L). Nieco większe ilości badanych pierwiastków oznaczono w wodach mineralnych niż źródłanych.

Z analizy danych zawartych w tabeli 4 wynika, że we wszystkich badanych wodach nie zostały przekroczone wartości metali toksycznych dopuszczone w Zarządzeniu Ministra Zdrowia z dn. 04.09.2000 r.

Tabela 2

Table 2

Analityczna charakterystyka zastosowanych procedur ilościowego oznaczania pierwiastków
Analytical characterization of used quantitative procedures

Pierwiastek	Zakres krzywej kalibracyjnej (ng · ml ⁻¹)	Masa charakterystyczna (pg)	Granica wykrywalności (ng · ml ⁻¹)	Precyzja (%)	Odzysk (%)
Cd	0.15 - 1.5	0.4	0.06	6.7	107.5
Pb	1.5 - 15.0	7.3	0.81	6.9	103.4
Al	3.0 - 15.0	5.5	0.40	2.1	106.9
Ni	1.5 - 15.0	2.7	0.66	7.8	105.5
Fe	5.0 - 50.0	4.0	3.13	8.3	96.6
Cr	0.5 - 5.0	1.44	0.51	3.2	101.0
Mn	0.5 - 2.5	0.32	0.17	1.4	102.3

Tabela 3

Table 3

Wartości pH badanych wód
pH value of analysed waters

Wody mineralne	pH
Muszynianka	6.04
Nałęczowianka	7.44
Kinga Pienińska	6.02
Piwniczanka	6.85
Wody źródlane	pH
Żywiec Zdrój	6.37
Amita	5.60
Kropla Beskidu	8.04
Nestle Aquarel	6.28
Kazimierz	5.78

Uzyskano najniższe stężenia kadmu, a największe ołowiu, w stosunku do wartości dopuszczalnej na terenie Polski. Wody wysokozmineralizowane zawierają również więcej metali toksycznych. Jednak biorąc pod uwagę fakt, że stężenia zawartych w nich biopierwiastków (Ca, Mg, Na, K) są od kilkuset do kilku tysięcy razy wyższe niż występujących obok metali toksycznych, przyswajalność tych ostatnich jest ograniczona ze względu na konkurencyjność w przyswajaniu w przewodzie pokarmowym.

Tabela 4
Table 4

Stężenie metali ciężkich w badanych wodach ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Concentration of heavy metals in analysed waters ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Woda	Cd	Pb	Al	Ni
Muszynianka	0.13 ± 0.01	7.25 ± 0.50	7.73 ± 3.03	2.88 ± 0.62
Nałęczowianka	0.03 ± 0.01	4.90 ± 1.13	6.48 ± 0.10	1.20 ± 0.94
Kinga Pienińska	0.03 ± 0.01	2.15 ± 0.35	13.34 ± 0.93	1.05 ± 0.25
Piwniczanka	0.80 ± 0.04	11.5 ± 1.21	13.40 ± 1.03	3.20 ± 0.97
Żywiec Zdrój	0.09 ± 0.01	5.10 ± 1.27	15.60 ± 0.37	1.65 ± 0.17
Amita	0.02 ± 0.01	2.20 ± 0.57	5.97 ± 0.91	1.50 ± 0.22
Kropla Beskidu	0.02 ± 0.01	3.40 ± 0.57	7.32 ± 1.60	0.71 ± 0.30
Nestle Aquarel	0.01 ± 0.01	2.30 ± 0.85	8.22 ± 5.54	0.74 ± 0.32
Kazimierz	0.08 ± 0.01	3.85 ± 0.92	10.25 ± 2.64	1.25 ± 0.21
Dopuszczalna zawartość *	3.00	10.00	200.00	20.00

Woda	Fe	Cr	Mn
Muszynianka	13.88 ± 2.33	1.75 ± 0.40	128.60 ± 12.60
Nałęczowianka	10.26 ± 1.93	1.12 ± 0.15	3.30 ± 0.59
Kinga Pienińska	9.81 ± 1.07	0.79 ± 0.02	1.42 ± 0.02
Piwniczanka	9.57 ± 1.15	2.80 ± 0.57	7.00 ± 0.64
Żywiec Zdrój	13.89 ± 0.79	0.28 ± 0.03	4.93 ± 0.40
Amita	11.09 ± 5.38	0.44 ± 0.02	22.67 ± 0.24
Kropla Beskidu	6.39 ± 1.62	0.51 ± 0.06	2.36 ± 0.07
Nestle Aquarel	12.26 ± 2.70	2.59 ± 0.44	1.81 ± 0.01
Kazimierz	9.47 ± 3.26	1.52 ± 0.24	1.38 ± 0.04
Dopuszczalna zawartość *	200.00	50.00	50.00

* Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 04.09.2000 r.

WNIOSKI

1. Zawartość metali ciężkich w badanych wodach zarówno mineralnych, jak i źródłanych nie przekracza wartości obowiązujących norm, oprócz zawartości Mn w Muszyniance.

2. W badanych wodach oznaczono największe ilości Fe, Al i Mn, ale w stosunku do wartości dopuszczalnych we wszystkich badanych wodach najwyższe procentowe stężenie wykazuje ołów, a najniższe kadm.

PIŚMIENNICTWO

- DURLACH J., BARA M. 2000. *Le magnesium en biologie et en medicine.*
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych.*
- MOUSAIN-BOSE M., ROCHE M., POLGE A., PRADAL-PRAT D., RAPIN J., BALI J. 2006. *Improvement of neurobehavioral disorders in children supplemented with magnesium-vitamin B₆.* Magnes. Res., 19 (1): 46-62.
- RABBANI M., SADEGHI H., GUDARSI S. 2006. *Protective effects of calcium-magnesium soft gels in morphine tolerant and dependent mice.* Magnes. Res., 19 (1): 28-34.
- Trace Elements in Health and Disease.* 1984. Scandia Int. Symp. Stockholm.
- Trace elements in human nutrition and health.* 1996. World Health Organization, Geneva.

Maria Długaszek, Mirosława Szopa, Alfreda Graczyk

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W POLSKICH WODACH MINERALNYCH I ŹRÓDLANYCH

Słowa kluczowe: wody źródlane i mineralne, metale ciężkie, metoda AAS.

Abstrakt

Celem badań było oznaczenie metali ciężkich w najpopularniejszych wodach źródłanych i mineralnych dostępnych na rynku polskim.

Oznaczano zawartość Cd, Pb, Al, Ni, Fe, Cr i Mn, stosując metodę spektrometrii absorpcji atomowej (AAS).

Wykazano, że oprócz jednego przypadku (tab. 4), we wszystkich badanych wodach nie zostały przekroczone wartości metali ciężkich, określone jako dopuszczalne przez Ministerstwo Zdrowia w Zarządzeniu z dn. 04.09.2000 r.

CONTENT OF HEAVY METALS IN POLISH MINERAL AND SPRING WATERS

Key words: Spring and mineral waters, heavy metals, AAS method.

Abstract

The aim of this study was to assay the contents of heavy metals in the most popular Polish spring and mineral waters available on markets.

For determination of the contents of Cd, Pb, Al, Ni, Fe, Cr and Mn atomic absorption spectrometry (AAS) method was used.

It results from the research that the concentrations of heavy metals in all tested waters (with one exception – Table 4) did not exceed the acceptable level as defined by the Ministry of Health ordinance dated Oct. 4, 2000.

Wacław Doliński¹, Tomasz Irzyniec^{1,2} Florian Ryszka³

WPŁYW LECZENIA TLENKIEM MAGNEZU NA CIŚNIENIE TĘTNICZE, STĘŻENIE MAGNEZU I CHOLESTEROLU U POLICJANTÓW Z NADCIŚNIENIEM TĘTNICZYM

¹Oddział Nefrologii ze Stacją Dializ Szpitala Ministerstwa Spraw
Wewnętrznych i Administracji w Katowicach

²Zakład Promocji Zdrowia, Śląska Akademia Medyczna w Katowicach

³Farmaceutyczny Zakład Naukowo-Produkcyjny „Biochefa”, Sosnowiec

WSTĘP

W rankingu najbardziej stresogennych zawodów w Polsce policjant znajduje się na jednej z czołowych pozycji (ONISZCZENKO 1993). Ta grupa zawodowa jest narażona na stres spowodowany m.in. poczuciem zagrożenia. Wyniki naszych nie opublikowanych dotychczas obserwacji sugerują, iż częstość występowania nadciśnienia tętniczego w tej grupie zawodowej daje się powiązać ze stażem pracy (DOLIŃSKI i in. nie opubl.). Konsekwencją działania czynników stresogennych jest palenie papierosów i nierzadko spożywanie alkoholu. Ten ostatni jest powszechnie uznanym czynnikiem doprowadzającym zarówno do nadciśnienia tętniczego, jak i do zmniejszenia zawartości magnezu w ustroju (ANDERSON 1980, DURLACH 1980). Niezależnie od tego nadciśnienie tętnicze samo w sobie związane jest również z obniżeniem zawartości magnezu w tkankach i surowicy (TOUYZ 2003). Dodatkowo niedobór magnezu

dr hab. n. med. Tomasz Irzyniec, Śląska Akademia Medyczna, Zakład Promocji Zdrowia,
ul. Głowackiego 10, 40-052 Katowice, tel: (032) 782-72-21, fax: (032) 251-10-05,
e-mail: promzdrow@slam.katowice.pl

prowadzi do nasilenia zachowań defensywnych, depresyjnych i lękowych, oraz wzrostu zachowań agresywnych w odpowiedzi na bodźce stresowe (MUREK 2002). Rola magnezu zarówno w profilaktyce, jak i w leczeniu chorób układu krążenia dzisiaj nie podlega już dyskusji (ALTURA 1985). Badań naukowych dotyczących stanu zdrowia pracowników pionu spraw wewnętrznych jest niewiele. Zasadniczą przyczyną takiego stanu jest fakt, że większość informacji o tej grupie pracowników była poufna. Z drugiej strony zatrudnianie pracowników mundurowych podlega specjalnym wymogom, a przyjęcie do pracy jest uwarunkowane dobrym stanem zdrowia kandydata.

Wymienione przesłanki stały się podstawą do podjęcia badań, których celem było: 1) określenie częstości występowania nadciśnienia tętniczego wśród policjantów oraz, mając na uwadze potencjalny niedobór magnezu w organizmie osób tej grupy zawodowej, 2) odpowiedź na pytanie: czy podawanie związków magnezu chorym na nadciśnienie tętnicze może być pomocne w leczeniu tej choroby?

MATERIAŁ I METODY

W latach 1995–2000, zgodnie z wytycznymi dyrektora Centralnego Zarządu Służby Zdrowia Ministerstwa Spraw Wewnętrznych i Administracji (MSWiA), przyjmując zasady Dobrej Praktyki Klinicznej, wykonano badania kontrolne u 203 pracowników Rejonowej Komendy Policji w Dąbrowie Górniczej. Nadciśnienie tętnicze rozpoznawano, stwierdzając wartości ciśnienia tętniczego, jako średnią z dwóch pomiarów, większe lub równe 140/90 mm Hg, mierzone po 10 min odpoczynku aparatem rtęciowym na lewym przedramieniu, lub na podstawie udokumentowanego, włączonego wcześniej leczenia hipotensyjnego. U chorych z nadciśnieniem tętniczym, którzy wcześniej nie stosowali terapii hipotensyjnej, rozpoczęto leczenie inhibitorem enzymu konwertującego (perindopril w dawce 4 mg na dobę). Po kolejnej wizycie kontrolnej, chorych, u których nie uzyskano zadowalających wyników leczenia nadciśnienia tętniczego pojedynczym lekiem, puczono co do sposobu kontynuowania terapii i włączono dodatkowo leczenie tlenkiem magnezu (Oximag zawierający w jednej tabletce 110 mg tlenku magnezu, co odpowiada 66 mg magnezu metalicznego) 2x1 tabletkę dziennie. Do badania kontrolnego po 30 dniach od rozpoczęcia takiego leczenia zgłosiło się 32 chorych (wiek $40,20 \pm 4,3$ lat). Oznaczane przed leczeniem parametry to: średnie ciśnienie tętnicze (MAP), wskaźnik masy ciała (BMI), stężenie magnezu (Mg), cholesterolu, wapnia całkowitego (Ca), sodu (Na), potasu (K) a po 30-dniowym leczeniu trzy pierwsze z nich. Średnie ciśnienie tętnicze określono jako sumę wartości ciśnienia rozkurczowego i 1/3 różnicy między ciśnieniem skurczowym i rozkurczowym. Krew do badań pobierano na czczo z żyły łokciowej, między 7⁰⁰ a 8⁰⁰ rano, do odpowiednio

przygotowanych próbek szklanych. Zaplanowane oznaczenia wykonano metodami rutynowymi w Laboratorium Samodzielnego Publicznego Szpitala Klinicznego Śląskiej Akademii Medycznej w Katowicach im. Andrzeja Mielęckiego. Wszystkie wykonane badania były prowadzone zgodnie z zasadami prawidłowego prowadzenia badań klinicznych (1998). Wspomnianą grupę 32 badanych podzielono w zależności od stężenia Mg na grupę: niskomagnezową (NM) – $n=16$ ($Mg < 1,000 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i wysokomagnezową (WM) $n=16$ ($Mg \geq 1,000 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Zebrany materiał badawczy opracowano statystycznie z wykorzystaniem programu Statistica 6.0 PL for Windows XP. Wyniki przedstawiono jako wartość średnią $\pm$ odchylenie standardowe. Dla porównania znamienności statystycznych różnicy średnich stosowano test t Studenta dla zmiennych połączonych lub test U Mann-Whitneya.

WYNIKI

Spośród 203 policjantów, u których wykonywano badania okresowe, nadciśnienie tętnicze stwierdzono u 65 badanych (32%). W grupie 32 policjantów z nadciśnieniem tętniczym – średnia wieku $40,21 \pm 4,3$ lata – po wcześniejszym, przynajmniej 3-tygodniowym, stosowaniu perindoprilu, u których wynik tego leczenia określono jako niezadowalający, wyniki kształtowały się następująco: średnie ciśnienie tętnicze (MAP) $124,3 \pm 5,5 \text{ mm Hg}$, wskaźnik masy ciała (BMI) – $28,70 \pm 6,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$, stężenie magnezu (Mg) $1,110 \pm 0,11 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, cholesterolu $6,800 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, wapnia całkowitego (Ca) $2,440 \pm 0,13 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, sodu (Na) $137,1 \pm 2,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, potasu (K) $4,270 \pm 0,13 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wyszczególnione grupy, tj. NM i WM, nie różniły się między sobą wiekiem – $41,10 \pm 5,8$ vs $39,3 \pm 6,2$ lat, MAP – $124,8 \pm 8$ vs $123,6 \pm 7,4 \text{ mm Hg}$, BMI – $28,20 \pm 8,2$ vs $28,80 \pm 8,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ i stężeniem sodu – $137,5 \pm 2,8$ vs $136,6 \pm 3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stwierdzono natomiast znamienne statystycznie różnice w stężeniu: magnezu odpowiednio $0,790 \pm 0,1$ vs $1,430 \pm 0,22 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (co było efektem przyjętego podziału), cholesterolu $7,500 \pm 0,4$ vs $6,000 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p < 0,001$), wapnia całkowitego $2,340 \pm 0,12$ vs $2,540 \pm 0,16 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p < 0,001$) i potasu $4,380 \pm 0,32$ vs $4,160 \pm 0,32 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p = 0,036$). Wyniki analizowanych parametrów przed i po leczeniu dwuskładnikowym (perindopril + Oximag) przedstawiono w tabeli 1. Jak widać, po 30-dniowym leczeniu inhibitorem enzymu konwertującego w połączeniu z tlenkiem magnezu w obu grupach uzyskano znamienne obniżenie wartości ciśnienia tętniczego. Towarzyszyło temu obniżenie stężenia cholesterolu, znamienne statystycznie jedynie w grupie niskomagnezowej. W odróżnieniu od grupy niskomagnezowej, gdzie suplementacja magnezem przyniosła oczekiwany efekt w postaci znamienego wzrostu stężenia magnezu o 21,50% ($p < 0,05$), w grupie wysokomagnezowej wystąpiło znamienne obniżenie stężenia tego pierwiastka w surowicy o 16,10% ($p < 0,05$).

Tabela 1

Table 1

Stężenie magnezu (Mg) w surowicy, średnie ciśnienie tętnicze krwi (MAP) i stężenie cholesterolu przed i po 30-dniowym połączonym leczeniu perindoprilem i tlenkiem magnezu u 32 policjantów chorych na nadciśnienie tętnicze

Magnesium serum concentration (Mg), mean arterial pressure (MAP) and cholesterol level, before and after 30 days of treatment with Perindopril and magnesium oxide in 32 hypertensive policemen

	Mg (mmol·dm ⁻³)			MAP (mm Hg)			Cholesterol (μmol·dm ⁻³)		
	przed	po	przyrost	przed	po	przyrost	przed	po	przyrost
NM n=16	0.790 ±0.1	0.960 ±0.1	+21.5%*	124.8 ±8.0	115.4 ±5.0	-7.5%*	7.500 ±0.4	7.000 ±0.3	-6.7%*
WM n=16	1.430# ±0.22	1.160! ±0.2	-16.1%*	123.6 ±7.4	115.3 ±4.6	-6.7%*	6.000# ±0.4	5.700! ±0.3	-5%

NM chorzy z niskim (< 1,0 mmol·dm⁻³), WM chorzy z prawidłowym (≥ 1,0 mmol·dm⁻³) stężeniem magnezu w surowicy; wartości średnie ± odchylenie standardowe

* $p < 0,05$ w stosunku do wartości sprzed leczenia

$p < 0,001$, ! $p < 0,05$ w stosunku do wartości w grupie NM

NM patients with low (< 1.0 mmol·dm⁻³), WM patients with normal (≥ 1.0 mmol·dm⁻³) magnesium serum concentration; mean ± standard deviation

* $p < 0.05$ as compared to value before treatment

$p < 0.001$, ! $p < 0.05$ as compared to value in NM group

OMÓWIENIE

Zgodnie z „wytycznymi dyrektora Centralnego Zarządu Służby Zdrowia MSWiA” z dnia 3.06.1993 r. w sprawie zasad i trybu przeprowadzania badań profilaktycznych w resorcie spraw wewnętrznych, badaniom profilaktycznym ze względu na duże obciążenie psychiczne i wysokie wymagania zdrowotne podlegają wszyscy funkcjonariusze i pracownicy cywilni. Badania te są przeprowadzane raz do roku. Zgodnie z rozdz. II „Wytycznych” obowiązkiem lekarza zakładowego, oprócz badań profilaktycznych, jest rozpoznanie czynników szkodliwych występujących w środowisku pracy. Do szkodliwych czynników należą, przede wszystkim, stresy ze wszystkimi ich następstwami. Najczęstszym sposobem tłumienia stresu jest spożywanie alkoholu. Rzutuje to m.in. na mechanizmy sprzyjające rozwojowi procesu miażdżycowego, pogłębia niedobór magnezu w ustroju, prowadzi do takich zmian w układzie krążenia, które prowadzą do wzrostu ciśnienia tętniczego, i w efekcie rozwoju choroby nadciśnieniowej.

Materiały zebrane w ramach badań okresowych pracowników policji wykazały, że spośród 203 osób posiadających w miarę pełne wyniki badań 32% ma nadciśnienie tętnicze. Ponieważ nie dysponujemy pełnymi danymi dotyczącymi epidemiologii nadciśnienia tętniczego u pracowników resortu spraw wewnętrznych, można tylko odnieść uzyskane wyniki do badań epidemiologicznych populacji ogólnej. Wyniki te wskazują, że ponad 20% dorosłej

populacji krajów cierpi na nadciśnienie tętnicze (JANUSZEWICZ 2005). Należy jednak pamiętać, że często kryteria rozpoznawania nadciśnienia tętniczego nie były precyzyjne, ponadto ulegały zmianom w ostatnich latach. Biorąc pod uwagę, iż do resortu trafiają zdrowi pracownicy, prawie 1/3 chorych na nadciśnienie tętnicze musi budzić niepokój.

To, że pojedynczym lekiem nie zawsze uzyskuje się oczekiwany skutek w postaci normalizacji ciśnienia tętniczego, szczególnie u osób z nadwagą lub otyłych, może się zdarzyć. W ocenianej 32-osobowej grupie policjantów, u których nie uzyskano oczekiwanego obniżenia ciśnienia tętniczego, BMI wynosił $28,70 \pm 6,1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$. Interesujące jest natomiast spostrzeżenie, że spośród 32 badanych, u połowy stwierdzono obniżone stężenie magnezu, średnio $0,790 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, co było kryterium podziału. Ciekawe jest, że w grupie tej również wykazano obniżone (minimalnie, ale znamienne statystycznie) stężenie wapnia i podwyższone stężenie potasu. Różnice te są uzasadnione, gdyż obniżenie stężenia magnezu współwystępuje z niedoborem wapnia oraz ze wzrostem stężenia potasu (MC CARON 1985, SANDERS i in. 1999, KOKOT i in. 2005). Przyczyn mogących wyjaśnić zauważone różnice może być więcej, np.: spożywanie kawy, alkoholu, palenie papierosów, różnice w sposobie odżywiania i in. Stwierdzono np., że długotrwałe spożywanie etanolu (ponad 100 g dziennie) powoduje wielokierunkowe zaburzenia, w tym m.in. obniżenie stężenia magnezu i wapnia (ANDERSON 1980, DURLACH 1980). Chociaż nie badano pracowników pod względem ww. czynników prowadzących do hipomagnezмии, to ogólnie wiadomo, że spożywanie alkoholu jest przyjętym sposobem przeciwdziałania skutkom stresów. Podobnie zresztą jak palenie tytoniu. Dlatego też możliwe jest, że ogólnoustrojowemu niedoborowi magnezu towarzyszą obserwowane przez nas pozostałe zaburzenia elektrolitowe.

Spożywanie alkoholu powoduje jednocześnie zwiększenie stężenia cholesterolu w surowicy (DURLACH 1980, GUEUX i in. 1984). Jak widać, pomimo niewystępowania różnic w wartościach ciśnienia tętniczego w grupach NM i WM, stwierdza się znamienne statystycznie różnice w stężeniu cholesterolu. W grupie z obniżonym stężeniem magnezu stwierdza się znamienne wyższe stężenie tego związku niż w grupie o wysokim stężeniu Mg. Takiego wyniku zresztą można było oczekiwać, zgodnie z danymi piśmiennictwa (SZNAJDERMAN 1985).

Wyniki po łącznym leczeniu lekiem przeciwnadciśnieniowym i tlenkiem magnezu przedstawia tab. 1. Wyniki wskazują, że już w ciągu 30 dni uzyskano obniżenie średniego ciśnienia tętniczego w obu obserwowanych grupach. Można się tylko zastanowić, czy uzyskany efekt hipotensyjny w postaci obniżenia ciśnienia tętniczego o ok. 7% był skutkiem jedynie dodatkowego podania magnezu? Zwracamy uwagę, że po pierwsze chorych pouczono, co do konieczności stosowania leków w ocenianym okresie. Być może chorzy ci po prostu nie stosowali się wcześniej do zaleceń lekarza? Po drugie, wiedza, iż ciśnienie będzie kontrolowane po 30 dniach być może przyczyniła się do większej skuteczności leczenia? Po trzecie, być może, że faktycznie stoso-

wany magnez przyczynił się do większej skuteczności leczenia hipotensyjnego. Jest przecież lekiem, jak to już wcześniej wspomniano, którego skuteczność w leczeniu chorób układu krążenia nie podlega dyskusji. Stwierdzono, po leczeniu, wzrost stężenia magnezu w surowicy krwi o 21,50% w podgrupie z niskim stężeniem, czyli stężenie magnezu się znormalizowało. W podgrupie z podwyższonym stężeniem magnezu nastąpiło obniżenie o 16,10%, a więc również się znormalizowało. Zjawisko to opisywano wcześniej zarówno u zwierząt doświadczalnych, jak i u ludzi (OBRZUT 1968, KAPOLKA i in. 1990). Można je częściowo wytłumaczyć tym, iż u osób z ogólnoustrojowym niedoborem magnezu, nie zawsze obserwuje się hipomagnezemię. W obu przypadkach wystąpiło też obniżenie stężenia cholesterolu, chociaż znamienne jedynie w grupie NM. Jest to oczywiście korzystny efekt dla zdrowia. W piśmiennictwie nie znaleziono danych dotyczących wpływu magnezu na stężenie cholesterolu. Jedyne doniesienia odnoszą się do korelacji dodatniej między stężeniem magnezu a HDL-cholesterolem w surowicy chorych na cukrzycę (BACHEM 1980) oraz do tego, że suplementacja magnezem w jego niedoborze u chorych na cukrzycę może zmniejszyć naczyniowe powikłania cukrzycy (CHETAN i in. 2002). Znana jest natomiast zależność między wpływem leków hipotensyjnych o działaniu moczopędnym a zmniejszeniem stężenia elektrolitów w osoczu, w tym jonu magnezowego, oraz podwyższeniem stężenia cholesterolu, fosfolipidów i trójglicerydów (JANUSZEWICZ 2005). Uzasadnia to celowość stosowania preparatów magnezowych równocześnie z potasem w leczeniu nadciśnienia tętniczego diuretykami. Wyniki naszych badań sugerują, że można stosować preparaty magnezu jako leczenie pomocnicze u chorych na nadciśnienie tętnicze zarówno z hipomagnezemią, jak i z prawidłowym stężeniem magnezu. Nie wypowiadamy się, co do możliwości leczenia preparatami magnezu w hipermagnezemi, tj. wówczas, gdy stężenie magnezu w osoczu będzie powyżej $2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

WNIOSKI

1. U jednej trzeciej pracowników Rejonowej Komendy Policji w Dąbrowie Górniczej stwierdzono nadciśnienie tętnicze.
2. Możliwe jest stosowanie u policjantów profilaktycznych dawek magnezu w połączeniu z lekami hipotensyjnymi w celu wspomagania leczenia nadciśnienia tętniczego, obniżenia stężenia cholesterolu i wyrównywania zaburzeń gospodarki magnezowej, także u chorych o prawidłowym stężeniu tego pierwiastka w surowicy.

PIŚMIENNICTWO

- ALTURA B.M., ALTURA B.T. 1985. *New perspectives on the role of magnesium in the pathophysiology of the cardiovascular system*. Magnesium, 4: 226-234.
- ANDRESON R. 1980. *Skeletal muscle P and Mg deficiency in alcoholic myopathy*. Miner. Electrolyte Metab., 4(3): 106-111.
- BACHEM M.G. 1980. *Magnesium and diabetes*. Magnesium-Bull., 2: 35.
- CHETAN P.H., SIALY R., BANSAL D.D. 2002. *Magnesium deficiency and diabetes mellitus*. Curr. Sci., 83: 1456-1463.
- DOLIŃSKI W., IRZYNIEC T., RYSZKA F. *Wpływ stażu pracy w warunkach stresogennych na ciśnienie tętnicze i wskaźniki biochemiczne pracowników Rejonowej Komendy Policji w Dąbrowie Górniczej*. (w przygotowaniu do druku).
- DURLACH J. 1980. *Magnesium et alcoolisme*. Rev. Alcool., 26(1): 45-51.
- GUEUX E., RAYSSIGUIER Y., PIOT M.C. 1984. *The reduction of plasma lecithins – cholesterol acyl-transferase action by magnesium deficiency in the rat*. J. Nutr., 114: 1479.
- JANUSZEWICZ A. 2005. *Nadciśnienie tętnicze. Zarys patogenezy diagnostyki i leczenia*. Med. Praktyczna, Kraków.
- KAPOLKA D., MARZEC A., RYSZKA F. 1990. *Wpływ preparatu Oximag na wskaźniki homeostazy magnezowo – wapniowo – fosforanowej u chorych reumatycznych (badania wstępne)*. Post. Osteoartrologii, 2: 76.
- KOKOT F., BUŁANOWSKI M., FICEK R., TRUSZ GLUZA M. 2005. *Gospodarka wodno-elektrolitowa i kwasowo-zasadowa w stanach fizjologii i patologii*. PZWŁ, Warszawa.
- MC CARON D.A. 1985. *Is calcium more important than sodium in the pathogenesis of essential hypertension?* Hypertension, 7: 607-628.
- MURCK H. 2002. *Magnesium and affective disorders*. Nutr. Neurosci., 5: 375-389.
- ONISZCZENKO W. 1993. *Stres – to brzmi groźnie*. WSiP, Warszawa.
- OBRZUT D. 1968. *Zachowanie się magnezu w surowicy i krwinkach czerwonych u chorych na gościec przewlekły postępujący*. Reumatologia, 6: 135.
- SANDERS G.T., HUIJGEN H.J., SANDERS R. 1999. *Magnesium in disease: a review with special emphasis on the serum ionized magnesium*. Clin. Chem. Lab. Med., 37(11-12): 1011-1033.
- SZNAJDERMAN M. 1985. *Wpływ 3-miesięcznego leczenia propranololem, oxprenololem, metoprololem i pindololem na lipidy i lipoproteiny osocza u chorych z nadciśnieniem tętniczym pierwotnym*. Kard. Pol., 28: 489.
- TOUYZ R.M. 2003. *Role of magnesium in the pathogenesis of hypertension*. Mol. Aspects Med., 24(1-3): 107-136.
- Zasady prawidłowego prowadzenia badań klinicznych*. 1998. Pr. zbior. Good Clinical Practice (GCP). Warszawa.

Wacław Doliński, Tomasz Irzyniec, Florian Ryszka

WPŁYW LECZENIA TLENKIEM MAGNEZU NA CIŚNIENIE TĘTNICZE, STĘŻENIE MAGNEZU I CHOLESTEROLU U POLICJANTÓW Z NADCIŚNIENIEM TĘTNICZYM

Słowa kluczowe: stres, magnez, nadciśnienie tętnicze, policjanci.

Abstrakt

Spośród 203 policjantów, nadciśnienie tętnicze stwierdzono u 65 (32%). U 32 z nich, u których leczenie pojedynczym lekiem (perindopril 4 mg) było nieskuteczne, podano dodatkowo tlenek magnezu (MgO). Wydzielono z grupy chorych: ze stężeniem Mg w surowicy mniejszym od $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (NM) i większym lub równym $1,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (WM). Obie grupy nie różniły się między sobą wiekiem – $41,1 \pm 5,8$ vs $39,3 \pm 6,2$ lat, średnim ciśnieniem tętniczym (MAP) – $124,8 \pm 8$ vs $123,6 \pm 7,4$ mm Hg, wskaźnikiem masy ciała (BMI) – $28,20 \pm 8,2$ vs $28,80 \pm 8,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ i stężeniem sodu – $137,5 \pm 2,8$ vs $136,6 \pm 3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Różniły się natomiast stężeniem: magnezu odpowiednio $0,790 \pm 0,1$ vs $1,430 \pm 0,22 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p < 0,001$), cholesterolu $7,5 \pm 0,4$ vs $6,0 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p < 0,001$), wapnia $2,340 \pm 0,12$ vs $2,540 \pm 0,16 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p < 0,001$) i potasu $4,380 \pm 0,32$ vs $4,160 \pm 0,32 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p = 0,036$). Po 30 dniach leczenia perindoprilem i MgO w obu grupach uzyskano znamienne obniżenie ciśnienia tętniczego o ok. 7%. Towarzyszyło mu obniżenie stężenia cholesterolu, znamienne statystycznie jedynie w grupie NM. W odróżnieniu od grupy NM, gdzie uzyskano wzrost stężenia magnezu o 21,5% ($p < 0,05$), w grupie WM wystąpiło znamienne obniżenie stężenia tego pierwiastka w surowicy o 16,1% ($p < 0,05$).

Wniosek: Możliwe jest stosowanie u policjantów profilaktycznych dawek magnezu w połączeniu z lekami przeciwnadciśnieniowymi w celu wspomagania leczenia hipotensyjnego, obniżenia stężenia cholesterolu i wyrównywania zaburzeń gospodarki magnezowej, także u chorych z prawidłowymi stężeniami magnezu w surowicy.

EFFECT OF THE TREATMENT WITH MAGNESIUM OXIDE ON BLOOD PRESSURE, MAGNESIUM AND CHOLESTEROL LEVEL IN HYPERTENSIVE POLICEMEN

Key words: stress, magnesium, hypertension, policemen.

Abstract

Among 203 policemen, arterial hypertension was affirmed in 65 persons (32%). In the therapy of 32 of those patients, whose treatment with a single drug, Perindopril 4 mg, was ineffective, the magnesium oxide (MgO) was additionally introduced. The patients were divided into two subgroups: with Mg serum concentration less than $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (NM) and $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ or higher (WM). Both groups did not differ in age 41.1 ± 5.8 vs 39.3 ± 6.2 years, mean arterial pressure (MAP) – 124.8 ± 8 vs 123.6 ± 7.4 mm Hg, body mass index (BMI) – 28.20 ± 8.2 vs $28.80 \pm 8.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ and sodium concentration – 137.5 ± 2.8 vs $136.6 \pm 3 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$. NM and WM groups differed in: magnesium concentration in serum 0.790 ± 0.1 vs $1.430 \pm 0.22 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p < 0.001$), cholesterol level 7.5 ± 0.4 vs $6.0 \pm 0.4 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($p < 0.001$) as well

as calcium 2.340 ± 0.12 vs 2.540 ± 0.16 mmol·dm⁻³ ($p < 0.001$) and potassium concentration in serum 4.38 ± 0.32 vs 4.16 ± 0.32 mmol·dm⁻³ ($p = 0.036$). After 30 days of treatment with Perindopril and MgO in both groups ca 7% reduction of blood pressure was observed. This was accompanied by depression in cholesterol, statistically significant only in NM group. In contrast to group NM, where growth of magnesium concentration by about 21.5% was observed ($p < 0.05$), in group WM the concentration of this element in serum was significantly lowered, by ca 16.1% ($p < 0.05$).

Conclusion: Preventive doses of magnesium in connection with antihypertensive medications may be useful in policemen in the treatment of hypertension, hypercholesterolaemia as well as magnesium metabolism disorders also in patients with normal Mg concentration in serum.

Michał Drobnik, Teresa Latour

FIZJOLOGICZNE ZNACZENIE SKŁADNIKÓW MINERALNYCH DOSTARCZANYCH Z WODĄ NATURALNĄ NA PODSTAWIE BADAŃ FARMAKODYNAMICZNYCH NIEKTÓRYCH WÓD LECZNICZYCH

**Państwowy Zakład Higieny
Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych w Poznaniu**

WSTĘP

Wskazanie kierunku oddziaływania wody leczniczej możliwe jest na podstawie znajomości jej składu chemicznego. Rzeczywisty wpływ tej wody na organizm, a ściślej na przebieg procesów fizjologicznych, powinien być określony na podstawie badań farmakodynamicznych na zwierzętach lub *in vitro*, a następnie obserwacji klinicznych.

Przeprowadzenie takich badań wymagane jest również w odniesieniu do niektórych butelkowanych naturalnych wód mineralnych, które ze względu na skład chemiczny mogą wpływać korygująco lub stymulująco na diurezę, procesy żołądkowe lub jelitowe (*Rozporządzenie...* 2004).

Lecznicze wody mineralne stosowane per os, w zależności od czasu ich stosowania i składu chemicznego, wywierają na organizm działanie miejscowe oraz ogólne (GUTENBRUNNER, HILDEBRANDT 1994). Działanie miejscowe

związane jest z wpływem fizycznym i chemicznym wody mineralnej na błonę śluzową przewodu pokarmowego. Objętość, temperatura i składniki wody wprowadzanej do przewodu pokarmowego oddziałują na czynności ruchowe jego ścian i wydzielnicze błony śluzowej oraz wpływają na skład treści pokarmowej i jej resorpcję. Działanie ogólne jest związane z wpływem adaptogennym.

Przyswajalność składników naturalnej wody mineralnej oraz wpływ na organizm są uwarunkowane: stężeniem tych składników, specją chemiczną, stosunkami ilościowymi między nimi, a także oddziaływaniem antagonistycznym lub synergistycznym (HILDEBRANDT i in. 1983).

Podstawę niniejszego opracowania stanowią wyniki wcześniejszych doniesień dot. badań farmakodynamicznych określających wpływ badanych wód leczniczych na podstawowe parametry przemiany materii (zwłaszcza na poziom elektrolitów i tłuszczów w surowicy krwi) oraz czynność ruchową jelita cienkiego.

MATERIAŁ I METODYKA

Material

- 1) Wody lecznicze – nazwy ujęć i miejsc poboru wód leczniczych (wody z 23 ujęć znajdujących się w 11 miejscowościach uzdrowiskowych), zawartość podstawowych składników mineralnych oraz mineralizację ogólną wód zestawiono w tabeli 1. Większość badanych wód stanowiły swoiste (borowe, jodkowe, żelaziste) szczawy wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowe; wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowo-wapniowe lub wodorowęglanowo-wapniowo-magnezowe.
- 2) Zwierzęta doświadczalne:
 - szczury rasy Wistar, samce o wadze 210–230 g;
 - świnki morskie szczepu laboratoryjnego, płci obojga, o wadze 350–400 g;
 - króliki rasy mieszanej.

Zakres badań

- 1) Właściwości diuretyczne badanych wód oceniano na grupach szczurów po 12 sztuk. Głodzonym przez 12 h zwierzętom (przy dostępie do wody wodociągowej ad libitum) podawano sondą dożołądkowo badane wody lecznicze (a w danej grupie kontrolnej – wodę wodociągową) w jednorazowych dawkach 3,6 i 10 cm³/kg masy ciała i umieszczano w klatkach metabolicznych. Objętość wydalonego moczu mierzono co 1 h, przez okres 5 h.
- 2) Badania sekrecji żółci przeprowadzano metodą Hano i Supniewskiego na 2-miesięcznych świnkach morskich. Z wprowadzonej w pełnej narkozie, do światła przewodu żółciowego wspólnego zwierzęcia, kaniuli metalowej mierzono ilość wypływającej żółci co 15 min przez 1 h (dane wyjściowe) oraz przez następne 2 h po podaniu igłą przez ścianę żołądka badanej wody

Tabela 1
Table 1

Charakterystyka balneochemiczna badanych wód mineralnych
Balneochemical characteristics of the investigated mineral waters

Nazwa wody	Miejscowość	Mineralizacja ogólna (mg · dm ⁻³)	Typ wody	Zawartość (mg · dm ⁻³)							
				Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCl ₃	SO ₄ ²⁻	CO ₂
16 - Wiesław Marysienka Jan Jan Maria Michalina Stefan Zdziśław Piwniczanka Wanda PD-4	Busko	13 900	Cl-Na+Br+J+B+S	4100	115	388.8	243.2	6240	433.2	1872	n.s.
	Cieplce	559	HCO ₃ SO ₄ Na+F	135	6.9	14.3	1.2	39.9	158.7	122.2	n.s.
	Czarniawa	911	CO ₂ HCO ₃ -Ca-Mg+Fe+Rn	35	6.3	90.2	56.4	19.9	605.8	39.1	1440
	Krynica	672	CO ₂ HCO ₃ -Ca	11	1.7	122.2	19.7	17.7	394.2	76.0	1583
	Krościenko	3257	CO ₂ HCO ₃ -Cl-Na-Ca+B	450	15	333.3	62.6	347.7	1959.6	< 1	1320
	"	1532	HCO ₃ -Cl-Na-Ca+B	230	4.5	146.8	28.9	161.8	887.9	37.4	154
	"	8080	CO ₂ HCO ₃ -Cl-Na+Br+J+B	1950	37	269.8	77.0	1315	4211	15.6	2220
	Łądek	202	HCO ₃ SO ₄ Na+F+Rn	50	0.6	4.2	0.7	8.9	43.1	23.1	n.s.
	Piwniczna	3339	CO ₂ HCO ₃ -Ca-Mg-Na	205	29	362.3	162.5	6.2	2502	20.4	2736
	Szczawnica	9809	CO ₂ HCO ₃ -Cl-Na+Br+J+B	2500	74	222.2	101.1	1910	4715	2.0	2080
Jan-14 Stefan Szymon Jan Magdalena Józefina B-4 Pitoniakówka Górne 3-E Anna Żegiestów II	"	1396	HCO ₃ -Na-Ca+B	270	11.3	74.6	19.3	103.3	857.3	26.1	n.s.
	"	988	HCO ₃ -Cl-Na-Ca+B	180	12.0	50.8	14.4	25.8	673.6	9.0	n.s.
	"	4214	CO ₂ HCO ₃ -Cl-Na+B	885	19.1	206.3	72.2	559.4	2250	147.7	1590
	"	2772	HCO ₃ -Cl-Na-Ca+B	570	17.3	166.6	33.7	395.9	1485	43.2	840
	"	4417	CO ₂ HCO ₃ -Cl-Na+B	1040	34	139.7	42.4	568.0	25111-	< 1	2010
	"	26 663	CO ₂ HCO ₃ -Cl-Na+Br+J+B	7760	128	111.1	211.9	6110	1788	< 1	1700
	"	4352	CO ₂ HCO ₃ -Cl-Na+J+B	920	25.5	198.4	101.1	688.5	2097	263.8	1340
	"	12 131	CO ₂ HCO ₃ -Cl-Na+Br+J+B	3300	58	174.6	120.4	2508	5664	58.8	2380
	"	1372	HCO ₃ -Cl-Na+B	280	6.0	58.1	24.3	145.4	778.2	22.6	660
	"	449	CO ₂ HCO ₃ SO ₄ -Ca-Mg+Rn	18	6.2	48.5	18.8	9.1	228.7	60.9	1570
Wieniec Żegiestów	3471	SO ₄ Cl-Ca-Na+F+H ₂ S+HS	260	7.3	690.4	67.4	429.1	407.8	1574	n.s.	2508
	2839	CO ₂ HCO ₃ -Ca-Mg+Fe	19	2.5	452.1	130.4	4.4	2125.9-	32.8	2051	2051
Żegiestów II	"	14 311	CO ₂ HCO ₃ -Mg-Na+Fe	1550	42.2	269.3	1206.3	101.1	11008	32.0	2051

w ilości 7,1 lub 10,7 cm³·kg⁻¹ m.c. Grupy liczyły po 5 szt. Zwierzęta z danej grupy kontrolnej otrzymywały wodę z sieci miejskiej w taki sam sposób co świnki grup badanych.

- 3) Wpływ na czynność motoryczną mięśni gładkich przewodu pokarmowego badano metodą Magnusa na wyosobnionych odcinkach jelita cienkiego królika. Rytm ruchów perystaltycznych jelita umieszczonego w przyrządzie do badania narządów izolowanych wg Palmera, w płynie odżywczym Tyrode'a, po dodaniu badanej wody leczniczej w stosunku ilościowym 1:9; 1:4, 2:3, rejestrowano na taśmie kimografu.
- 4) Materiałem badawczym do oceny wpływu badanej wody na wskaźniki przemiany materii były szczury. Zwierzęta podzielone losowo na grupy po 12–15 szt. otrzymywały wodę za pomocą zgłębnika żołądkowego, w jednorazowej dawce dziennej, w granicach 10,7 – 14,3 cm³·kg⁻¹ m.c., przez okres 20–24 dni (w zależności doniesienia).

Po zakończeniu cyklu badań, w pobranej z koniuszka serca krwi uśpionych zwierząt oznaczano poziom: sodu, potasu, wapnia, magnezu i cholesterolu całkowitego i frakcji HDL, trójglicerydów, lipidów całkowitych.

Uzyskane wyniki w grupach doświadczalnych porównywano z wynikami grup kontrolnych, weryfikując stwierdzone różnice za pomocą testu *t*-Studenta. Jako znamienność statystyczną przyjęto prawdopodobieństwo hipotezy zerowej $P \leq 0,05$.

Szczegółowe warunki bytowe zwierząt w trakcie doświadczeń, sposób pozyskiwania materiału biologicznego do badań, procedury badań przyżyciowych oraz metody oznaczeń biochemicznych zawarte są w opracowaniu (DROBNIK 1999).

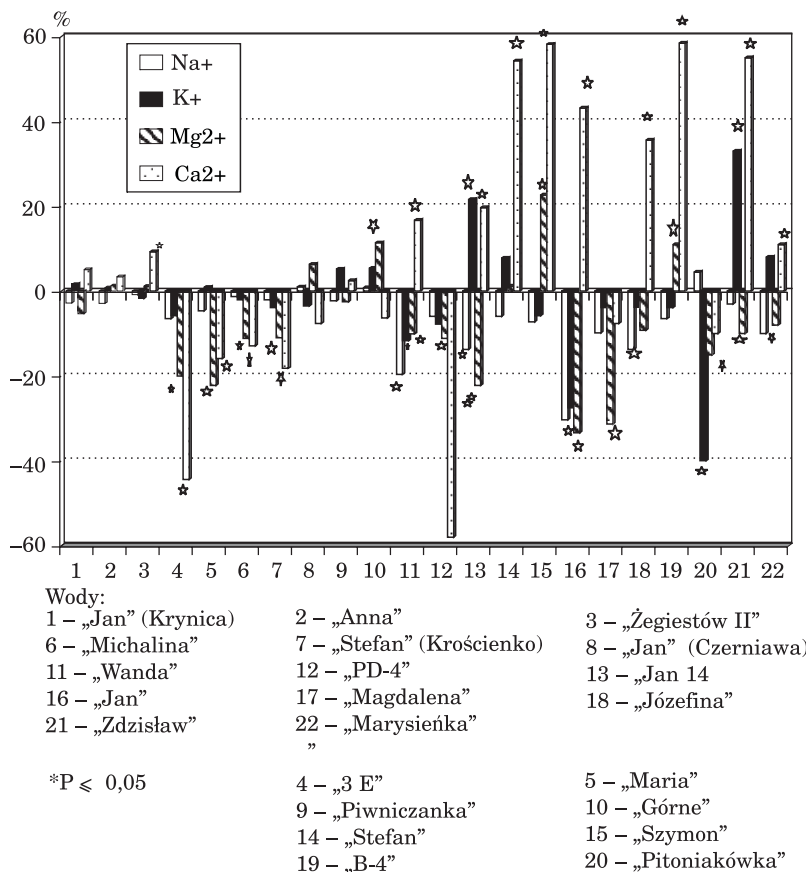
WYNIKI

1. Wpływ wód na poziom elektrolitów w surowicy krwi

Rysunek 1 przedstawia procentowe zmiany stężeń sodu, potasu, magnezu i wapnia w surowicy krwi w stosunku do wartości (przyjętych jako 100%) uzyskanych w danej grupie kontrolnej. Po doustnym stosowaniu badanych wód obserwowano istotny (w 87% zmiany były statystycznie znamienne) wpływ tych wód na poziom elektrolitów, o różnorodnym kierunku i stopniu oddziaływania.

W przypadku sodu zmiany polegały przede wszystkim na obniżeniu jego stężenia; największe zaobserwowano po stosowaniu wód szczawnickich ze źródeł „Jan”, „Wanda”, „Józefina”, „Jan-14” (BANASZKIEWICZ i in. 1992b).

Poziom potasu w surowicy krwi zmienił się zasadniczo po wodzie „Zdziśław” – wzrost o 33% (DROBNIK 1999) oraz wodach „Jan” ze Szczawnicy i „Pitoniakówka” – obniżenie o 28% i 40% (DROBNIK, LATOUR 2001a).



Rys. 1. Procentowe zmiany poziomu elektrolitów w surowicy krwi szczurów po 24-dniowym stosowaniu badanych wód
 Fig. 1. Proportional changes of the level of electrolytes in the blood serum of rats a 24-day administration of the investigated waters

Istotne zmiany w poziomie magnezu obserwowano w 16 przypadkach; wzrost stężenia powodowało podawanie wody ze źródła „Górne” – 11,4% (BANASZKIEWICZ 1986), „Szymon” – 22,3% i „B-4” – 11,1% (DROBNIK, LATOUR 2001). Podawanie pozostałych wód powodowało obniżenie poziomu Mg, np. „Maria” – 22%) „3E” – 20% (BANASZKIEWICZ i in. 1992,1992c), „Jan-14” – 22%, „Jan” – 33,3%, „Magdalena” – 31,3%, „Pitoniakówka” – 15%. Obserwowano podobne zróżnicowanie w poziomie wapnia w surowicy krwi. Największy wzrost zawartości wapnia (40–60%) stwierdzono po zastosowaniu wód „Stefan”, „Szymon”, „Jan” ze Szczawnicy, „B-4”, „Zdzisław”, natomiast obniżenie w podobnych granicach po wodach „3E” i „PD-4”.

2. Wpływ wód na poziom tłuszczów w surowicy krwi

Oddziaływanie wód leczniczych na poziom tłuszczów (cholesterolu całkowitego i frakcję HDL, lipidów całkowitych oraz trójglicerydów) przedstawiono na rysunku 2. Największe zmiany we wszystkich badanych formach tłuszczów stwierdzono po zastosowaniu wód: „16-Wiesław” (BANASZKIEWICZ i in. 1992a), „Marysieńka” (BANASZKIEWICZ, DROBNIK 1998), „Jan” – Czerniawa, „Zdzisław”, „B-4”, „3E”. Statystycznie znamienne obniżenie poziomu tłuszczów obserwowano po wodach: „Jan” – Czerniawa, „Zdzisław”, „Pitoniakówka”, „Górne”, a wzrost po wodach „16-Wiesław” i „3E”. Po wodzie „Marysieńka” poziom cholesterolu całkowitego i lipidów całkowitych obniżył się, a cholesterolu wysokiej gęstości i trójglicerydów wzrósł. Zmiany dotyczą głównie poziomów cholesterolu całkowitego, zwłaszcza frakcji HDL.

3. Wpływ wód na motorykę jelita cienkiego

Oddziaływanie omawianych leczniczych wód mineralnych, w badaniach *in vitro*, na ruchliwość spontaniczną jelita cienkiego przedstawiono w tabeli 2. Z zestawienia wynika, że wody te w rozmaity sposób wpływają na motorykę jelita cienkiego królika (amplitudę, częstotliwość skurczów, napięcie toniczne mięśni gładkich podłużnych). Wpływ ten zależy od składu chemicznego wody oraz stopnia jej rozcieńczenia płynem odżywczym Tyrode'a. Po zastosowaniu wód w rozcieńczeniach 1:1,5 (badana woda/ płyn) obserwowano w powyżej 50% przypadków zmniejszenie amplitudy skurczów mięśni, kończące się zanikiem ruchów perystaltycznych niekiedy w skurczu. Pod wpływem bardziej rozcieńczonych wód stwierdzono wzrost amplitudy ruchów w granicach 10-50% lub jej zmniejszenie w granicach 10-70%.

WYNIKI BADAŃ IN VIVO

W badaniach na świnkach morskich stwierdzono wzrost wydalania żółci u świnek morskich po stosowaniu wód: „Jan”(Krynica) o 80%, „Piwniczanka” o 37% (BANASZKIEWICZ, STRABURZYŃSKI 1987), „16-Wiesław” i „Anna” o 30%, „Żegiestów II” o 25%.

Wody: „Stefan”, zarówno ze Szczawnicy, jak i Krościenka, „B-4”, „Michalina”, „Anna”, „Żegiestów II” działały moczopędnie, a po wodach „PD-4”, „Józefina”, „Magdalena”, „Szymon”, „Wanda”, „16-Wiesław” obserwowano statystycznie znamienne zmniejszenie wydalania moczu.

Tabela 2
Table 2

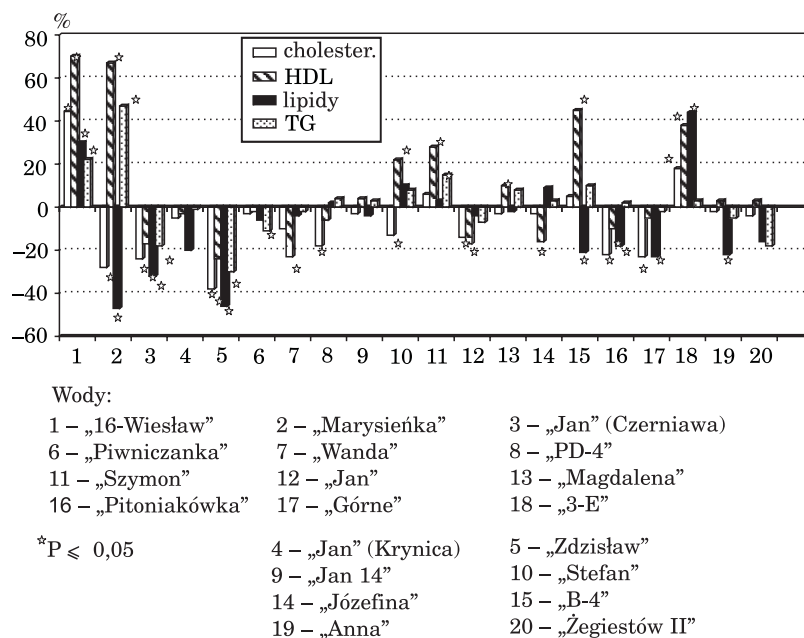
Wpływ badanych wód na perystaltykę mięśni gładkich jelita cienkiego królika
The influence of the investigated waters on the peristaltic of the smooth muscles of the small intestine of the rabbit

Nazwa wody	Rozcieńczenie płynem odżywczym								
	1 : 9			1 : 4			1 : 1.5		
	amplituda	częstość	napiecie	amplituda	częstość	napiecie	amplituda	częstość	napiecie
3 E	↓35	b.z	↑ 100	↓100	↓100	z.r.s.	↓100	↓100	z.r.s.
Jan (Kryn.)	↑ 10	b.z.	↑ 150	↓50	↓10	↑ 500	↓100	↓100	s.s.
Anna	↓15	b.z.	↑ 50	↓80	b.z.	↑ 250	↓ 90	b.z.	↑ 400
Żegiestów II	↓40	b.z.,	↓150	↓60	b.z.	↓250	↓ 60	b.z.	↓350
Piwniczanka	↓10	↑ 10	↑ 100	↓85	b.z.	↑ 250	↓100	↓100	s.s.
Jan (Czer.)	↓60	b.z.	↑ 350	↓100	↓100	s.s.	---	---	---
Górne	↓70	b.z.	↑ 500	↓100	b.z.	s.s.	---	---	---
Maria	↓10	b.z.	b.z.	↓100	↓100	z.r.s.	↓100	↓100	z.r.s.
Michalina	↑ 15	b.z.	↑ 40	↓100	↓100	z.r.s.	↓100	↓100	z.r.s.
Stefan (Kr.)	↓40	b.z.	↓120	↓25	b.z.	↑ 70	↓50	↓10	↑ 50
Wanda	↑ 50	b.z.	↑ 30	b.z.	b.z.	b.z.	↓25	b.z.	↑ 30
PD - 4	↓30	b.z.	↓50	↓85	b.z.	↓100	↓100	↓100	z.r.s.
Jan -14	↑ 15	b.z.	↑ 50	↓100	↓100	z.r.s.	↓100	↓100	z.r.s.
Stefan (Szcz)	b.z.	b.z.	↑ 80	↓60	b.z.	↑ 150	↓100	↓100	s.s.
Szymon	↓60	b.z.	b.z.	↓60	b.z.	↓50	↓100	↓100	z.r.s.
Jan (Szcz.)	b.z.	b.z.	↑ 50	↓100	↓100	z.r.s.	↓100	↓100	z.r.s.
Magdalena	b.z.	b.z.	↓50	b.z.	b.z.	↓100	↓100	↓100	z.r.s.
Józefina	↓65	↓10	↓50	↓100	↓100	z.r.s.	↓100	↓100	s.s.
16-Wiesław	↑ 25	↓10	↑ 50	↓50	↓20	z.r.s.	↓50	↓50	z.r.s.
Zdław	↓50	↓100	z.r.s.	↓100	↓100	z.r.s.	↓100	↓100	s.s.
Pitoniakówka	↑ 20	b.z.	b.z.	↑ 20	b.z.	b.z.	↓100	↓100	z.r.s.
↑ – wzrost. (%) ↓ – spadek (%)	b.z. – bez zmian s.s. – skurcz spastyczny			z.r.s. – zanik ruchów spontanicznych					

↑ – wzrost (%)

↓ – spadek (%)

z.r.s. – zanik ruchów spontanicznych



Rys. 2. Procentowe zmiany poziomu tłuszczów w surowicy krwi szczurów po 24-dniowym stosowaniu badanych wód

Fig. 2. Proportional changes of the level of fats in the blood serum of rats a 24-day administration of the investigated waters

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z danych zawartych w tabeli 1 wynika, że badane wody różnią się:

- stopniem mineralizacji ogólnej (od 0,02% „Zdzisław” do 2,67% „Magdalena”); 15 wód zalicza się do wysokozmineralizowanych ($>1,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ rozpuszczonych składników mineralnych), a z 6 ujęć – do średnizmineralizowanych ($0,5\text{--}1,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Wody ze źródeł „Zdzisław” i „Górne” to wody niskozmineralizowane ($< 0,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$);
- zawartością makroskładników (chlorków, wodorowęglanów, siarczanów, sodu, potasu, wapnia, magnezu) i relacjami ilościowymi między nimi. Stosunek stężeń między sodem a potasem mieści się w granicach od 2,9 („Górne”) do 83,3 („Zdzisław”); w 65% omawianych wód stosunek ten był > 30 . Stosunek między stężeniem wapnia i magnezu waha się w granicach od 0,2 („Żegiestów II”) do 11,9 („Marysieńka”); w 78% badanych wód stosunek ten był $> 2,0$;
- zawartością dwutlenku węgla w złożu – dochodzącą do $2,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Wody z 14 ujęć to szczawy, z czego 3 to wody o zawartości CO_2 do $1,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, pozostałe 11 – od 1,5 do $4,0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$;

- zawartością swoistych składników leczniczych, tj. pierwiastków lub związków chemicznych o udokumentowanych doświadczalnie właściwościach biochemicznych (jodki, fluorki, siarczki, krzemionka, radon, żelazo).

W przedstawionych badaniach przeprowadzonych na szczurach – otrzymujących doustnie różne wody lecznicze – dawki oraz czas stosowania tych wód odpowiadały zaleceniom tzw. kuracji pitnej standardowej u ludzi.

Stwierdzono istotny (w większości przypadków statystycznie znamieny) oraz zróżnicowany wpływ wód (również tego samego typu) na badane parametry przemiany materii, zwłaszcza na gospodarkę wodno-elektrolitową, tłuszczową oraz motorykę jelita cienkiego.

Obniżenie poziomu magnezu obserwowane pod wpływem wód zawierających znaczne ilości jonów siarczkowych („3E”) lub siarczanowych („Górne”) należy wiązać ze zmniejszonym wchłanianiem tego pierwiastka (z uwagi na właściwości przeczyszczające wód o znacznej zawartości MgSO_4). Spadek zawartości magnezu pod wpływem wód pochodzących z Krościenka i Żegiestowa można tłumaczyć ich działaniem diuretycznym.

Obserwowane zmniejszenie stężenia wapnia w surowicy krwi pod wpływem wody „Marysienka” (zawierającej $11 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ fluorków) można tłumaczyć zwiększoną penetracją jonu wapniowego do wnętrza komórek pod wpływem fluoru; a pod wpływem wody „Pitoniakówka” – obecnością HBO_2 (SEAL, WEETH 1980).

Wg ALEKSANDROWICZA i in. (1991), niski poziom magnezu prowadzi do zmniejszenia przyswajalności wapnia. Tym można tłumaczyć obserwowane po zastosowaniu niektórych wód jednocześnie obniżenie stężenia tych pierwiastków w surowicy krwi badanych zwierząt. Na gospodarkę wapniowo-magnezową wpływają także rozpuszczalne związki krzemu (NAJDA 1991), obecne w niektórych wodach (np. „Marysienka” zawiera $91 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SiO}_3$).

Homeostaza elektrolitów w ustroju zależy od wielu czynników, w tym od: podaży poszczególnych pierwiastków, procesów ich wchłaniania w przewodzie pokarmowym, a także wydalania drogą nerek lub utraty endogennej. Zawarte w wodach naturalnych sole różnią się postacią chemiczną i rodzajem połączeń; występują między nimi antagonizmy typu Ca/Mg, Na/K lub interakcje, np. F z Mg, Mn, Ca, Fe, Zn, Cu. Należy zatem przypuszczać, że wszystkie te czynniki, łącznie lub pojedynczo, wpływają na różnice w stopniu wchłaniania tych jonów i ich biochemicznego oddziaływania.

W badaniach dotyczących wpływu składników jonowych wód na motorykę jelita cienkiego (STRABURZYŃSKI, BANASZKIEWICZ 1979) stwierdzono, że kationy sodu i potasu w odpowiednim stężeniu wzmagają napięcie mięśni gładkich z zachowaniem ruchów perystaltycznych, jony magnezu wykazują działanie spazmolityczne, a jony wapnia powodują zmniejszenie amplitudy skurczu, obniżenie napięcia i zwolnienie perystaltyki. Na czynność mięśni gładkich przewodu pokarmowego wpływają także m.in. bromki i jodki, które wzmagają napięcie izolowanego jelita cienkiego (przy czym bromki równo-

cześniej zmniejszając amplitudę skurczów). Perystaltykę jelita zwiększa także trudno wchłaniany przez przewód pokarmowy anion siarczanowy.

Wg niektórych autorów czynniki zwiększające perystaltykę jelita cienkiego zmniejszają wchłanianie magnezu z przewodu pokarmowego (MARCINKOWSKA-SUCHOWIERSKA 1991). Istotne są również proporcje pomiędzy danymi składnikami badanych wód. Dla przykładu, wody z ujęć: „Wanda”, „Magdalena” i „16-Wiesław” zawierające znaczące ilości magnezu, jednak przy niskim jego udziale w ogólnej zawartości składników mineralnych (6,4 ; 4,8 i 9,0% mval) oraz małym udziale wapnia (8,5; 1,5 i 8,7% mval), powodowały wzrost (w granicach 25–50%).

Podanie wody z ujęcia „Żegiestów II” – pomimo że zawiera ona największej działającego spazmolitycznie magnezu ($1,2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$), powodowało spadek napięcia i amplitudy mięśni gładkich (BANASZKIEWICZ, STRABURZYŃSKI 1987a).

Na szczególną uwagę zasługuje oddziaływanie na przewód pokarmowy CO_2 , który obecny jest w różnej ilości w 17 spośród 23 badanych wód, z czego w 14 wodach w stężeniu $> 1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Gaz ten szybko dyfunduje do błon śluzowych, powodując rozszerzenie naczyń, następnie wzrost resorpcji i sekrecji oraz w końcowym efekcie przyspieszenie perystaltyki i opróżnienie żołądka. Jednoczesne szybkie wydzielanie się wolnego dwutlenku węgla z wodorowęglanów do światła górnego odcinka przewodu pokarmowego powoduje efekt rozpierania i następne reakcje motoryczne.

Podsumowując przedstawione dane, do jednoznacznego określenia rzeczywistego czynnego działania biologicznego danej wody nie wystarcza znajomość właściwości fizycznych i składu mineralnego tej wody. Ostateczny efekt zawsze zależy od konkretnych relacji między aktywnymi pierwiastkami w danej wodzie, które ze względu na różnice w pochodzeniu wody są na ogół niepowtarzalne. Należy również pamiętać, iż wpływ na metabolizm mineralny u ludzi mają także stany: okres wzrostu i dojrzewania, ciąża, laktacja, okres starczej demineralizacji kości, ciężkie warunki środowiska pracy (temp., wilgotność).

WNIOSKI

1. Badane wody mineralne stosowane per os wpływały w istotny sposób na motorykę jelita cienkiego w warunkach *in vitro*.

2. Badane wody powodowały zmiany elektrolitowe i tłuszczowe w surowicy krwi szczurów. W badaniu elektrolitów największe zmiany obserwowano pod wpływem wysokozmineralizowanych wód szczawnickich – swoistych szczaw $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ oraz wód swoistych $\text{HCO}_3\text{Cl-Na-Ca}$. Na gospodarkę tłuszczową znaczący wpływ wywierały średnio- i wysokozmineralizowane swoiste szczawy $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, wody swoiste $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$ oraz $\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Na}$.

3. Stwierdzono brak ścisłej korelacji między zawartością sodu, potasu, wapnia, magnezu w wodzie a wzrostem ich stężenia w surowicy krwi zwierząt doświadczalnych, którym podawano doustnie różne wody mineralne.

4. Zarówno kierunek oddziaływania danej wody na organizm, jak i stopień stwierdzanych zmian nie mogą być określane wyłącznie na podstawie stężenia poszczególnych składników mineralnych wody.

5. Znaczna zawartość danego pierwiastka w wodzie nie jest głównym czynnikiem decydującym o przydatności tej wody do jego suplementacji.

PIŚMIENNICTWO

- ALEKSANDROWICZ J., RADOMSKA K., GRACZYK., KONARSKI J. 1991. *Poziom magnezu w badaniach różnych grup populacji polskiej*. Biul. Magnezol., 2: 232-235.
- BANASZKIEWICZ W. 1986. *Niektóre właściwości farmakodynamiczne wody leczniczej „Jan” z Czerniawy oraz wody ze źródła „Górne” w Świeradowie*. Balneologia Polska, XXIX(1-4): 15-29.
- BANASZKIEWICZ W., DROBNIK M. 1998. *Niektóre właściwości farmakodynamiczne wody „Marysienka” ze źródła w Cieplicach-Zdroju*. Rocz., PZH, 49: 213-218.
- BANASZKIEWICZ W., DROBNIK M., STRABURZYŃSKI G. 1992a. *Badania farmakodynamiczne wody ze źródła „3E” w Wieńcu Zdroju*. Balneologia Polska, XXXV(1-4): 62-76.
- BANASZKIEWICZ W., DROBNIK M., STRABURZYŃSKI G. 1992a. *Badania farmakodynamiczne wody siarczkowej z ujęcia „16-Wieśław” w Busku Zdroju*. Balneologia Polska, XXXV(1-4): 83-95.
- BANASZKIEWICZ W., DROBNIK M., STRABURZYŃSKI G. 1992b. *Niektóre właściwości farmakodynamiczne wód mineralnych ze źródła w Szczawnicy Zdroju*. Balneologia Polska, XXXV(1-4): 96-119.
- BANASZKIEWICZ W., DROBNIK M., STRABURZYŃSKI G., BONIKOWSKA-ZGAIŃSKA M. 1992c. *Niektóre właściwości farmakodynamiczne wód mineralnych ze źródeł w Krościenku*. Balneologia Polska, XXXV(1-4): 120-134.
- BANASZKIEWICZ W., STRABURZYŃSKI G. 1987. *Niektóre właściwości farmakodynamiczne wody leczniczej „Jan” z Krynicy oraz „Piwniczanka I” z Piwnicznej*. Balneologia Polska, XXX(1-4): 37-51.
- BANASZKIEWICZ W., STRABURZYŃSKI G. 1987a. *Właściwości farmakodynamiczne wody leczniczej „Anna” i „Żegiestów II” z Żegiestowa*. Balneologia Polska, XXX(1-4): 79-92.
- DROBNIK M. 1999. *Ocena działania biologicznego wód fluorkowych stosowanych w postaci kuracji pitnych u zwierząt doświadczalnych*. Rocz. PZH, 50(4): 403-408.
- DROBNIK M., LATOUR T. 2001. *Oddziaływanie wody mineralnej – borowej na niektóre wskaźniki przemiany materii u zwierząt doświadczalnych*. Balneologia Polska, XLIII(1-2): 31-36.
- DROBNIK M., LATOUR T. 2001a. *Czynne działanie biologiczne średniozmineralizowanej wody wodorowęglanowo-sodowej z ujęcia „Pitoniakówka” w Szczawnicy, przeznaczonej do uzdrowiskowej kuracji pitnej*. Rocz. PZH, 52(1): 41-47.
- GUTENBRUNNER C., HILDEBRANDT G. 1994. *Handbuch der Heilwasser-Trinkkuren. Theorie und Praxis*. Sonntag Verlag, Stuttgart.
- HILDEBRANDT G., GUTENBRUNNER C., HECKMAN C. 1983. *Trinkkuren – neue Forschungsergebnisse*. Heilbad u. Kurort., 35: 34-55.
- MARCINKOWSKA-SUCHOWIERSKA E. 1991. *Metabolizm magnezu w zdrowiu i chorobie. Zaburzenie homeostazy magnezowej*. Cz. II. Post. Nauk Med., 4: 90-95.
- NAJDA J. 1991. *Badania doświadczalne nad wpływem rozpuszczalnych nieorganicznych związków krzemu na wybrane parametry biochemiczne*. SAM, Katowice (rozprawa doktorska).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2004 w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych (Dz.U. Nr 120 poz. 1256) z późniejszymi zmianami (Dz. U. Nr 276 poz. 2738).

SEAL B.S., WEETH H.J. 1980. *Effect of boron in drinking water on male laboratory rats*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 25:782.

STRABURZYŃSKI G., BANASZKIEWICZ W. 1979. *Wpływ niektórych szczaw alkalicznych oraz ich składników jonowych na motorykę jelita cienkiego w warunkach doświadczalnych*. Probl. Uzdrow., 11: 41-49.

Michał Drobnik, Teresa Latour

FIZJOLOGICZNE ZNACZENIE SKŁADNIKÓW MINERALNYCH DOSTARCZANYCH Z WODĄ NATURALNĄ NA PODSTAWIE BADAŃ FARMAKODYNAMICZNYCH NIEKTÓRYCH WÓD LECZNICZYCH

Słowa kluczowe: lecznicza woda mineralna, badania farmakodynamiczne.

Abstrakt

Przeprowadzono analizę wyników badań farmakodynamicznych niektórych typów wód leczniczych w powiązaniu z ich składem mineralnym. Wyniki te dotyczyły wpływu badanych wód podanych per os na gospodarkę elektrolitową i tłuszczową zwierząt doświadczalnych (szczury) oraz in vitro – na motorykę jelit (króliki). Dokonana analiza wskazuje, że zarówno kierunek oddziaływania danej wody na organizm, jak i stopień obserwowanych zmian nie mogą być określane wyłącznie na podstawie znajomości stężenia składników mineralnych wody.

PHYSIOLOGICAL IMPORTANCE OF MINERAL COMPONENTS IN NATURAL MINERAL WATER ACCORDING PHARMACODYNAMIC INVESTIGATION OF SOME THERAPEUTIC MINERAL WATERS

Key words: therapeutic mineral waters, pharmacodynamic investigation.

Abstract

The results of the pharmacodynamic researches of some types therapeutic mineral waters in connection with their mineral composition were analysed. The results concerned the influence of investigated waters applied per os on the changes of the electrolyte and the changes of the fat balance of animals (rats) and in vitro- on intestine muscles functions (rabbits). The analyse proves that the influence of the water for human body and level of observed changes does not have to be established purely on the strength of knowledge of mineral compounds concentration in the water.

Barbara Figura, Janusz Pluta

WPLYW OBECNOŚCI AZOTANÓW(III) I (V) W WODZIE WODOCIĄGOWEJ NA POZIOM ZANIECZYSZCZEŃ NAPARÓW ZIOŁOWYCH

**Katedra Farmacji Stosowanej
Akademia Medyczna we Wrocławiu**

WSTĘP

Do organizmu człowieka azotany(III) i (V) dostają się głównie wraz z pożywieniem. Obecność tych związków w produktach spożywczych może być wynikiem stosowanej technologii, przewidującej dodatek azotanu(III) w celu konserwacji, lub przejawem zanieczyszczenia związanego najczęściej z intensywnym nawożeniem gleby w uprawach roślinnych. (TRACZYK i in. 2000, SEŃCZUK 1999, *Azotany i azotyny...*1999, BRANDYS 1999, SHARAT i in. 1994).

Azotany (V) charakteryzują się małą szkodliwością, jednakże podczas procesu technologicznego, przechowywania, transportu, a także w organizmie człowieka w znacznym stopniu przekształcają się w toksyczne azotany (III). Redukcja ta następuje w przewodzie pokarmowym pod wpływem enzymów wytwarzanych przez bakterie jelitowe. Dużą rolę w tym procesie odgrywa kwasowość soku żołądkowego. Gdy $\text{pH} \geq 4$, następuje rozwój bakterii wytwarzających enzymy redukujące azotany(V) do azotanów(III). Taka sytuacja ma miejsce m.in. w organizmie niemowląt (TRACZYK i in. 2000,

dr n. farm. Barbara Figura, prof. dr hab. Janusz Pluta, Zakład Farmacji Aptecznej, Katedra Farmacji Stosowanej, Akademia Medyczna, ul. Szewska 38/39, 50-139 Wrocław
Department of Pharmaceutical Technology, Wrocław Medical University, Szewska 38/39, 50-139 Wrocław

ASKEW i in. 1994, DUCHOŃ, HADY 1992). Związki te mogą także reagować z aminami, tworząc potencjalnie rakotwórcze nitrozoaminy. Ponadto azotany(III), pochodzące z różnych źródeł (żywności, wody, leków) kumulują się w organizmie, stanowiąc realne zagrożenie dla zdrowia. Mogą one powodować methemoglobinemię, awitaminozę, anemię. Ponadto wykazują mutagenność, embriotoksyczność i teratogenność oraz odpowiadają za powstawanie raka żołądka i jelit u osób dorosłych (TRACZYK 2000, GERTIG 1996, BRANDYS 1999, MARKOWSKA, FURMANEK 2000, MARKOWSKA i in. 1999, WAWRZYŃIAK i in. 2003, JENDRYCZKO, DRÓŹDŹ 1991).

Szczególna wrażliwość niemowląt i małych dzieci na te związki, oprócz wyższego pH soku żołądkowego, wynika z niedojrzałości układów enzymatycznych odpowiedzialnych za detoksykację, małej objętości krwi krążącej oraz obecności hemoglobiny płodowej. U niemowląt do 10. miesiąca życia aż 60-80% hemoglobiny obecnej we krwi stanowi tzw. hemoglobina płodowa, której dwuwartościowe żelazo dwukrotnie szybciej przechodzi w formę trójwartościową i znacznie trudniej ulega reakcji odwrótnej. W związku z tym zatrucia niemowląt i małych dzieci azotanami(III) i (V) są bardzo poważne w skutkach, a poziom toksycznych związków w ich codziennej diecie powinien być przedmiotem specjalnego zainteresowania (STOLARCZYK 1993, JABŁOŃSKI i in. 1993, WAWRZYŃIAK i in. 2003, TRACZYK 2000, GAJEWSKA, NABRZYŃSKI 1988, SZPONAR, TRACZYK 1995, JABŁOŃSKI, KAMER 1997, ŻBIKOWSKI i in. 2000, 2002, KOZAK 1998).

Jako ważne źródło pobrania, oprócz żywności, należy rozpatrywać herbatki ziołowe i ziołowo-owocowe, tak chętnie stosowane w diecie i w celach leczniczych u najmłodszych (SZYDŁOWSKA i in. 2002, 2003, 2004, 2005, LESZCZYŃSKA 1994, BALCERSKA i in. 1997, WIERZCHOWSKA-RENKE i in. 1994, 1995, OŁĘDZKA i in. 1998). Jak wynika z badań prowadzonych w różnych ośrodkach oraz przez autorów niniejszej pracy, zarówno herbatki ziołowe, jak i ziołowo-owocowe mogą zawierać dużą ilość azotanów(III) i (V). Świadczy to o nieprawidłowym procesie suszenia lub niewłaściwym przechowywaniu wysuszonego surowca roślinnego, gdyż azotany(III) w świeżych roślinach w zasadzie nie występują (BALCERSKA i in. 1997, SZYDŁOWSKA i in. 2004). Jednym z ważnych źródeł narażenia młodego człowieka na azotany(III) i (V) jest także woda używana do pojenia, przygotowywania pokarmów oraz sporządzania naparów ziołowych (JABŁOŃSKI, KAMER 1997, KAMER i in. 1007, TRACZYK, SZPONAR 2001, KASPERCZYK i in. 1995, CHEN i in. 2003).

Celem pracy było określenie poziomu zawartości azotanów i azotynów w wybranych herbatkach ziołowych i ziołowo-owocowych, i określenie stopnia przechodzenia tych związków do roztworów przeznaczonych do bezpośredniego spożycia w zależności od jakości użytego rozpuszczalnika – wody wodociągowej i redestylowanej.

MATERIAŁ I METODY

Badaniom poddano zioła dozowane (herbatki ekspresowe) i niedozowane, stosowane w pediatrii. W sumie przebadano 12 preparatów, zakupionych we wrocławskich aptekach. Z ziół przygotowywano napary zgodnie z informacją na opakowaniu, zalewając je wrzącą wodą lub gotując określoną przez producenta masę ziół. W celu określenia wpływu jakości wody na poziom azotanów i azotynów w herbatkach, do uzyskiwania naparów używano wody redestylowanej oraz wody wodociągowej. Badania zawartości azotanów(III) i (V) prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w Polskiej Normie PN-92/A-75112 (*Polska Norma...*, SZYMCHAK 1998, NAKAMURA, NAKAMURA 2003, KŁOBUS 1998). Jest to metoda spektrofotometryczna oparta na reakcji barwnej z odczynnikiem Griessa, z wykorzystaniem bezpośredniej redukcji kadmem.

Pomiaru poziomu azotanów(III) i (V) dokonywano za pomocą spektrofotometru Cecil CE 5501, stosując długość fali 538 nm wobec próby odczynnikowej. Powstający w wyniku reakcji z odczynnikami barwny związek jest stosunkowo nietrwały, dlatego oznaczenia dokonywano bezpośrednio po reakcji diazowania. Z wyznaczonej wcześniej krzywej wzorcowej odczytywano masę jonów NO_2^- wyrażoną w μg i odpowiadającą absorbancji badanego roztworu. Ostateczny wynik wyliczano jako średnią z trzech równoległych przeprowadzonych prób.

Poziom azotanów(V) oznaczano po ich uprzedniej redukcji kadmem do azotanów(III). Z krzywej wzorcowej odczytywano całkowitą ilość jonów NO_2^- , a po odjęciu od nich wyniku uzyskanego podczas oznaczania azotanów(III), otrzymywano masę jonów odpowiadającą ilości azotanów V. Wyniki zebrano w tabelach 1–2. Obliczeń statystycznych dokonano za pomocą programu „Statistica v. 5,0 „firmy Stat-Soft.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W literaturze brak jest konkretnych norm podających bezpieczną zawartość azotanów(III) i (V) w ziołach leczniczych i innych preparatach ziołowych. Odnośnikiem może być jedynie *Rozporządzenie Ministerstwa Zdrowia i Opieki Społecznej* z 2003 r., w którym podano maksymalne poziomy zanieczyszczeń azotanami(III) i (V) wybranych produktów dla niemowląt i dzieci w wieku do 3 lat (*Rozporządzenie...* 2003). Produkty, których dotyczy rozporządzenie, to: soki owocowe, produkty owocowo-warzywne i warzywno-mięsne. Zgodnie z wartościami przedstawionymi w *Rozporządzeniu*, maksymalna ilość azotanów(III) nie może w tych produktach przekraczać wartości $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. W przypadku azotanów(V) – wartość ta waha się od 50 do 250 mg/kg , przy czym jony azotanowe(V) i (III) przelicza się na NaNO_3 i NaNO_2 .

W tabeli 1 zaprezentowano wyniki oznaczeń azotanów(III) i (V) w badanych ziołach dozowanych (herbatach ekspresowych) i niedozowanych. Stwierdzono, że azotany(V) były obecne we wszystkich preparatach badanych serii, a azotany(III) – tylko w trzech. Najwyższy poziom azotanów(V) stwierdzono w ziołach „Kwiat bzu czarnego” – $3771 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i w mieszance „Bronchial fix” – 1599 mg/kg , natomiast najniższy – w preparacie „Liść borówki brusznicy” – $68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Azotany(III) w ziołach dozowanych – „Gastrosan fix” osiągnęły poziom $24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a w pozostałych herbatkach – „Koszyczek rumianku” i „Kwiatostan lipy” (zioła niedozowane) – poziom ten był znacznie niższy i wynosił ok. $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Oznacza to, że badane serie ziół dozowanych i niedozowanych, stosowane w pediatrii, w wielu przypadkach wykazywały przekroczenie norm MZiOS dla produktów przeznaczonych dla najmłodszych.

Tabela 1

Table 1

Zawartość azotanów(III) i (V) w ziołach w przeliczeniu na NaNO_2 i $\text{NaNO}_3 (\text{mg} \cdot \text{kg})^{-1}$
 The content of nitrates(III) and (V) in herbal in counting on NaNO_2 and $\text{NaNO}_3 (\text{mg} \cdot \text{kg})^{-1}$

Rodzaj preparatu Kind of prep.	Nazwa preparatu Name	Nr serii Batch	NaNO_2 $X \pm SE$	NaNO_3 $X \pm SE$
Zioła dozowane	Kwiat bzu czarnego	1102005B	–	3771.38 ± 8.3521
	Bronchial fix	1012004L	–	1599.75 ± 4.1511
	Kwiatostan lipy fix	304468231	–	335.53 ± 1.5503
	Gastrosan fix	1122005L	24.2201 ± 1.6125	222.23 ± 4.8222
	Herbata leśna	S-3-B	–	207.76 ± 6.2321
	Herbata rumiankowo-koperkowa	1102005L	–	187.49 ± 2.7431
	Liść borówki brusznicy fix	1072005B	–	139.66 ± 1.3714
	Herbata miętowa z jabłkiem	S-1-L	–	136.52 ± 3.5200
Zioła niedozowane	Liść mięty pieprzowej	1122005B	–	1139.93 ± 15.462
	Koszyczek rumianku	302004	5.3411 ± 0.1818	598.06 ± 5.6930
	Kwiatostan lipy	1112005L	5.7801 ± 0.2500	162.79 ± 8.9611
	Liść borówki brusznicy	2082004B	–	68.517 ± 0.6923

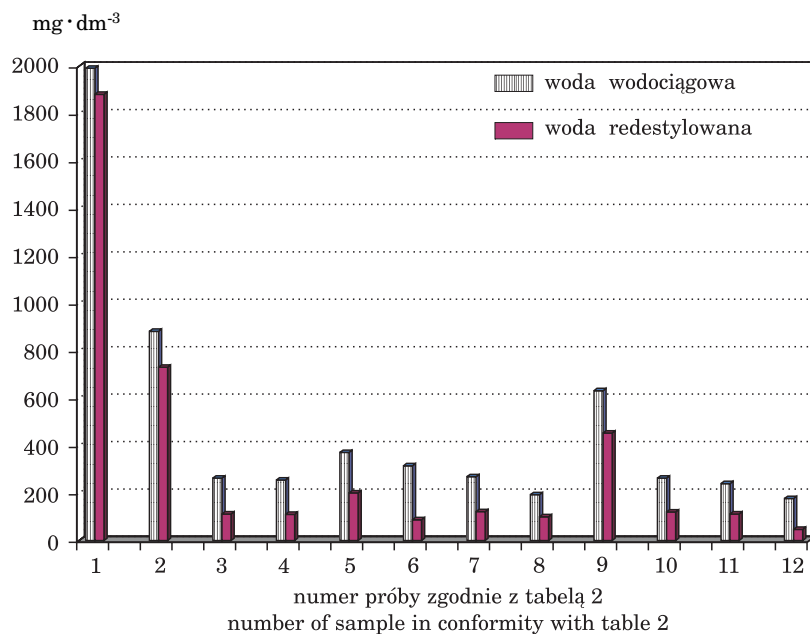
Jednakże w przypadku tego typu preparatów ważniejsze od zawartości w ziołach jest oszacowanie stopnia przechodzenia badanych substancji do naparów. Napary są bowiem właściwą postacią, którą spożywa pacjent i która dostarcza organizmowi zarówno substancji leczniczych w postaci wodnych wyciągów, jak i wszelkich innych, także szkodliwych, np. azotanów (III) i (V), tym bardziej że są one substancjami dobrze rozpuszczalnymi w wodzie.

Według przeprowadzonych badań (tab. 2), do naparów przechodzi od 33 do 96% zawartych w ziołach azotanów (V). Napary uzyskane z użyciem wody wodociągowej wykazywały znacznie wyższy poziom azotanów (V) niż przygotowywane z użyciem wody redestylowanej, co ilustruje rys. 1. Różnice były znaczne i wynosiły od $130 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w przypadku ziół niedozowanych – „Liść

Tabela 2
Table 2

Zawartość azotanów(III) i (V) w naparach w przeliczeniu na NaNO_2 i NaNO_3 ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
The content of nitrates(III) and (V) in brewed teas in counting on NaNO_2 and NaNO_3 ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

Nr i nazwa preparatu Number and name	NaNO_2 $X \pm SE$	$\text{NaNO}_3 X \pm SE$		
	woda wodociągowa tap water	woda redestylowana redistilled water	woda wodociągowa tap water	woda redestylowana redistilled water
1. Kwiat bzu czarnego	–	–	1991.22 ± 3.11	1881.36 ± 2.57
2. Bronchial fix	–	–	882.33 ± 2.65	730.89 ± 1.05
3. Kwiatostan lipy fix	–	–	263.21 ± 2.03	111.92 ± 1.48
4. Gastrosan fix	13.101 ± 1.75	12.410 ± 1.02	255.27 ± 2.36	110.72 ± 1.73
5. Herbata leśna	–	–	371.56 ± 1.23	200.73 ± 2.21
6. Herbata rumiankowo- -koperkowa	–	–	315.32 ± 2.44	87.941 ± 1.24
7. Liść borówki brusznicy fix	–	–	269.31 ± 2.69	122.23 ± 2.62
8. Herbata miętowa z jabłkiem	–	–	193.29 ± 7.61	100.11 ± 1.37
9. Liść mięty pieprzowej	–	–	631.74 ± 5.22	$453,23 \pm 4.12$
10. Koszyczek rumianku	–	–	263.21 ± 3.01	120.65 ± 1.25
11. Kwiatostan lipy	–	–	240.12 ± 2.31	111.92 ± 1.48
12. Liść borówki brusznicy			177.07 ± 1.20	47.319 ± 0.98



Rys. 1. Zawartość azotanów(V) w naparach

borówki brusznicy” do $170 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w mieszance „Herbata leśna” (zioła w saszetkach). Natomiast w żadnym naparze nie stwierdzono obecności azotanów(III), bez względu na rodzaj użytej wody.

Według norm WHO oraz PN, w wodzie przeznaczonej do picia nie powinno znajdować się więcej niż 50 mg azotu azotanowego w 1 dm^3 (*Rozporządzenie MZ 2000*). Natomiast z przeprowadzonych badań wynika, że PN nie zawsze jest przestrzegana. Jak podają dane literaturowe, wielokrotnie odnotowywane są przypadki skażenia wody pitnej azotanami(V), a nawet azotanami(III) (TRACZYK i in. 2001, GANGOLLI i in. 1994, KASPERCZYK i in. 1995, JABŁOŃSKA 1997).

Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 2, w naparze z badanej serii ziół „Kwiat bzu czarnego” znajduje się $1881 \text{ mg NaNO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$. Stosuje się go w chorobach z podwyższoną temperaturą jako środek napotny w ilości od 1,5 do 3 szklanek dziennie. Przyjmując, że średnie dawkowanie dla dziecka 2-letniego o masie ok. 13 kg wynosi 2 szklanki naparu w ciągu doby, dostarczymy do jego organizmu ok. 940 mg azotu azotanowego w postaci NaNO_3 . Bezpieczne dzienne pobranie ADI mieści się (dla osób dorosłych) w granicach $0\text{--}5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ m.c.}$, czyli dla dziecka o masie 13 kg wynosi 60 mg . W świetle przytoczonych norm i wyników oznaczeń widać, że podawanie dzieciom badanego naparu z „Kwiatów bzu czarnego” stanowi poważne narażenie na toksyczne działanie azotanów.

Najczęściej stosowanymi herbatkami do pojenia niemowląt są napary z mięty i rumianku. Podanie niemowlęciu o masie ciała 5 kg szklanki naparu rumiankowego badanej serii dziennie oznacza dostarczenie do jego organizmu ok. 30 mg azotu azotanowego, co nieznacznie przekracza granicę wartości bezpiecznego dziennego pobrania, która wynosi (zgodnie z normami ADI) 25 mg (Wytyczne... 1993). Podobne wartości odnoszą się także do badanych herbat z „Liści borówki brusznicy fix”, „Kwiatostanu lipy”, herbaty „Miętowej z jabłkiem” i „Gastrosanu fix”.

Zastosowanie takiej samej symulacji odnośnie badanej próbki mięty dowodzi, że do organizmu kilkumiesięcznego niemowlęcia dostanie się wraz ze szklanką badanego naparu ok. 113 mg azotanów, co kilkakrotnie przewyższa wartość ADI. Wielokrotne przekroczenie ADI dotyczy także mieszanki „Bronchial fix” i „Herbaty leśnej”. Spośród badanych serii herbat jedynie „Herbata rumiankowo-koperkowa” oraz „Liść borówki brusznicy” można uznać za całkowicie bezpieczne.

Należy dodatkowo zaznaczyć, że wyniki przedstawionych badań dotyczą naparów sporządzonych z użyciem wody podwójnie destylowanej, natomiast w warunkach domowych korzysta się z wody wodociągowej lub studziennej. Dane przedstawione w tabeli 2, uwzględniające zastosowanie wody wodociągowej do sporządzania naparów, wskazują, że w każdym przypadku mamy do czynienia z przekroczeniem norm ADI dla azotanów(V), co stanowi niebezpieczeństwo zdrowotne dla młodego organizmu.

Z przytoczonych danych wynika, że systematyczne podawanie niemowlęciu lub małemu dziecku ziołowych lub ziołowo-owocowych herbat może narazić je na problemy zdrowotne wynikające z przekroczenia dopuszczalnych dawek azotanów(V), tym bardziej że głównym źródłem tych związków w codziennej diecie pozostaje żywność.

Obecność azotanów(III) stwierdzono jedynie w naparze z mieszanki ziołowej „Gastrosan fix” – 12 mg·dm⁻³. Ilość ta oznacza, że wypicie w ciągu dnia 3 szklanek (5 zaleca producent) naparu z tej mieszanki, stosowanej przy niestrawności i wzdęciach, powoduje spożycie ok. 8 mg azotanów (III). Gdy zioła te stosuje się u kilkuletniego dziecka o masie ciała ok. 15 kg (ADI = 3 mg na dobę), taka ilość przekracza ponad dwukrotnie bezpieczne dzienne pobranie ustalone przez FAO/WHO, tj. 0–0,2 mg NaNO₂·kg⁻¹ m.c (Wytyczne... 1993). Należy jednocześnie pamiętać, że cytowane normy pobrania ADI odnoszą się do osób dorosłych, a w przypadku dzieci pobranie powinno być nawet 10-krotnie niższe.

Nie wykazano znaczących różnic w przypadku naparów wykonanych z użyciem wody redestylowanej i wody wodociągowej, co oznacza, że woda z kranu nie zawierała azotanów(III). Natomiast zmienna ilość azotanów(V) w poszczególnych naparach, do których użyto wody wodociągowej, w porównaniu z naparami uzyskanymi z tych samych ziół z użyciem wody redestylowanej, wynika zapewne z tego, że badania wykonywano w różnych dniach i o różnych porach.

Przeprowadzone badania świadczą o tym, że zioła, a właściwie napary z nich sporządzone, są ważnym źródłem narażenia organizmu na azotany (III) i (V), mogą więc stanowić niebezpieczeństwo dla zdrowia najmłodszych, szczególnie gdy napary wykonuje się z użyciem wody wodociągowej.

WNIOSKI

1. Obecność azotanów (V) stwierdzono we wszystkich badanych ziołach.
2. Azotany (III) oznaczono jedynie w mieszanke „Gastrosan fix”.
3. Do naparów z ziół przechodzi od 33 do 96% azotanów (V).
4. Stwierdzono znaczące różnice w zawartości azotanów (V) między naparami sporządzonymi z wody wodociągowej a naparami z wody redestylowanej.
5. Zioła i sporządzone z nich herbatki są ważnym źródłem narażenia na azotany (V), szczególnie gdy podawane są niemowlętom i małym dzieciom.

PIŚMIENNICTWO

- ASKEW G.J., FINELLI L., GENESE C.A., SORHAGE F.E., SOSIN D.M., SPITALNY K.C. 1994. *Bailorbaiss an outbreak of methemoglobinemia in New Jersey in 1992*. Pediatrics, 94:1-4.
- Azotany i azotyny. 1999. Mat. Konf. „Surowce uzupełniające i materiały pomocnicze stosowane w produkcji żywności”. AE Wrocław.
- BALCERSKA I., WĘDZISZ A., URAMOWSKI J. 1997. *Azotany i azotyny w wybranych ziołach i preparatach zielarskich*. Bromat. Chem. Toksykol., 30: 119-123
- BRANDYS J. 1999. *Toksykologia – wybrane zagadnienia*. Wyd. UJ., Kraków.
- DUCHOŃ B., HADYS. 1992. *Trzy przypadki methemoglobinemii w przebiegu zatrucia azotynami*. Rocz. PZH, 43: 267.
- GAJEWSKA R., NABRZYSKI M. 1988. *Zawartość azotanów i azotynów w mleku i odżywkach dla niemowląt i dzieci*. 39: 430-437.
- GANGOLLI S.D., van den BRANDT P.A., FERON V.J., JANZOWSKY C., KOEMAN J.H., SPELJERS G.J.A., SPIEGELHALDER B., WALKER R., WISHNOK J.S. 1994. *Nitrate, nitrite and N-nitroso compounds*. Eur. J. Pharmacol. Environ. Toxicol. Pharmacol. Sect., 292: 1-38.
- GERTIG H. 1996. *Żywność a zdrowie*. PZWL, Warszawa.
- JABŁOŃSKA E., KAMER B., PYTASZ U. 1993. Prz. Pediat., 23: 287-290.
- JABŁOŃSKI E., KAMER B. 1997. *Azotany i azotyny w wodzie pitnej jako przyczyna methemoglobinemii u 4-miesięcznego niemowlęcia*. Med. Ogólna, 32: 311-317.
- JENDRYCZKO A., DRÓDZ M. 1991. *Azotyny w żywności a rak żołądka*. Wiad. Lek., 44: 13-14.
- KASPERCZYK S., WIELKOSZYŃSKI T., TYRPIEŃ K. 1995. *Zawartość azotanów i azotynów w wodzie pitnej z rejonu Górnego Śląska*. Bromat. Chem. Toksykol., 28: 345-349.
- KOZAK A., WIŚNIEWSKA-DMYTROW H., ŻMUDZKI J. 1998. *Azotany i azotyny w mleku surowym i serach w Polsce*. Bromat. Chem. Toksykol., 31: 119-123.
- LESZCZYŃSKA T. 1994. *Azotany i azotyny w wybranych ziołach*. Bromat. Chem. Toksykol., 27: 323-325.

- MARKOWSKA A., FURMANEK W. 2000. Ocena zawartości azotanów i azotynów w dietach dzieci przedszkolnych. *Żywność*, 3: 24-25.
- MARKOWSKA A., FURMANEK W., GACKOWSKA L., SINEK B. 1999. Zawartość azotanów i azotynów w całodziennych racjach pokarmowych dzieci w wieku przedszkolnym. *Rocz. PZH*, 50: 289-297.
- NAKAMURA K., NAKAMURA F. 2003. Reduction of nitrate to nitrite with cadmium metal. *Bunseki Kagaku*, 52: 319-323.
- OLEDZKA R., POKORSKA-LIS G., MIŚKIEWICZ W. 1998. Ocena skażenia herbat, herbatek owocowych i herbatek ziołowych azotanami i azotynami. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 30: 343-347.
- Owoce, warzywa i ich przetwory. Oznaczanie zawartości azotanów i azotynów. PN-92/A-75112. Rozporządzenie MZiOS z dnia 4 IX 2000.
- Rozporządzenie MZiOS 2003. Dz.U. 37, poz. 326.
- STOLARCZYK A. 1993. Substancje szkodliwe w żywności dla niemowląt. *Klinika*, 4(8): 39-41.
- SZPONAR L., TRACZYK I. 1995. Azotany i azotyny w żywności, racjach pokarmowych i płynach biologicznych. *Żyw. Człow. Metab.*, 22: 66-77.
- SZYDŁOWSKA E., ZARĘBA S., SZYDŁOWSKI W. 2002. Azotany (III) i azotany (V) w wybranych lekach ziołowych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 35: 357-360.
- SZYDŁOWSKA E., ZARĘBA S., SZYDŁOWSKI W. 2004. Ocena poziomów azotanów (III) i (V) w fitoterapeutykach stosowanych w leczeniu chorób układu oddechowego i moczowego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 37: 71-76.
- SZYDŁOWSKA E., ZARĘBA S., SZYDŁOWSKI W. 2005. Ocena popularnych leków ziołowych stosowanych w leczeniu chorób wątroby i dróg żółciowych pod kątem zawartości azotanów (III) i (V). *Bromat. Chem. Tokskol.*, 38: 157-162.
- SZYDŁOWSKA E., ZARĘBA S., SZYDŁOWSKI W., BOLIBOK K. 2003. Azotany (III) i (V) w wybranych lekach i preparatach ziołowych stosowanych w leczeniu chorób układu pokarmowego. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 34: 327-332.
- SZYMCZAK J. 1998. Trudności analityczne azotanów i azotynów w żywności. Seminarium nt: Problemy metodyczne analizy azotanów i azotynów w żywności. Warszawa.
- TRACZYK I. 2000. Azotany i azotyny – występowanie i wpływ na organizm człowieka. *Żywność, Żywnienie, Prawo a Zdrowie*, (1): 81-89.
- TRACZYK I., SZPONAR L. 2001. Badanie zawartości azotanów i azotynów w produktach spożywczych i w wodzie pitnej. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 34: 59-64.
- WAWRZYŃIAK A., HAMUŁKA J., SKIBIŃSKA E. 2003. Obliczeniowa ocena pobrania azotanów i azotynów oraz witamin antyoksydacyjnych z całodziennymi racjami pokarmowymi przez dzieci w wieku 1-6 lat. *Rocz. PZH*, 54: 65-72.
- WIERZCHOWSKA-RENKE K., GAJEWSKA R., NABRZYSKI M. 1994. Zawartość azotanów i azotynów w ziołach. *Wiad. Ziel.*, 36: 30-31.
- WIERZCHOWSKA-RENKE K., GAJEWSKA R., NABRZYSKI M. 1995. Zawartość azotanów i azotynów w mieszankach ziołowych. *Wiad. Ziel.*, 37: 13-14.
- Wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia 1993.
- ŻBIKOWSKI Z., ŻBIKOWSKA A., BARANOWSKA A. 2000. Zawartość azotanów i azotynów w mleku surowym z różnych rejonów kraju. *Rocz. PZH*, 51: 29-35.
- ŻBIKOWSKI Z., ŻBIKOWSKA A., BARANOWSKA A. 2002. Zawartość azotanów i azotynów w mleku surowym z różnych rejonów kraju. *Rocz. PZH*, 53: 341-350.

Barbara Figura, Janusz Pluta

WPLYW OBECNOŚCI AZOTANÓW I AZOTYNÓW W WODZIE WODOCIĄGOWEJ NA POZIOM ZANIECZYSZCZEN NAPARÓW ZIOŁOWYCH

Słowa kluczowe: azotany(III), azotany(V), preparaty ziołowe, zanieczyszczenia, woda, napary ziołowe, bezpieczeństwo farmakoterapii.

Abstrakt

Azotany i azotyny są bardzo niebezpiecznymi związkami, które wskutek kumulacji w organizmie mogą powodować methemoglobinemię, awitaminozę, anemię. Ponadto wykazują mutagenność, embriotoksyczność i teratogenność oraz odpowiadają za powstawanie rakotwórczych nitrozoamin. Szczególną wrażliwość na te związki wykazują niemowlęta i małe dzieci. Poziom azotanów i azotynów w ich codziennej diecie powinien być przedmiotem specjalnego zainteresowania. Jako ważne źródło pobrania tych zanieczyszczeń należy rozpatrywać herbatki ziołowe i ziołowo-owocowe, tak chętnie stosowane w diecie i w celach leczniczych u najmłodszych. Jednym z ważnych źródeł narażenia młodego człowieka na azotany i azotyny jest także woda używana do sporządzania naparów ziołowych.

Celem pracy było określenie poziomu zawartości azotanów i azotynów w wybranych herbatkach ziołowych i ziołowo-owocowych, i określenie stopnia przechodzenia tych związków do roztworów przeznaczonych do bezpośredniego spożycia.

W celu określenia wpływu jakości wody na poziom azotanów i azotynów w herbatkach, do sporządzenia naparów używano wody redestylowanej oraz wodociągowej. Badania zawartości azotanów i azotynów prowadzono zgodnie z metodyką opisaną w PN-92/A-75112. Wykazano, że zioła, a właściwie napary, są ważnym źródłem narażenia organizmu na azotany(III) i (V) i mogą stanowić niebezpieczeństwo dla zdrowia najmłodszych, szczególnie gdy wykonuje się je z użyciem wody wodociągowej.

THE EFFECT OF III AND V NITRATES LEVEL IN TAP WATER ON CONTAMINATION OF HERBAL INFUSIONS

Keywords: nitrate, nitrite, brewer teas, contaminations, water, plant origin, safety of pharmacotherapy.

Abstract

Nitrates and nitrites are extremely dangerous compounds, which, when accumulated in the organism may cause methemoglobinemia, avitaminosis and anaemia. Moreover, they reveal mutagenic, embryotoxic and teratogenic properties as well as they are responsible for production of carcinogenic nitrozoamines. Infants and small children are especially sensitive to the compounds. Thus the level of nitrates and nitrites in their everyday diet should be of special interest. Herbal and herbal-fruit teas, often used in the diet and different therapies of the youngest patients are an abundant source of these contaminations. Moreover, water used to produce herbal infusions is an important source of exposure of a young patient to nitrates and nitrites.

The aim of the study was to determine the level of nitrates and nitrites in selected herbal and herbal-fruit teas and to evaluate to what degree the compounds pass to infusions for immediate consumption.

In order to determine the effect of quality of water on the level of nitrates and nitrites in teas, they were brewed using redistilled water and tap water. The contents of nitrates and nitrites were assessed according to the method presented in the Polish Norm (PN-92/A-75112). The investigations prove that herbs and in particular herbal teas are an important source of exposure of the organism to nitrates and nitrites, thus they may endanger the health of the youngest patients, especially when they were brewed using tap water.

Barbara Figura, Janusz Pluta

**EVALUATION OF PURITY OF CERTAIN
PAEDIATRIC PREPARATIONS OF PLANT
ORIGIN AND ITS SIGNIFICANCE FOR
THE SAFETY OF PHARMACOTHERAPY
Part 1. Heavy metals contamination
of certain paediatric preparations
of plant origin**

Department of Pharmaceutical Technology, Wrocław Medical University

INTRODUCTION

Chemical contamination with heavy metals in preparations of plant origin is associated with increasing environmental pollution. For this reason plant material for production of drugs is more and more commonly obtained from areas of special cultivation in which the levels of toxic substances are limited. On the other hand, dynamic development of industry and motorization cause constant increase of pollution of our natural environment with various gases and dusts with high level of chemical toxicity.

The consequences of pollution of the atmosphere, soil and water include heavy metals contamination of the world of plants and animals, and at the same time, of food and drugs. On the other hand, the administration of pharmaceutical products with low chemical purity levels to patients with already compromised immunity, apart from the desired therapeutic effect, may at the same time cause intoxication of the organism with noxious substances (PLUTA et al. 1984, FIGURA et al. 1998).

dr n. farm. Barbara Figura, prof. dr hab. Janusz Pluta, Department of Pharmaceutical Technology, Wrocław Medical University, Szewska 38/39, 50-139 Wrocław, Poland

Paediatric products should be the subject of especially careful analysis of the level of contamination, since child's organism is exceptionally sensitive to the toxic effects of many substances, including heavy metals.

The aim of the study was to determine the level of heavy metals contamination in certain paediatric herbal preparations. The investigations involved both, herbs, so-called herbal tea-bags which are used to prepare infusions, as well as granulated teas – dissolved in hot water and gels for teething problems.

The rate of passing of the substances to prepared infusions was determined. The presence of mercury was also investigated in powder, tablets and juice.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Perchloric acid 60% (POCH Gliwice, Poland), Nitric acid 65% (POCH, Gliwice, Polska), bi-distilled water, lead acetate (POCH, Gliwice, Polska), zinc chloride (Merck, Germany), cuprum acetate (POCH, Gliwice, Poland), tea bags: Bobofen fix (Herbapol Lublin), Fructus

Myrtilli fix (Herbapol Lublin), Bronchial fix (Herbapol Lublin), Flatuvit fix (PhytoPharm, Kłęka), Fito-mix 9 fix (Herbapol Lublin), Fructus Foeniculi fix (Herbapol Lublin), Anthodium Chamomillae fix (PhytoPharm, Kłęka), Inflorescentia Tiliae fix (PhytoPharm, Kłęka), Folium Melissa fix (Herbapol Lublin), Folium Menthae piperitae fix (Herbapol Lublin), Folium Menthae piperitae fix (PhytoPharm, Kłęka), Nervinum fix (Herbapol Lublin) Fructus Rubi idaei fix (Herbapol Lublin), Fito-mix 4 fix (Herbapol Lublin), Folium Menthae piperitae cum malus fix (Herbapol Lublin), Anthodium Chamomillae cum mell et lemon fix (Herbapol Lublin); instant granulated teas: Sedative HIPP, Lemon with vit C Impress, Foeniculi Impress, Foeniculi HIPP, Fruit with vit. C Impress, Orange with vit. C Impress, Chamomile HIPP, Chamomile Impress, Digestive HIPP, Herbal Impress, Plantex (Lek Poland); teething gels: Aperisan (Dentinox), Bobodent (Hasco-Lek); Other: Pulvis Magnesie cum Rheo, Echinapur - tabulettae (Herbapol Poznań), Succus Echinacaeae (Herbapol Poznań).

Preparation of samples

Herbal mixtures were mineralized by means of a dry method and a 1:1 mixture of perchloric acid and nitric acid was added. Tea bags were brewed according to the leaflet and the brew was mineralized with acid mixture.

Measurements

The determination of the content of Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb was performed by means of a ASA spectrophotometer – Spectro Lab.

Hg of the sample was determined in raw material after mixing and crumbling, without diluting. The determinations were performed by means of mercury selective ASA method with the use of AMA -254 analyzer (AL-TECH) (SZCZEPANIAK 1999, *Determination of mercury...*).

RESULTS AND DISCUSSION

The results of measurements of heavy metals levels in herbal teas and teething gels (Tables 1–5) indicated that the investigated metals were present in all the products.

It should be remembered that if the herbal raw material contains certain amounts of natural microelements, which form so-called background, their excess together with the presence of cadmium, lead or mercury is harmful for human organism. Especially dangerous for the organism are Pb, Cd, Hg, and As and for this reason their permissible levels have been determined (*Order of the Minister of Health...*2003).

According to the recommendations of the Ministry of Health and Social Welfare (MZiOŚ) of 2003, the allowable levels of Pb in herbal and fruit teas for adults are $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, for Cd – $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Hg – $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and As $0.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. In case of the products for infants and young children, the allowable levels of heavy metals contamination are much more restrictive and are: $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ – Pb, $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ – Cd, $0.005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ – Hg and $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ – As (*Order of the Minister of Health...*2003).

As indicated by data presented in Table 1, cadmium was present in all the investigated herbal and herbal-fruit tea bags, although in trace amounts. Cadmium does not have any physiological activity, and its presence in the organism disturbs metabolic cycles, decreases production of insulin, causes hypochromic anaemia (SEŃCZUK 1999). Allowable daily intake of this element according to WHO (NIKONOROW 1997) is 0.2 mg for an adult person. This means that the investigated tea bags are basically safe as regards cadmium.

Lead was also found in all the investigated tea bags, although in five of them in trace amounts. The remaining tea bags contained much higher levels of lead than allowed by Ministry of Health and Social Welfare RP norms, $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, the highest levels being found in Fructus Myrtilli tea bags – $8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and slightly lower, $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ – in Inflorescentia Tiliae and Nervinum. The above data demonstrate that the allowable level of lead was many times exceeded in seven teas. This must arise concern, the more

Table 1
Tabela 1Content of heavy metals in tea bags (mean $\pm$ SD) (mg·kg⁻¹)
Zawartość metali ciężkich w herbatach ekspresowych (mg·kg⁻¹)

Name of the preparation Nazwa preparatu	Batch and manufacturer Nr partii	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe
Bobofen	1012002L Herbapol	+	1.400 ± 0.2331	9.000 ± 0.3622	50.830 ± 0.9866	47.000 ± 1.0232	95.900 ± 1.6321
Fructus Myrtylli	3012004L Herbapol	+	8.100 ± 0.03214	11.000 ± 0.3654	93.080 ± 2.2975	79.750 ± 2.5511	150.550 ± 7.3301
Bronchial	1032002L Herbapol	+	+	3.950 ± 0.02145	18.430 ± 0.01527	32.250 ± 1.3952	42.000 ± 1.1244
Fito-mix 9	2022002L Herbapol	+	3.700 ± 0.0232	10.000 ± 0.3654	62.180 ± 0.1254	46.500 ± 1.7351	306.800 ± 3.1022
Flatuvit	2065211 PhytoPharm	+	2.600 ± 0.0143	2.350 ± 0.0361	1.080 ± 0.0233	35.000 ± 0.5230	90.900 ± 1.6914
Fructus Foeniculi	2022003L Herbapol	+	+	37.250 ± 0.2412	61.930 ± 1.3354	49.000 ± 1.4023	255.300 ± 6.2112
Anthodium Chamomillae	101131111 PhytoPharm	+	+	8.750 ± 0.1254	89.030 ± 1.3214	95.750 ± 1.2751	165.500 ± 2.5133
Inflorescentia Tiliae	10041706 PhytoPharm	+	5.700 ± 0.2234	2.900 ± 0.0236	16.430 ± 0.3561	42.500 ± 1.9724	90.650 ± 1.7385
Folium Melissae	6032002B Herbapol	+	2.700 ± 0.0334	12.000 ± 0.3654	40.400 ± 0.9630	69.500 ± 1.7802	182.200 ± 1.7440
Folium Menthae pip.	4032003B Herbapol	+	+	14.250 ± 0.2365	88.080 ± 1.1121	61.500 ± 2.9631	175.250 ± 1.8404
Folium Menthae pip.	1004805 PhytoPharm	+	+	12.250 ± 0.6547	88.230 ± 1.2563	66.500 ± 2.4332	193.400 ± 3.0800
Nervinum	2022002L Herbapol		5.600 ± 0.1231	24.000 ± 1.3655	56.180 ± 1.3654	128.000 ± 2.5633	343.450 ± 3.2711

+ trace amounts – ilości śladowe

that lead is especially dangerous as it exerts harmful effects already at low doses and the effects are more noxious the younger the affected organism. Accumulation of this element leads to severe neurological lesions, anaemia, lead-poisoning and developmental disturbances in the young organism (SEŃCZUK 1999).

Mercury is another heavy metal which has been considered especially harmful for the organism by WHO and the Ministry of Health and Social Welfare. Clinical symptoms of toxic effect of mercury depend on the type of compound. Organic compounds dissolve in lipids and readily pass through

Table 2
Tabela 2The content of mercury in preparations of plant origin (mean±SD)
Zawartość rtęci w preparatach ziołowych

Kind of preparation Rodzaj preparatu	Name of the preparation Nazwa preparatu	Hg (mg·kg ⁻¹)
Tea in tea bags	Folium Melissaе	0.03304±0.000147
	Fructus Rubi ideі	0.03263±0.000365
	Nervinum	0.02272±0.001123
	Fito-mix 9	0.01855±0.000332
	Folium Menthae piperitae	0.01727±0.0004423 0,003265
	Fructus Myrtilli	0.01418±0.001841
	Folium Menthae piperitae cum malus	0.01339±0.000232
	Fructus Cerasi	0.01251±0.000365
	Anthodium Chamomillae cum malus et lemon	0.00804±0.000221
	Anthodium Chamomillae	0.00619±0.00033
	Bobofen	0.00536±0.000321
	Fructus Foeniculi	0.00511±0.000651
Granulated teas	Sedative HIPP	0.01799±0.006956
	Phoeniculi HIPP	0.01016±0.004587
	Digestive HIPP	0.00645±0.000725
	Chamomile Impress	0.00823±0.000963
	Fruit with wit. C	0.00639±0.000511
	Plantex	0.0086±0.0002236
Teething gels	Aperisan	0.00239±0.000369
	Bobodent	0.00165±0.000112
Other	Pulvis Magnesiaе cum Rheo	0.00803±0.000123
	Echinapur	0.00781±0.000655
	Succus Echinacaeae	0.00012±0.000087

cell membranes, cross the placenta and get to the foetus and to the milk of lactating women (SEŃCZUK 1999, CLARKSON 1997). The most severe consequences of mercury include neurotoxicity, teratogenicity and embryotoxicity (NIKONOROW 1997, *Kryteria zdrowotne...*1983, CLARKSON 1997). As indicated by data presented in Table 2, eight out of 12 teas contained mercury at levels higher than 0.01 mg·kg⁻¹, which is considered an allowable norm. The highest levels of mercury were found in the following products: Folium Melissaе, Fructus Rubi ideі and Nervinum – in which the levels of mercury were higher than 0.02 mg·kg⁻¹.

Apart from so far discussed elements, other elements were determined, i.e. cuprum, manganese, zinc and iron, which are indispensable for normal functioning of the organism, but in higher concentrations may be harmful.

Cuprum is considered to be one of the most significant microelements necessary for normal oxidation and reduction processes. It affects iron and collagen metabolism.

Average daily requirements for an adult person are 2–3 mg, and doses higher than $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ are considered the maximum tolerated intake from all sources (SEŃCZUK 1999, NIKONOROW 1997, GERTING 1998). The symptoms of cuprum intoxication include among others kidneys and liver damage, diarrhoea, intestinal spasms, inflammation of mucous membranes (SEŃCZUK 1999, NIKONOROW 1997, GERTING 1998).

The highest levels of cuprum (Table 1) were found in Fructus Foeniculi brew – $37.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and Nervinum – $24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The remaining teas contained lower levels of cuprum, which ranged from $2.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Flatuvit to $14.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Folium Menthae piperitae. However these are not very high levels, taking into account natural levels of cuprum in plants, which are referred to as "background" and range from 5 to $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (RUMIŃSKA 1983).

In case of zinc, the allowable levels in food products containing over 50% of solid mass according to regulations of the year 1990 (*Order of the Minister of Health...*1990), are up to $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, while the daily recommended dietary intake is 12 mg and differs in relation to age, gender and physiological condition of the organism. An average level of zinc in herbs ranges from $16\text{--}47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (RUMIŃSKA 1983).

Zinc in trace amounts activates enzymatic processes and is a component of some enzymes. Zinc in excess is considered harmful. The mechanism of toxic effect consists in competing in metabolic processes with other metals, e.g. with calcium, cuprum and iron. Chronic intoxication is characterized by gastrointestinal disturbances, changes in blood count, hearing loss and sleep disturbances (SEŃCZUK 1999).

The levels of zinc in the investigated teas (Table 1) were from $128 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Nervinium to $32.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Bronchial. These are levels higher than background, but the final assessment should consider the fact that the teas are not administered per os, but are drunk in the form of brew.

Manganese plays a very important role in carbohydrates and lipids metabolism. As a component of an enzyme responsible for decreasing the concentration of free radicals, it prevents the development of carcinogenesis. Investigations have shown that deficit of manganese may contribute to diabetes mellitus, while its excess causes Parkinson-like symptoms. Allowable daily intake of manganese is 5 mg (SEŃCZUK 1999).

The highest levels of manganese in tea bags (Table 1) were found in the following products: Fructus Myrtilli – $93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Anthodium Chamo-

millae, Folium Menthae piperitae – about $89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ each. The lowest levels of manganese were detected in Flatuvit tea – $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The measured levels do not exceed the natural content of this element in herbs and thus they should not pose any chemical hazards even for the youngest organisms.

Iron is a permanent and a very important component of human organism. Its ions participate in the synthesis of haemoglobin, myoglobin and ferroporphyrin enzymes. However when the therapeutic dose is exceeded,

Table 3
Tabela 3

The content of heavy metals in brewed teas (mean $\pm$ SD) ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Zawartość metali ciężkich w naparach ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Name of preparation Nazwa preparatu	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe
Bobofen	-	+		6.670 ± 0.2230	4.680 ± 0.2241	2.180 ± 0.0642
Fructus Myrtylli	-	+	0.120 ± 0.0122	0.360 ± 0.0783	6.560 ± 0.3263	12.000 ± 0.7790
Bronchial	-		0.160 ± 0.0051	1.740 ± 0.1424	2.080 ± 0.0968	14.330 ± 0.6522
Fito - mix 9	-	+	0.610 ± 0.1301	0.930 ± 0.0654	6.660 ± 0.1425	33.830 ± 1.1124
Flatuvit	-	+	0.230 ± 0.1107		3.000 ± 0.0678	4.100 ± 0.1476
Fructus Foeniculi	-	-	0.610 ± 0.1232	1.930 ± 0.3212	3.750 ± 0.0232	10.500 ± 0.7454
Anthodium Chamomillae	-		0.500 ± 0.0683	11.040 ± 0.9881	3.750 ± 0.0699	16.870 ± 0.7791
Inflorescentia Tiliae	-		0.160 ± 0.0523	0.940 ± 0.0365	5.000 ± 0.0663	1.600 ± 0.0556
Folium Melissae	-	+	0.700 ± 0.0987	14.080 ± 0.7475	3.750 ± 0.0412	13.250 ± 0.9984
Folium Menthae pip. Herbapol	-	-	1.000 ± 0.1251	14.950 ± 0.8660	3.750 ± 0.0996	9.250 ± 0.7981
Folium Menthae pip. PhytoPharm	-	-	+	12.580 ± 0.6992	3.750 ± 0.1244	14.800 ± 1.1125
Nervinum	-	+	1.000 ± 0.0665	5.990 ± 0.0222	7.500 ± 0.3353	30.750 ± 1.3651

+ trace amounts – ilości śladowe

it may be the reason of acute intoxication especially in children. Daily intake of iron for an adult person is 15 mg, while the natural content in herbs may reach even up to $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (SEŃCZUK 1999, RUMIŃSKA 1983).

Among the investigated products, the highest content of iron (Table 1) was found in Nervinium – $343.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, in Fito-Mix-9 – $306.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and in Folium Menthae piperitae – $193.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The levels do not arise and reservations from the toxicological point of view.

Evaluating the potentially dangerous consequences of increased levels of heavy metals in herbal mixtures for the patient's organism, it should be borne in mind that the teas are brewed.

The process of brewing significantly decreases the levels of microelements taken in by the patient in comparison to the initial product, what is evidenced by data presented in Table 3.

As indicated by the data, the presence of cadmium was not confirmed in any of the brews, while lead was found in seven products and only in trace amounts. This means that even if the recommended doses are exceeded, the element gets to the patient's organism in trace amounts and it does not any danger to the health.

The remaining heavy metals displayed significant differences in their levels in brews (Table 4). This was due to the differentiated qualitative and quantitative composition of herbal mixtures. The lowest degree of passing to a brew was observed in cuprum – from 1% to 10%, while the highest was observed in case of iron and manganese – from 2% to 34%. However in neither of the cases administration of a brew even to a baby will cause a significant increase of daily intake of cuprum, manganese, zinc and iron. Mercury only slightly dissolves in water, from $0.6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ to $4 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ depending on the kind of compound and availability of oxygen (SEŃCZUK 1999, SZPADT 1994, GALAL-GORCHEV 1993).

This means that when a patient drinks e.g. a glass of Folium Melissa brew, about 0.0001 mg of mercury is introduced to his organism, which does not cause any hazards to his health, even if it is a baby.

On the other hand, herbal teas should not be yet another source of toxic substances, which accumulate in the tissues and are the more harmful the younger organism is affected.

Table 5 presents the findings of examinations of the level of heavy metals in granulated – instant herbal teas and teething gels.

None of them contained cadmium. Lead was present in all the granulated preparations in amounts similar to those which were found in tea bags. The highest level of lead was found in Plantex – $7.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and Chamomile tea Impress – $6.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The remaining teas contained on an average $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of lead. This means that the level of lead is higher than allowable norm recommended by MZiOŚ, i.e. $0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. These preparations are given to children in the form of a drink after dissolving a determined dose in

water. Usually, from 4 to 10 g of the granulate and about 150 ml of water are used. Thus the administration of one dose of tea to a baby means that on an average 0.01 to 0.07 mg of lead are introduced to the organism. This is not little, taking into account that an adult person can safely absorb 0.3 mg without any effect on the organism. The norms for children are usually ten times lower. Thus the investigated instant teas cannot be considered safe in relation to small children, for whom they are indicated.

Cuprum, manganese, zinc, iron and mercury (Tables 2 and 5) were present in granulated teas in significantly lower amounts than in tea bags. After preparing a drink according to the instruction on a leaflet, we do not introduce to the organism of small children any significant amounts of the microelements.

Comparing data presented in Tables 3 and 4, we can observe that the process of brewing tea is able to reduce significantly the level of microelements in comparison to the initial product. Taking into account the allowable

Table 4
Tabela 4

The percentage of heavy metals extraction to brewed teas
Procent ekstrakcji metali ciężkich do naparów

Name of preparation Nazwa preparatu	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe
	(%)					
Bobofen	-	-	+	13.120	9.950	2.270
Fructus Myrtylli	-	+	1.090	0.360	8.280	7.900
Bronchial	-	-	4.050	9.450	6.450	34.110
Fito - mix 9	-	+	6.100	1.490	14.320	11.020
Flatuvit	-	+	9.780	-	8.570	5.400
Fructus Foeniculi		-	1.630	3.200	7.650	4.120
Anthodium Chamomillae	-	-	5.710	12.400	3.910	10.200
Inflorescentia Tiliae	-	+	5.510	5.720	11.760	1.760
Folium Melissae	-		5.830	34.780	5.390	7.270
Folium Menthae pip. Herbapol	-	-	7.010	16.970	6.090	5.270
Folium Menthae pip. PhytoPharm		-	-	12.550	5.640	5.040
Nervinum	-	+	4.160	10.660	5.850	8.950

+ trace amounts – ilości śladowe

Table 5

Tabela 5

The content of heavy metals in instant granulated teas and teething gels (means $\pm$ SD) ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
 Zawartość metali ciężkich w herbatach granulowanych i żelazach na ząbkowanie ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Name of preparation Nazwa preparatu	Bath and manufacturer Nr partii	Cd	Pb	Cu	Mn	Zn	Fe
Lemon with vit. C Impress	L-91472 Kruger	-	3.000 ± 0.2365	3.000 ± 0.1788	2.730 ± 0.2244	+	42.500 ± 1.0221
Foeniculi Impress	L-181731 Kruger	-	3.350 ± 0.0353	5.000 ± 0.0269	0.730 ± 0.02554	+	40.500 ± 1.3321
Foeniculi HIPP	L-93142 HIPP GmbH	-	4.200 ± 0.0236	5.500 ± 0.0487	1.550 ± 0.0689	5.700 ± 0.3265	25.000 ± 0.8799
Fruit with vit. C Impress	L-00731 Kruger	-	3.450 ± 0.0412	2.500 ± 0.0635	1.130 ± 0.0611	+	11.750 ± 0.7456
Orange with vit. C Impress	L-9265 Kruger	-	3.100 ± 0.0089	11.300 ± 0.5840	0.900 ± 0.0325	7.500 ± 0.0224	20.750 ± 0.6699
Chamomile HIPP	L-181771 HIPP GmbH	-	3.550 ± 0.0042	4.500 ± 0.0322	5.870 ± 0.2236	7.500 ± 0.1133	53.250 ± 1.0123
Chamomile Impress	L-92651 Kruger	-	6.500 ± 0.0298	2.350 ± 0.0244	+	13.750 ± 0.3365	66.000 ± 0.8989
Sedative HIPP	L-181932 HIPP GmbH	-	3.550 ± 0.0513	2.500 ± 0.0392	0.200 ± 0.0042	2.500 ± 0.0221	13.500 ± 0.7532
Digestive HIPP	L-181932 HIPP GmbH	-	3.550 ± 0.0411	3.000 ± 0.0421	0.230 ± 0.0096	+	147.500 ± 1.9636
Herbal Impress	L-00041 Kruger	-	4.900 ± 0.0223	4.500 ± 0.2112	1.480 ± 0.0321		12.250 ± 0.0556
Plantex	1012003 Lek	-	7.700 ± 0.6325	1.600 ± 0.0415	+	19.500 ± 0.2214	41.050 ± 0.4411
Aperisan	Dentinex 1001	-	2.400 ± 0.0653	8.750 ± 0.1452	1.830 ± 0.0784	23.750 ± 0.2236	45.750 ± 0.6398
Bobodent	HascoLek 11003	-	1.850 ± 0.0069	0.500 ± 0.0041	2.080 ± 0.0142	23.750 ± 0.6523	32.750 ± 0.4112

+ trace amounts – ilości śladowe

daily intake of heavy metals and their content in brews for immediate consumption, we can conclude that tea bags do not cause any danger to an adult organism. However in the case of babies and small children this means that a significant portion of allowable daily intake is delivered with the tea. This is the more disturbing that the major intake of bioelements

should be from food and not herbal teas. Moreover, vegetable food contains less bioavailable form of microelements than meat and fish (GALAL-GORCHEV 1993, PLUTA et al. 1984, GERTING 1998).

The investigations also included two dental gels used in teething babies: Aperisan and Bobodent. As shown in Table 2 and 5, none of the gels contained cadmium, but both of them contained lead and mercury. Also, a relatively high dose of iron – $45.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $32.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ as well as zinc – $23.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in both products and $8.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of cuprum in Aperisan may arise restrictions.

However, taking into account dosage regimen of both products, the delivered amounts of heavy metals are insignificant for the organism.

The level of mercury was additionally assessed in Pulvis Magnesiae cum Rheo, Echinapur tabl. and Succus Echinacaeae (Table 2). The determined levels of mercury were insignificant in all of the drug forms – they did not exceed the level of $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

REFERENCES

- CLARKSON T. W. 1997. *The toxicology of mercury*. Crit. Rev. Clin. Lab. Sci., 34: 369-403.
- Determination of mercury vapours by means of AAS method*. PN-90/Z-04/33.06.
- FIGURA B., PLUTA J., LORENZ K. 1998. *Assessment of the level of certain heavy metals in polish galenic preparations*. Pharmazie, 53: 458-462.
- GALAL-GORCHEV H. 1993. *Dietary intake, levels in food and estimated intake of lead, cadmium, and mercury*. Food Additives and Contaminations, 1: 115-128.
- GERTING H. 1998. *Żywienie człowieka*, PWN, Warszawa.
- Kryteria zdrowotne środowiska*. 1983. T 1. *Rtęć*. PZWL, Warszawa.
- NIKONOROW M. 1997. *Zanieczyszczenia chemiczne i biologiczne żywności*. WNT, Warszawa.
- Order of the Minister of Health on maximum allowable levels of chemical and biological contamination in food, food elements, additives and adjuvants used in food processing or on the surface of food*. Dz. U. 03.37.32 of March 4, 2003.
- Order of the Minister of Health on maximum allowable levels of chemical and biological contamination in food, food elements, additives and adjuvants used in food processing or on the surface of food*. Monitor Polski 1990.
- PLUTA J., FIGURA B., LORENZ K. and WENDT L. 1984. *Investigations of content of heavy metals in chosen dosage forms of drugs of vegetal origin*. Pharmazie, 44: 222-224.
- RUMIŃSKA A. 1983. *Rośliny lecznicze*. PWN, Warszawa.
- SEŃCZUK W. 1999. *Toksykologia*. PZWL, Warszawa.
- SZCZEPANIAK W. 1999. *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. PWN, Warszawa.
- SZPADT R. 1994. *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami*. Bibl. Monitoringu Środowiska, 6-7.

Barbara Figura, Janusz Pluta

**EVALUATION OF PURITY OF CERTAIN PAEDIATRIC PREPARATIONS
OF PLANT ORIGIN AND ITS SIGNIFICANCE FOR THE SAFETY
OF PHARMACOTHERAPY**

**Part 1. Heavy metals contamination of certain paediatric preparations
of plant origin**

Keywords: heavy metals, preparation of plant origin, contaminations, paediatric preparations.

Abstract

The main reason responsible for the presence of contaminations such as heavy metals in plant products is increasing environmental pollution. As a consequence of contamination, the elements penetrate the plant and animal world as well as food and drugs. The presence of heavy metals was traced in all the investigated herbal preparations, the highest levels being found in tea bags, slightly lower – in granulated teas and gels for difficult teething. The passage of the metals to tea bags varied from 1% to 35%. Many of the investigated preparations cannot be recognized as safe as regards the levels of heavy metals, especially in relation to young children.

**OCENA CZYSTOŚCI PEDIATRYCZNYCH PREPARATÓW POCHODZENIA
ROŚLINNEGO I JEJ ZNACZENIE DLA BEZPIECZEŃSTWA FARMAKOPTERAPII**

**Cz. I. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi wybranych pediatrycznych
preparatów roślinnych**

Słowa kluczowe: metale ciężkie, preparaty ziołowe, zanieczyszczenia, preparaty pediatryczne.

Abstrakt

Główną przyczyną obecności w preparatach pochodzenia roślinnego zanieczyszczeń, takich jak metale ciężkie, jest wzrastające zatrucie środowiska. Konsekwencją skażenia jest ich przenikanie do świata roślin i zwierząt, a tym samym do żywności i leków. We wszystkich badanych preparatach ziołowych stwierdzono obecność metali ciężkich, przy czym najwięcej znajdowało się w herbatach ekspresowych, nieco mniej w herbatach granulowanych i żelach na żądkowanie. Przechodzenie metali do naparów z herbat ekspresowych było zróżnicowane i wynosiło od 1% do 35%. Wiele spośród przebadanych preparatów nie można uznać za bezpieczne pod względem poziomu metali ciężkich, szczególnie w odniesieniu do małych dzieci.

Barbara Figura, Janusz Pluta

**EVALUATION OF PURITY OF CERTAIN
PAEDIATRIC PREPARATIONS
OF PLANT ORIGIN AND
ITS SIGNIFICANCE FOR THE SAFETY
OF PHARMACOTHERAPY**

**Part 2. Contamination
with organochlorine pesticides
of paediatric preparations of plant origin**

Department of Pharmaceutical Technology, Wrocław Medical University

INTRODUCTION

Among numerous factors of chemical hazards, special significance is attributed to substances with high biological activity and a wide range of potential harmful effect on human beings and other forms of life. This group of substances includes pesticides. Pesticides are a group of synthetic compounds which do not occur in nature, but are introduced to biocenosis as a result of intentional action of man. They have become the main weapon against pests and diseases of plants.

However, with time their presence in all the elements of the ecosystem, accumulation in animal and human organisms, biological concentration in the alimentary chain and weakening of expected effect associated with

rapidly developed resistance in pests have resulted in the limitations in their use and production (NAMEŚNIK 1995).

The potential hazards associated with organochlorine insecticides are best characterized by their prolonged presence in the soil. Duration of their persistence in the soil ranges from 5 years in case of lindan to about 12 years in case of DDT. On the other hand, as the compounds are able to spread, they contaminate plants, drinking water and animals and hence food products long time after being used. Resistance to technological and culinary processes provides favourable conditions for the residues of pesticides to penetrate human organisms (NAMEŚNIK 1995, SEŃCZUK 1999, MŁODECKI et al. 1982, ZAKRZEWSKI 1997).

Single ingestion of a high dose of pesticides may result in acute poisoning with acute clinical symptoms often resulting in lethal outcome. The course and severity of poisoning depend not only on the properties of the toxic substance, but also on the somatic properties of the organism, age, sex and condition of health. Not less dangerous are chronic poisonings resulting from accumulation of organochlorine pesticides in the tissues of the organism.

Children are especially exposed to the effect of pesticides and their residues, not only through direct contact, but also as a result of indirect ingestion with mother's milk or food and also in the form of herbal teas and other therapeutic products of plant origin (PLUTA 1988, 1989, 1990).

The aim of the study was to evaluate the level of organochlorine pesticides contamination of certain paediatric preparations of plant origin. The investigations involved both tea bags used to prepare infusions as well as granulated instant teas and teething gels. The degree of transfer of the pesticides to prepared infusions has also been assessed.

MATERIALS AND METHODS

Materials

The material included eleven teas of different kinds in tea bags manufactured in Poland, eleven granulated teas from Impress, Kruger and Plantex series, as well as two gels for difficult teething manufactured by Dentinox and Hasco-Lek. Tea bags included either single herbs or a mixture of different herbal raw materials.

Moreover, infusions prepared according to the manufacturer's instruction on tea boxes were analyzed chemically and the degree of pesticides transfer to the form designed for direct intake was assessed.

All the preparations were designed for the youngest patients – infants and small children and were purchased in Wrocław's pharmacies.

Methods

Weighed exact 10g tea samples were fragmented in a mortar and extracted with methanol and hexan. The purified eluate was analyzed chromatographically (PLUTA 1990). Infusions were prepared according to the manufacturer's instruction on tea box. Water extract was evaporated on water bath at about 90°C to obtain the volume of 10 ml and next treated in the same way as dry mass.

Identification and quantitative assessment of pesticide content

Quantitative and qualitative assessment was performed using N-503 Gas Chromatograph manufactured in Poland with the use of recombination detector with Ni 63 radiation source. Partition was performed on a column filled with a mixture of silicone oils 15% QF-1 and 10% DC-200 in 1:1 ratio, on Gas Chrom Q 80/100 msh vehicle. Glass columns with the length of 2 m and diameter of 1 inch were used. The compounds were identified by comparison of retention times of the components of the investigated mixture with retention times of the model mixture.

Model mixtures were prepared by dilution from crystalline compounds of pp'DDT; pp'DDD; pp'DDE; DMDT; HCH; aldrin; dieldrin.

The assessment of the amount of the remaining organochlorine compounds in a given sample was five times repeated and the calculated average was accepted as the final result.

Accuracy of the method was determined on the basis of recovery coefficient. The results of analysis of 5 samples enriched with the investigated organochlorine compounds were taken into account.

The recovery rate of investigated pesticides was from 80% to 93%.

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the investigations are presented in Tables 1–4. Table 1 contains data from measurements of the content of organochlorine pesticides in tea bags.

The investigations have shown that the residues of organochlorine pesticides were found in the majority of analyzed samples. The most commonly occurring compounds were HCH, aldrin, DDE and DMDT.

The findings revealed that DDT with its metabolites and DMDT were most abundant in herbal material.

The highest content of DDT and metabolites was found in *Fructus Myrtilli* – 0.665 mg·kg⁻¹, *Inflorescentia Tiliae* – 0.386 mg·kg⁻¹ and *Folium Menthae piperitae* – 0.312, and also in Bobofen tea – 0.276 mg·kg⁻¹.

Table 1
Tabela 1

The content of organochlorine pesticides in tea bags (means $\pm$ SD)
Zawartość pestycydów chlorowcopochodnych w herbatach ekspresowych

Name of preparation Nazwa preparatu	Batch and manufacturer Nr partii	The content – Zawartość (mg·kg ⁻¹)							
		HCH	ALDRIN	DIELDRIN	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	DDT + metabolites	DMDT
Fructus Myrtylli Herbalux	7003002	0.005 ±0.0017	0.005 ±0.0015	0.017 ±0.0083	0.033 ± 0.0163	0.177 ±0.0075	0.455 ±0.1785	0.665±0.1446	0.333 ±0.1556
Inflorescentia Tiliae	00242292 PhytoPharm	0.312 ± 0.0063	-	-	0.386 ±0.0266	-	-	0.386±0.0134	0.666 ± 0.1223
Folium Menthae pip.	4032003B Herbapol	0.327 ±0.1628	-	-	0.191 ±0.0450	-	0.121 ±0.005	0.312±0.0127	0.222 ± 0.0335
Bobofen	021202L Herbapol	0.316 ± 0.1570	0.016 ±0.0056	-	0.027 ±0.0005	0.193 ±0.0345	0.056 ±0.0254	0.276±0.0365	0.167 ±0.0746
Nervinum	2022002L Herbapol	-	0.013 ±0.0075	-	0.114 ±0.0495	-	-	0.114±0.0365	-
Fructus Foeniculi	1012002L Herbapol	0.015 ±0.0006	0.385 ±0.0164	0.047 ±0.0163	-	-	0.091 ±0.0069	0.091±0.0182	0.259 ±0.0085
Flatuvit	902420032 PhytoPharm	0.018 ±0.0093	0.163 ±0.055	0.039 ±0.0084	0.091 ±0.0137	-	-	0.091±0.0136	-
Fructus Rubi ideī	S-11-L Herbapol	0.001 ±0.0007	0.003 ±0.0005	0.008 ± 0.0011	0.002 ±0.0007	0.009 ±0.0005	0.025 ±0.002364	0.036±0.00429	0.074 ±0.0015
Bronchial	31002L Herbapol	0.005 ±0.0022	-	-	0.006 ±0.0005	-	-	0.006±0.0029	0.011 ±0.0015
Anthodium Chamomillae	234282 PhytoPharm	0.055 ±0.0055	0.673 ±0.0245	-	-	-	-	-	-
Fito - mix 9	2022002L Herbapol	0.003 ±0.0005	-	-	-	-	-	-	-

Table 2
Tabela 2

The content of organochlorine pesticides in instant granulated teas and teething gels
Zawartość pestycydów chlorowcopochodnych w herbatach granulowanych i żelach na ząbkowanie

Name of preparation Nazwa preparatu	Batch and manufacturer Nr partii	The content – Zawartość (mg·kg ⁻¹)							
		HCH	ALDRIN	DIELDRIN	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	DDT + metabolites	DMDT
Sedative HIPP	L-187861	0.163 ±0.0891	0.046 ±0.0056	-	0.027 ±0.0066	-	0.008 ±0.0054	0.035 ±0.0042	0.02 ±0.0045
Digestive HIPP	L-181932	-	-	-	-	-	-	-	-
Chamomile HIPP	L-181771	-	-	-	-	-	-	-	-
Foeniculi HIPP	L-181731	-	-	-	-	-	-	-	-
Foeniculi Impress	L-93142	-	-	-	-	-	-	-	-
Chamomile Impress	L-92651	-	-	-	-	-	-	-	-
Herbal Impress	L-00041	-	-	-	-	-	-	-	-
Lemon with vit. C Impress	L-91472	-	-	-	-	-	-	-	-
Orange with vit. C Impress	L-92771	-	-	-	-	-	-	-	-
Fruit with vit. C Impress	L-00731	-	-	-	-	-	-	-	-
Plantex	0753806A	-	-	-	-	-	-	-	-
Bobodent	11003	0.003 ±0.0011	0.016 ±0.0036	-	0.002 ±0.0009	0.007 ±0.0006	-	0.009 ±0.0011	0.039 ±0.0045
Aperisan	1001	-	-	-	-	-	-	-	-

Table 3
Tabela 3

The content of organochlorine pesticides in brewed teas (mean $\pm$ SD)
Zawartość pestycydów chlorowcopochodnych w naparach

Name of preparation Nazwa preparatu	The content – Zawartość (mg · kg ⁻¹)							
	HCH	ALDRIN	DIELDRIN	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	DDT + metabolites	DMDT
Folium Menthae pip.	0.1300 $\pm$ 0.0144	-	-	0.1820 $\pm$ 0.0159	-	-	0.1820 $\pm$ 0.0758	-
Inflorescentia Tiliae	0.0800 $\pm$ 0.0095	-	-	0.1010 $\pm$ 0.0095	-	-	0.1010 $\pm$ 0.0884	0.4900 $\pm$ 0.0612
Nervinum	-	-	-	0.0900 $\pm$ 0.005	-	-	0.0900 $\pm$ 0.0721	-
Flatuvit	0.0300 $\pm$ 0.0326	0.0200 $\pm$ 0.0052	0.0200 $\pm$ 0.0105	0.0800 $\pm$ 0.0052	-	-	0.0800 $\pm$ 0.008	-
Bobofen	0.0100 $\pm$ 0.0030	0.0100 $\pm$ 0.0163	-	0.0200 $\pm$ 0.0052	-	-	0.0200 $\pm$ 0.0055	-
Fructus Myrtylli	0.0010 $\pm$ 0.0005	0.0030 $\pm$ 0.0008	0.0080 $\pm$ 0.0012	0.0100 $\pm$ 0.0060	-	-	0.0100 $\pm$ 0.0013	-
Bronchial	0.0030 $\pm$ 0.0003	-	-	0.0050 $\pm$ 0.0028	-	-	0.0050 $\pm$ 0.0005	-
Fructus Foeniculi	-	-	-	-	-	-	-	-
Fructus Rubi idei	-	-	-	-	-	-	-	-
Anthodium Chamomillae	-	-	-	-	-	-	-	-
Fito -mix 9	-	-	-	-	-	-	-	-

The assessed contents mean that the allowance for pesticides, $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, was exceeded (WHO and Ministry of Health and Social Welfare RP). Out of 11 investigated preparations in which the residues of organochlorine pesticides were identified, only two were free from DDT and its metabolites: *Anthodium Chamomillae* and *Fito-mix 9*.

Contamination of the investigated material with DMDT was found to be equally high: $0.666 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in *Inflorescentia Tiliae* and $0.333 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in *Fructus Myrtylli*, 0.259 in *Fructus Foeniculi* and 0.222 in *Folium Menthae piperitae*.

Taking into account lower toxicity of this compound, the level of contamination may be considered relatively safe, and the obtained results were affected by the fact that some of the investigated herbs contain volatile oils which dissolve and accumulate organochlorine pesticides.

A similar assumption can be made in case of the content of aldrin in *Anthodium Chamomillae* – $0.673 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and in *Fructus Foeniculi* – $0.385 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, in which the presence of volatile oils may contribute to the increase of the contamination.

Aldrin was identified in 7 of the investigated herbal samples, and its allowable content ($0.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Table 5) was exceeded in three of them: *Fructus Foeniculi*, *Flatuvit* and *Anthodium Chamomillae*.

Another investigated compound, dieldrin, was identified in 3 samples and the assessed levels are in the range of thousandths and hundredths of $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Table 4
Tabela 4

The percentage of organochlorine pesticides extraction to brewed teas
Ekstrakcja pestycydów chlorowcopochodnych do naparów(%)

Name of preparation Nazwa preparatu	Extraction – Ekstrakcja (%)						
	HCH	ALDRIN	DIELDRIN	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	DMDT
Fructus Myrtylli	26.20	58.80	47.30	32.40	-	-	69.30
Inflorescentia Tiliae	24.70	-	-	26.10	-	-	73.90
Folium Menthae piperitae	39.70	-	-	95.10	-	-	-
Bobofen	3.40	61.90	-	60.40	-	-	-
Nervinum	-	-	-	78.60	-	-	-
Flatuvit	+	10.70	45.20	83.20	-	-	-
Bronchial	59.60	-	?	78.10	-	-	-

+ trace amounts – niepoliczone ilości

HCH appeared to be the most commonly occurring compound, the presence of which was identified in 10 preparations. The levels of the compound ranged from $0.001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in *Fructus Rubi idei* to as much as $0.327 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in *Folium Menthae piperitae*.

As evidenced by the obtained data, the highest levels of contamination with organochlorine pesticides were observed in the following preparations: *Inflorescentia Tiliae*, *Fructus Myrtylli*, *Folium Menthae piperitae*, and also *Bobofen*. The high content of aldrin in *Anthodium Chamomillae* and *Fructus Foeniculi* speaks unfavourably about the purity of these raw materials in view of high toxicity of the pesticide.

Table 5
Tabela 5

The highest allowable residue of organochlorine pesticide (according to WHO and Ministry of Health and Social Welfare RP)
Najwyższe dopuszczalne pozostałości pestycydów chlorowcopochodnych (wg WHO i Ministerstwa Zdrowia RP)

Name of pesticides Pestycydy	The level Poziom ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Aldrin together with dieldrin expressed as dieldrin	0.02
total DDT, DDE, DDA	0.2
HCH alfa	0.2
HCH beta	0.2
HCH gama (lindan)	0.1

The differences in the content of organochlorine pesticides observed among individual herbal raw materials result from various factors, such as the place from which they were harvested, level of chemicalization of the field and general pollution of the environment.

Table 2 presents the content of organochlorine pesticides in granulated instant teas. These preparations are almost completely free from pesticide contamination except for Hipp calming tea, which contained most of the investigated pesticides, the most abundant being HCH – $0.163 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, aldrin – $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and DDT with its metabolites – $0.035 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

On the basis of obtained results we can assume that technological processing of the herbal raw material decreases the level of pesticide contamination in the ready product in comparison to the raw material.

Table 2 presents also the results of measurements of the levels of pesticides in teething gels Bobodent and Aperisan. Bobodent Gel was found to contain DMDT, aldrin, DDD, DDE and HCH, but their levels were low in every case – below $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Aperisan Gel was found to be completely free from these compounds.

Table 3 contains the results of measurements of the level of organochlorine pesticide contamination in infusions obtained from tea bags according to the manufacturer's instruction.

As evidenced by the data, infusions made from individual herbs in tea bags contain lower levels of pesticides in comparison to the level in herbal raw material. Only seven out of 11 investigated infusions revealed the presence of pesticides contamination: Flatuvit, Nervinum, Bronchial, Bobofen and herbs: *Folium Menthae piperitae*, *Inflorescentia Tiliae* and *Fructus Myrtylli*. None of the samples contained all of the investigated contaminations.

In case of infusions, the most commonly occurring organochlorine pesticides were HCH, aldrin and DDE, while DMDT was identified only in *Inflorescentia Tiliae* infusion. DDE was identified in 7 infusions, while DDD and DDT were not identified in either of them.

Generally speaking, the level of pesticide contamination of infusions can be assessed as low.

The levels of contamination of the analyzed herb raw materials and obtained from them infusions can be used as the basis for determination of the level of extraction of individual organochlorine pesticides. Obtained results have been presented in Table 4.

The pesticide with the highest degree of extraction is DDE with extraction reaching from 26.1% in *Inflorescentia Tiliae* to 95.1% in *Folium Menthae piperitae*. Such a wide range of extraction values is probable associated with the kind of raw material, degree of its fragmentation and chemical composition.

It should be stressed however than among the pesticides, mainly HCH, aldrin and DDE pass to infusions from herbal tea bags. None of the infusion contained all of the investigated pesticides, and the highest numbers were identified in *Fructus Myrtylli*, Bobofen and Flatuvit infusions.

Taking into consideration the highest allowable ranges of residues of the analyzed compounds, which were presented in Table 5, the norms were evidently exceeded in many of the herbal teas. Although the excess is not directly associated with hazardous effects on the organism, but it is an important risk factor, which cumulates in the organism and constitutes a dangerous deposit, that may be triggered in various pathological and physiological situations.

As evidenced by the obtained data, contamination of herbal raw material with organochlorine pesticides is still a current problem. The use of pesticides on a mass scale in the past, high physicochemical stability as well as the accumulation in the environment have all contributed to the fact that the high amounts of these compounds, once introduced to the environment, are still found there.

The presence of organochlorine pesticides in food products, including also therapeutic products, is hazardous for a weakened organism of an ill person and especially for a young patient such as a small child. Children are exposed to a number of situations in which they get in touch with pesticides present either in drugs or in food products, what may potentate their cumulative, overlapping toxic effect.

REFERENCES

- Ministry of Health and Social Welfare RP. 1997. Nr 43, poz. 273.
- MŁODECKI H., PIEKARSKI L. 1982. *Zagadnienia zdrowotne żywności*. PZWL, Warszawa.
- NAMIEŚNIK J. 1995. *Zarys ekotoksykologii*. Gdańsk.
- PLUTA J. 1988. *Studies on contamination of vegetable drugs with halogen pesticides*. Pharmazie, 43: 121-123.
- PLUTA J. 1989. *Studies on concentration of halogen derivatives in herbal products from various regions of Poland*. Pharmazie, 44: 222-224.
- PLUTA J. 1990. *Znaczenie skażenia krajowych surowców zielarskich i wybranych leków roślinnych pestycydami z grupy chlorowcopochodnych* (rozprawa habilitacyjna).
- SEŃCZUK W. 1999. *Toksykologia*. PZWL, Warszawa.
- ZAKRZEWSKI S.F. 1997. *Podstawy toksykologii środowiska*. PWN, Warszawa.

Barbara Figura, Janusz Pluta

EVALUATION OF PURITY OF CERTAIN PAEDIATRIC PREPARATIONS OF PLANT ORIGIN AND ITS SIGNIFICANCE FOR THE SAFETY OF PHARMACOTHERAPY

Part 2. Contamination with organochlorine pesticides of paediatric preparations of plant origin

Keywords: organochlorine pesticides, contaminations, preparations of plant origin, gas chromatography, HCH, DDT, DMDT, aldrin, dieldrin.

Abstract

Pesticides are a group of synthetic compounds introduced to biocenosis as a result of intentional human activity. Due to their long-lasting presence in the soil, the ability to spread as well as resistance to technological processes, the remains of pesticides can transfer to the human organism, where they cause acute and chronic intoxication. Organochlorine pesticides have been identified in herbal preparations, and especially in herbal and herbal-fruit teas in bags as well as in their infusions. The most commonly identified residues of pesticides found in these preparations include HCH, aldrin, DDE and DMDH. The percentage extraction of organochlorine pesticides is differentiated and ranges from 3 to 95.1.

**OCENA CZYSTOŚCI PEDIATRYCZNYCH PREPARATÓW POCHODZENIA
ROŚLINNEGO I JEJ ZNACZENIE DLA BEZPIECZEŃSTWA FARMAKOTERAPII**

Cz. II. Zanieczyszczenie pestycydami chlorowcopochodnymi pediatricznych preparatów roślinnych.

Słowa kluczowe: pestycydy chlorowcopochodne, zanieczyszczenia, preparaty roślinne, chromatografia gazowa, HCH, DDT, DMDT, aldryna, dieldryna.

Abstrakt

Pestycydy są grupą związków syntetycznych, wprowadzonych do biocenozy w wyniku zamierzonej decyzji człowieka. Długi czas zalegania w glebie, zdolność rozprzestrzeniania się oraz odporność na procesy technologiczne sprzyjają przedostawaniu się pozostałości pestycydów do organizmu ludzi, gdzie są przyczyną zatruć ostrych i przewlekłych. Pestycydy chlorowcopochodne są obecne w preparatach ziołowych, szczególnie w herbatkach ekspresowych ziołowych i ziołowo-owocowych oraz w naparach z nich sporządzonych. Najczęściej występujące pozostałości pestycydów w tej grupie preparatów to: HCH, aldryna, DDE i DMDT. Ekstrakcja pestycydów chlorowcopochodnych do naparów jest zróżnicowana i wynosi od 26,1 do 95,1%.

Czesława Jasiewicz, Agnieszka Baran

CHARAKTERYSTYKA OSADÓW DENNYCH DWÓCH ZBIORNIKÓW MAŁEJ RETENCJI WODNEJ

Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza w Krakowie

WSTĘP

Osady denne są integralną część środowiska wodnego. Pełnią ważną funkcję w obiegu biogeochemicznym pierwiastków, są miejscem depozycji i chemicznych przemian wielu związków dostających się do wód oraz stanowią środowisko życia organizmów wodnych (KOSTECKI i in. 1998, BOJAKOWSKA 2001). Między tonią wodną a osadem ustala się stan równowagi, który w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych może ulegać zachwianiu i prowadzić do uwolnienia, zdeponowanych wcześniej, substancji toksycznych, np. metali ciężkich, pierwiastków biogennych (SOBCZYŃSKI, SIEPAK 2001), co może ograniczać lub uniemożliwiać wykorzystanie wody w gospodarce komunalnej, rolnictwie i przemyśle. Skład chemiczny osadów gromadzących się w małych zbiornikach jest wypadkową działania wielu czynników. Wśród nich ważną rolę odgrywają: budowa litologiczna zlewni, rodzaj pokrywy glebowej i ukształtowanie terenu, warunki klimatyczne oraz wewnętrzne czynniki panujące w zbiorniku (LIGEŻA, SMAL 2002). W zlewniach rolniczych skład osadów dennych jest uzależniony, przede wszystkim, od sposobu użytkowania i zagospodarowania obszaru zlewni rzeki. Dostające się do wód zanieczyszczenia wraz ze spływem powierzchniowym oraz zrzutami ścieków z ferm i gospodarstw rolnych mogą przyczyniać się do zmian w składzie osadów (KOSTECKI 2003). W obszarach zurbanizowanych skład chemiczny osadów

zależy od różnych form antropopresji. Są to: zrzuty ścieków przemysłowych i komunalnych, wycieki ze składowisk odpadów, zanieczyszczenia pyłowe i gazowe atmosfery (BOJAKOWSKA, SOKOŁOWSKA 1998). Osady kumulujące substancje dostające się do zbiornika, stanowią tym samym ważne źródło informacji o stopniu antropopresji środowiska wodnego, a ich skład chemiczny jest istotnym wskaźnikiem sytuacji geochemicznej panującej w zlewni rzeki (SOBCZYŃSKI i in. 1996, SZAFRAN 2003). Celem badań było określenie wybranych właściwości chemicznych osadów dennych pochodzących z małych zbiorników wodnych.

MATERIAŁ I METODY

Badane osady pochodziły ze zbiorników: w Krempnej na rzece Wiśloce oraz w Zesławicach na rzece Dłubni. Obie rzeki należą do górnego dorzecza Wisły. Charakterystykę ww. zbiorników przedstawiono w tabeli 1. Obiekt w Krempnej położony jest w woj. podkarpackim, 35 km na południe od Jasła, w górnym odcinku rzeki Wiśłoki na 14,23 km jej biegu (BARTNIK, BEDNARCZYK 1998). Teren zlewni Wiśłoki, z przewagą gleb gliniasto-pyłastych i gliniasto-ilastych, stanowią: w 80% użytki leśne, w 14% użytki zielone, grunty orne nie przekraczają 4% całej powierzchni zlewni (BARTNIK, BEDNARCZYK 1998). Zbiornik w Zesławicach jest zlokalizowany w woj. małopolskim na 9,03 km biegu Dłubni. Dominują tam gleby wytworzone z lessów. Obszar zlewni zajmują w 78% grunty orne, 9,5% lasy i 1,6% użytki zielone. Mała powierzchnia lasów i użytków zielonych, a także nieprawidłowa uprawa pól (orka wzdłuż spadku stoku) powodują niekorzystne warunki wodne na tym terenie, co sprzyja spływom powierzchniowym i zwiększa erozję gleb (BEDNARCZYK 1994).

Tabela 1
Table 1

Charakterystyka zbiorników
Profil of the reservoirs

Wskaźnik – Index	Zbiornik Reservoir Krempna	Zbiornik Reservoir Zesławice
Ciek zasilający Water course	rzeka Wiśłoka	rzeka Dłubnia
Powierzchnia zlewni Area of capture basin	165.3 km ²	218.1 km ²
Powierzchnia zbiornika Area of reservoir	3.2 ha	6 ha
Pojemność zbiornika Reservoir capacity	119 tys. m ³	228 tys. m ³
Przeznaczenie Purpose	rekreacja – retencja	retencja
	recreation – retention	

Próby osadów dennych pobrano w sezonie jesiennym 2005 r. z 4 poziomów: 0–15 cm, 15–25 cm, 25–35 cm, 35–45 cm ze zbiornika w Krempnej oraz analogicznie z 3 poziomów ze zbiornika w Zesławicach. Próby osadów pobrano ze stanowisk zlokalizowanych wzdłuż zbiorników, w części środkowej. Każdą z prób otrzymano przez czterokrotne pobranie mniejszych próbek i ich uśrednienie. W powietrznie suchym materiale oznaczono pH_{KCl} i skład granulometryczny metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego. Następnie materiał homogenizowano w moździerzu agatowym i określono w nim: materię organiczną metodą Turina, azot ogólny metodą Kjeldahla, całkowitą koncentrację wybranych pierwiastków. Zawartość całkowitą pierwiastków oznaczono po uprzedniej mineralizacji w piecu muflowym, a następnie w mieszaninie HNO_3 i HClO_4 (OSTROWSKA i in. 1991). Dodatkowo oznaczono formy rozpuszczalne mikroelementów w 1-molowym HCl . W uzyskanych roztworach stężenia wybranych pierwiastków oznaczono metodą ISP-AES w aparacie JY 238 ULTRACE Jobin Von Emission. Do oceny stopnia zanieczyszczenia osadów metalami ciężkimi wykorzystano: wartość tła geochemicznego (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999), indeks geokumulacyjny Müllera (I_{geo}) (BOJAKOWSKA, SOKOŁOWSKA 1998, BOJAKOWSKA 2001) oraz 6-stopniową skalę zanieczyszczenia gleb opracowaną przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach (KABATA-PENDIAS i in. 1995). W celu określenia zależności między zawartością metali ciężkich a materią organiczną w osadach wyznaczono współczynnik korelacji Pearsona (STANISZ 1998).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W badanych osadach wyraźnie przeważały cząstki spławialne w zbiorniku Krempna oraz pyłowe w zbiorniku Zesławice, przy czym większe zróżnicowanie składu granulometrycznego zaobserwowano w pierwszym zbiorniku (tab. 2). Według klasyfikacji gleboznawczej, osady ze zbiornika w Krempnej w zależności od poziomu zaliczono do utworów gliniastych średnich (0–15 cm) oraz ciężkich (15–25 cm i 25–35 cm). Natomiast osad z warstwy 35–45 cm miał charakter utworów piaszczystych, ze znaczną zawartością frakcji piasku – 72%. Materiał ze zbiornika Zesławice był praktycznie jednorodny, i zakwalifikowano go do grupy utworów pyłowych zwykłych. Wysoka zawartość frakcji pyłu w tych osadach (średnio 64%) odzwierciedla dominację gleb wytworzonych z utworów pyłowych, tj. lessów, podatnych na erozję. Odczyn osadów ze zbiornika w Krempnej był obojętny lub zasadowy, i pH_{KCl} zawierał się w przedziale 7,13–7,42 (tab. 2). Osady ze zbiornika Zesławice niezależnie od poziomu miały odczyn zasadowy, a wartość pH_{KCl} wahała się nieznacznie, tzn. odpowiednio od 7,35–7,40 (tab. 2). Najniższe pH stwierdzono w warstwach powierzchniowych osadów, które miały bezpośredni kontakt z wodą, natomiast w głębszych poziomach osadów wystąpiło stopniowe zwiększanie odczynu. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku zawartości

Tabela 2

Table 2

Odczyn, zawartość materii organicznej oraz skład granulometryczny osadów
Content of organic matter, pH and granulometric formation of bottom sediments

Osad Sediment	Warstwa Layer	pH	Materia organ. Organic matter	Frakcje i utwór granulometryczny Granulometric fractions and formation			
	(cm)	KCl	(%)	1-0.1	0.1-0.02	<0.02	określenie wg PN
K ₁	0-15	7.13	3.520	11	43	46	głina średnia
K ₂	15-25	7.18	3.260	18	25	57	głina ciężka
K ₃	25-35	7.23	2.720	25	21	54	głina ciężka
K ₄	35-45	7.42	1.160	72	14	14	piasek gl. mocny
Z ₁	0-15	7.35	2.725	8	66	26	pył zwykły
Z ₂	15-25	7.38	2.637	7	63	30	pył zwykły
Z ₃	25-35	7.40	2.380	8	62	30	pył zwykły

*K – zbiornik Krempna – Krempna Reservoir

*Z – zbiornik Zesławice – Zesławice Reservoir

materii organicznej w osadach obu zbiorników: wraz ze wzrostem głębokości malała jej zasobność (tab. 2). W osadach zbiornika Krempna zawartość materii organicznej była znacznie zróżnicowana i zawierała się w granicach od 1,16% do 3,52%. Zawartość materii organicznej w osadach zbiornika Zesławice wynosiła od 2,38 do 2,725% (tab. 2). Osad o składzie granulometrycznym piasku (35-45 cm) w zbiorniku Krempna miał najniższą zawartość materii organicznej.

Z punktu widzenia funkcjonowania zbiornika wodnego i możliwości wykorzystania go do celów zaopatrzenia w wodę czy rekreacji, ważne jest określenie zawartości makro- i mikroelementów w osadach dennych. Analiza ta pozwala na określenie istniejących oraz potencjalnych zagrożeń wynikających z toksycznego działania biogenów i metali ciężkich na środowisko wodne i zdrowie człowieka. Zawartości makroelementów w osadach przedstawiono w tabeli 3. W badanych osadach stwierdzono stosunkowo niską zawartość azotu. Analizowane próbki osadu z zbiornika Krempna zawierały od 0,19 do 1,52 N g·kg⁻¹ (tab. 3). Najwyższą koncentrację azotu stwierdzono w warstwie powierzchniowej osadu, a wraz ze wzrostem głębokości zawartość zmniejszała się tak, że warstwa 35–45 cm zawierała 8-krotnie mniej makroelementu w porównaniu z warstwą 0–15 cm. Osady w zbiorniku Zesławice zawierały od 1,02 do 1,08 N g·kg⁻¹ (tab. 3). Zaobserwono odwrotną zależność – osady z warstwy 25–35 cm zawierały najwięcej azotu. Dla porównania, osady ze zbiornika Dobczyckiego (ujęcie wody dla miasta Krakowa) w 2003 r. zawierały od 2,06 do 2,44 N g·kg⁻¹, natomiast osady jezior Wielkopolskiego

Tabela 3
Table 3Zawartość makroelementów w osadach dennych
Macroelement content in bottom sediments

Osad Sediment	Warstwa Layer	N	P	Ca	Mg	K	Na
		g·kg ⁻¹ s.m. (g·kg ⁻¹ d.m.)					
*K ₁	0-15	1.520	0.391	9.364	4.331	5.624	0.310
K ₂	15-25	1.390	0.440	8.768	4.580	5.620	0.304
K ₃	25-35	1.080	0.365	7.340	3.971	4.043	0.243
K ₄	35-45	0.190	0.220	3.160	2.381	2.034	0.149
*Z ₁	0-15	1.030	0.400	15.59	1.451	1.352	0.140
Z ₂	15-25	1.020	0.396	20.71	1.484	1.527	0.153
Z ₃	25-35	1.080	0.370	31.51	1.310	1.230	0.146

*K – zbiornik Krempna – Krempna Reservoir

*Z – zbiornik Zesławice – Zesławice Reservoir

Parku Narodowego (WPN) od 1,5 do 19,5 N g·kg⁻¹ (WIOŚ Kraków 2003, SOBCZYŃSKI i in. 2001). W badanych osadach stosunek zawartości węgla organicznego do zawartości azotu ogólnego (C/N) zmieniał się od 12,44 do 35,43 w zbiorniku Krempna oraz od 12,85 do 15,34 z zbiorniku Zesławice. Optymalny dla mikroorganizmów C/N wynosi 17, a niskie jego wartości powodują, że w procesie mikrobiologicznego rozkładu zawartej w osadzie materii organicznej następuje uwalnianie azotu do toni wodnej (SOBCZYŃSKI i in. 2001). Zawartość fosforu w próbkach osadów wahała się od 0,22 do 0,44 P g·kg⁻¹ w zbiorniku Krempna oraz od 0,37 do 0,40 P g·kg⁻¹ w zbiorniku Zesławice (tab. 3). W osadach zbiornika Dobczyckiego zawartość fosforu wyniosła 0,34 P g·kg⁻¹, a ww. osadach jeziornych WPN od 0,04 do 1,82 P g·kg⁻¹, średnio 1,02 P g·kg⁻¹ (WIOŚ Kraków 2003, SOBCZYŃSKI i in. 2001). Porównując powyższe wyniki, można stwierdzić, że badane osady miały nieznacznie podwyższoną zawartość fosforu wynikającą z presji antropogenicznej w zlewniach rzek Wiśłoki i Dłubni. Zawartość pozostałych makroelementów w osadach wahała się od 3,16 do 31,51 g Ca, od 1,31 do 4,58 g Mg, od 1,23 do 5,62 g K oraz od 0,14 do 0,31 g Na·kg⁻¹ s.m. (tab. 3).

Zawartość pierwiastków śladowych w osadach przedstawiono w tabeli 4. Otrzymane wyniki świadczą o ich niskiej zawartości, wskazują jednak na wieloletni proces kumulowania się tych zanieczyszczeń w osadach. Koncentracja pierwiastków śladowych w osadach była zróżnicowana. Większe zróżnicowanie i wyższą ich zawartość stwierdzono w osadach ze zbiornika Krempna. W tym zbiorniku najwyższe koncentracje Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Fe, Mn wystąpiły w warstwie 0–15 cm osadu, a wraz ze wzrostem głębokości warstw zaobserwowano stopniowe zmniejszanie zawartości ww. metali. Najniższą zawar-

Tabela 4

Table 4

Zawartość mikroelementów w osadach wodnych
Content of microelements in bottom sediments

Osad Sediment	Warstwa Layer	Fe	Mn	Zn	Ni	Cu	Pb	Cd
		g·kg ⁻¹	mg·kg ⁻¹ s.m. (mg·kg ⁻¹ d.m.)					
*K ₁	0-15	27.26	860.5	97.44	46.53	40.74	20.23	1.561
K ₂	15-25	29.81	859.4	89.63	48.21	33.68	17.36	0.656
K ₃	25-35	26.10	739.8	86.60	45.62	28.90	15.16	0.374
K ₄	35-45	16.70	611.2	45.54	30.51	16.59	8.580	0.130
*Z ₁	0-15	7.55	144.0	76.31	11.00	12.23	12.85	0.36
Z ₂	15-25	8.38	144.1	79.22	11.86	15.99	14.06	0.370
Z ₃	25-35	6.33	94.5	125.9	9.290	9.020	18.15	0.638
Tło geochemiczne* Geochemical background		3-48	100-1000	10-120	5-90	2-60	3-40	0.05-0.35
Skala IUNG IUNG Criterion		-	-	<100	<50	<40	<70	<1
I_{geo}		Krempna		-0.62	-0.98	-0.56	-0.64	2
		Zesławice		-0.25	-2.92	-1.91	-0.80	0.75

*K – zbiornik Krempna – Krempna Reservoir

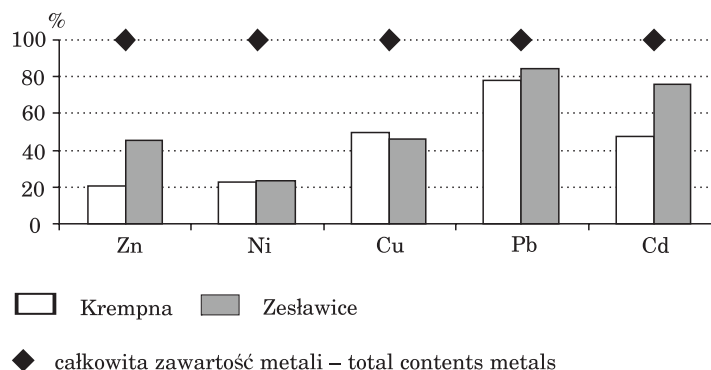
*Z – zbiornik Zesławice – Zesławice Reservoir

* skały osadowe – sedimentary rocks

tość metali ciężkich stwierdzono w piaszczystych osadach warstw (35–45 cm). W obliczeniach statystycznych wykazano dodatnią korelację między ilością materii organicznej a zawartością wszystkich analizowanych metali w osadach, o czym świadczą wartości współczynników korelacji od $r=0,78$ do $r=0,98$, $p \leq 0,05$. W zbiorniku Zesławice nie zaobserwowano zmniejszania koncentracji metali wraz ze wzrostem głębokości warstw osadu, jak to miało miejsce w zbiorniku Krempna. Najwyższą zawartość Fe, Mn, Ni, Cu stwierdzono w warstwie w 15-25 cm osadu, natomiast Zn, Pb i Cd w warstwie 25–35 cm. Najniższą koncentrację Zn, Pb, Cd wykazano w warstwie powierzchniowej (0–15 cm) osadów, co może wskazywać na brak dopływu tych metali do zbiornika i procesy kumulowania się ich w osadach. W osadach stwierdzono dodatnią korelację Cu, Mn, Ni, Fe względem zawartości materii organicznej. Potwierdzają to współczynniki korelacji, wynoszące odpowiednio 0,96, 0,81, 0,77, gdy $p \leq 0,05$.

Metale w osadach dennych charakteryzowały się znaczną potencjalną rozpuszczalnością (oznaczoną w ekstrakcji 1-mol HCl) mieszczącą się w zakresie: 19–23% zawartości całkowitej w przypadku Zn, 20–24% Ni, 40–60% Cu,

66–92% Pb, 17–70% Cd w zbiorniku Krempna oraz analogicznie w przypadku zbiornika Zesławice: 28–58% Zn, 20–25% Ni, 34–57% Cu, 80–87% Pb, 49–89% Cd. Średnie udziały form rozpuszczalnych w całkowitej zawartości metali przedstawiono na rysunku 1. W rozmieszczeniu metali ciężkich między formy rozpuszczone i związane z fazą stałą istotną rolę odgrywają: pH, Eh (potencjał redoks) i obecność substancji kompleksotwórczych (HELIOS-RYBICKA 1997). Zdaniem autorki (1997), największy wpływ na mobilność metali ma pH: im niższa wartość pH, tym większa rozpuszczalność poszczególnych metali. Można więc przypuszczać, że w zasadowym odczynie badane osady odgrywają rolę pułapki metali ciężkich (RZĘTAŁA 2003).



Rys. 1. Procentowy udział form rozpuszczalnych w ogólnej zawartości metali w osadach
 Fig.1. Share % of the soluble form heavy metals in bottom sediment

W próbach osadów zdecydowanie najwięcej było żelaza i manganu (tab. 4). Świadczy to o powszechności występowania tych pierwiastków w osadach dennych (SOBCZYŃSKI i in. 1996). Na szczególną uwagę zasługują zawartość Cd w osadach obu zbiorników oraz Zn w warstwie 25–35 cm osadu zbiornika Zesławice. Osady te miały wyższą zawartość Cd i Zn niż wynosi poziom ich tła geochemicznego (tab. 4). Pozostałe mikroelementy występowały w ilościach uznanych za naturalne. Innym wskaźnikiem określającym stopień zanieczyszczenia osadów jest indeks geokumulacyjny (I_{geo}), który określa stopień zanieczyszczenia osadu metalami przez porównanie obecnej koncentracji z poziomem tła geochemicznego. Indeks ten wyrażony jest wzorem:

$$I_{geo} = \log_2 C_n / 1,5 B_n$$

gdzie: C_n oznacza zawartość pierwiastka w osadzie, B_n jest poziomem geochemicznym danego pierwiastka (zawartość w łupkach ilastych), natomiast 1,5 to współczynnik uwzględniający zmienność litologiczną zlewni (BOJAKOWSKA,

SOKOŁOWSKA 1998, BOJAKOWSKA 2001). Indeks geokumulacyjny wyróżnia 7 klas: od klasy 0 ($I_{geo} < 0$) – osad praktycznie niezanieczyszczony do klasy VI ($I_{geo} > 5$) – osad ekstremalnie zanieczyszczony danym metalem. W niniejszej pracy obliczono I_{geo} maksymalnych zawartości metali ciężkich w osadach (tab. 4). Otrzymane wartości I_{geo} wskazują, że zagrożeniem dla osadów dennych obu zbiorników jest zanieczyszczenie Cd. Osady w zbiorniku Krempna wykazywały średni stopień zanieczyszczenia Cd (klasa II, 1–2 I_{geo}), a w zbiorniku Zesławice słaby stopień zanieczyszczenia Cd (klasa I, 0–1 I_{geo}). Osady w obu zbiornikach były praktycznie niezanieczyszczone Zn, Ni, Cu, Pb (klasa 0, $I_{geo} < 0$).

W ocenie IUNG – wyróżniającej 6 stopni zawartości metali ciężkich, z uwzględnieniem odczynu i składu granulometrycznego gleb – badane osady, podobnie jak wyżej, wykazały naturalną (stopień 0) zawartość metali ciężkich. Wyjątek stanowiła podwyższona zawartość Cd (stopień I) w powierzchniowej warstwie osadu zbiornika Krempna (tab. 4).

Skład chemiczny osadów wynikał przede wszystkim z naturalnych oraz antropogenicznych uwarunkowań panujących w zlewni. Rzeka zasilająca zbiornik ma istotny wpływ na jakość wód i przebieg odkładania się osadów. Ważną rolę odgrywają również spływy powierzchniowe z obszaru bezpośrednio przylegającego do zbiornika. Wpływ ww. czynników na skład chemiczny osadów dennych zaobserwowano również w analizowanych zbiornikach wodnych. Wyniki monitoringu prowadzonego przez WIOŚ wykazały, że Wisłoka w 75% prowadzi wody zadowalającej jakości, na poziomie III klasy, natomiast Dłubnia wody klasy IV o niezadowalającej jakości (WIOŚ Rzeszów 2005, WIOŚ Kraków 2005). W 2005 r. wody Dłubni wykazywały wysoki poziom zanieczyszczeń pochodzenia rolniczego i eutrofizacji, co potwierdza znaczny wpływ rolnictwa na jakość wód rzecznych. Zlewnię Wisłoki charakteryzuje znaczny udział obszarów o cennych walorach przyrodniczych i turystycznych – Magurski Park Narodowy, Jaślicki Park Krajobrazowy, a większą część jej powierzchni stanowią użytki leśne. Górski charakter zlewni, intensywna gospodarka leśna oraz niestosowanie zabiegów przeciwoerozyjnych na polach uprawianych przyczynia się do zwiększania spływu powierzchniowego w tym rejonie (BARTNIK, BEDNARCZYK 1998). Zbiornik Krempna – przyjmując część zanieczyszczeń wprowadzanych do Wisłoki w postaci spływów powierzchniowych, ścieków komunalnych i gospodarczych z działek rekreacyjnych i ośrodków wypoczynkowych zlokalizowanych na tym terenie – pełni funkcję osadnika. Stały wpływ zanieczyszczeń potwierdza najwyższa zawartość azotu i metali ciężkich w warstwie powierzchniowej osadu, w szczególności kadmu. Można więc stwierdzić znaczny wpływ antropopresji na skład chemiczny osadów zbiornika Krempna. Zbiornik Zesławice z uwagi na bardzo niską jakość wód przestał pełnić funkcję awaryjnego ujęcia wody dla wodociągu krakowskiego. Aktualnie służy on do wyrównania odpływu wód rzeki Dłubni (WIOŚ Kraków 2002). Pokrycie zlewni glebami lessowymi oraz jej rolniczy charakter sprzyjają silnej erozji powierzchniowej, co niewątpliwie wpływa na zmulanie zbiornika i skład chemiczny gromadzących się w nim osadów.

WNIOSKI

1. Skład chemiczny badanych osadów dennych zbiorników retencyjnych Krempna i Zesławice jest efektem naturalnych i antropogenicznych uwarunkowań występujących w zlewniach Wisłoki i Dłubni.

2. Osady ze zbiornika Krempna wykazywały większe zróżnicowanie składu chemicznego oraz wyższą zawartość materii organicznej i pierwiastków śladowych w porównaniu z osadami ze zbiornika Zesławice.

3. W osadach przeważały cząstki spławialne (zbiornik Krempna) i pyłowe (zbiornik Zesławice), jedynie w warstwie osadu 35–45 cm zbiornika Krempna piaszczyste.

4. Osady miały odczyn obojętny lub zasadowy. Zawartość materii organicznej w osadach wynosiła od 2,38% do 3,52%, i wraz ze wzrostem głębokości osadu jej zawartość malała do 1,16%.

5. Badane osady zawierały stosunkowo mało azotu ($0,19 - 1,52 \text{ N g} \cdot \text{kg}^{-1}$), lecz podwyższoną zawartość fosforu ($0,22$ do $0,44 \text{ P g} \cdot \text{kg}^{-1}$). Zawartość pozostałych makroelementów wahała się od $3,16$ do $31,51 \text{ g Ca}$, od $1,31$ do $4,58 \text{ g Mg}$, od $1,23$ do $5,62 \text{ g K}$ oraz od $0,14$ do $0,31 \text{ g Na} \cdot \text{kg}^{-1}$.

6. W osadach stwierdzono naturalną koncentrację metali ciężkich (I_{geo} , skala IUNG). Jedynie zawartości Cd w osadach obu zbiorników oraz Zn w warstwie (25–35 cm) zbiornika Zesławice były wyższe niż wynosi poziom ich tła geochemicznego.

7. Stwierdzono dodatnią korelację ($p \leq 0,05$) między ilością materii organicznej a zawartością wszystkich oznaczonych metali w osadach zbiornika Krempna oraz Cu, Mn, Ni, Fe w osadach zbiornika Zesławice.

8. Metale w osadach wykazywały znaczną potencjalną rozpuszczalność, którą można uszeregować w następującej kolejności: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn}$ w osadach zbiornika Krempna oraz $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ w osadach zbiornika Zesławice.

PIŚMIENNICTWO

- BARTNIK W., BEDNARCZYK T. 1998. *Bilans transportu rumowiska w zlewni użytkowanej rolniczo w przekroju zbiornika wodnego na rzece Wisłocie*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Inż. Środ., 341 (18): 87-96.
- BEDNARCZYK T. 1994. *Określenie ilości unoszonego rumowiska w przekroju małego zbiornika wodnego w Zesławicach*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Inż. Środ., 291 (15): 6-17.
- BOJAKOWSKA I. 2001. *Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów wodnych*. Prz. Geol., 49(3): 213-218.
- BOJAKOWSKA A.I., SOKOŁOWSKA G. 1998. *Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych*. Prz. Geol., 46(1): 49-54.
- HELIOS-RYBICKA E. 1997. *Parametry określające rozkład metali ciężkich w systemie woda-osad. Geochemiczne zmiany w środowisku gruntowo-wodnym pod wpływem związków toksycznych*. Mat. IV Konf. Nauk. AGH, Kraków, 31-38.

- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 398 ss.
- KABATA-PENDIAS A., PIOTROWSKA M., MOTOWICKA-TERELAK T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH Cz. 1995. *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka*. WWA. PIOŚ i IUNG Puławy, Bibl. Monit. Środ., 42 ss.
- KOSTECKI M. 2003. *Alokacja i przemiany wybranych zanieczyszczeń w zbiornikach zaporowych hydrowężła rzeki Kłodnicy i Kanale Gliwickim*. Inst. Podstaw Inż. Środ., PAN, 57: 120.
- KOSTECKI M., DOMARD A., KOWALSKI E., KOZŁOWSKI J. 1998. *Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżono Małe. Cz. III. Metale ciężkie w osadach dennych zbiornika*. Arch. Ochr. Środ., 24 (2): 73-81.
- LIGĘZA S., SMAŁ H. 2002. *Zróżnicowanie pH i składu granulometrycznego osadów dennych Zalewu Zemborzyckiego*. Acta Agroph., 70: 235-245.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*. Wyd. IOŚ, Warszawa, 333 ss.
- RZĘTAŁA M.A. 2003. *Procesy brzegowe i osady denne wybranych zbiorników wodnych w warunkach zróżnicowanej antropopresji (na przykładzie Wyżyny Śląskiej i jej obrzeży)*. Wyd. UŚ, 139 ss.
- SOBCZYŃSKI T., SIEPAK J. 2001. *Badania kumulacji związków biogenicznych i specjacji metali w osadach dennych jezior Wielkopolskiego Parku Narodowego*. Zesz. Nauk. Wydz. Budow. i Inż. Środ. Politechniki Koszalińskiej, 20: 256-290.
- SOBCZYŃSKI T., ZERBE J., ELBANOWSKA H., SAJEWSKA K., SIEPAK J. 1996. *Badania chemiczne osadów dennych jezior w Wielkopolskiego Parku Narodowego w aspekcie oceny antropopresji*. Ekol. i Tech., 5-7: 17-22.
- Stan środowiska w województwie podkarpackim*. WIOŚ Rzeszów 2005.
- STANISZ A. 1998. *Przystępny kurs statystyki w oparciu o program Statistica PL na przykładach z medycyny*. Wyd. Stastoft Polska, 362 ss.
- SZAFRAN K. 2003. *Metale ciężkie w osadach dennych trzech płytkich jezior Łęczyńsko - Włodawskich*. Acta Agroph., 1(2): 329-337.
- http://www.wios.rzeszow.pl/monitoring_pliki/raporty/raport05_pliki/rozd4.pdf
- WIOŚ Kraków 2002, 2003, 2005 *Informacje o środowisku – wody powierzchniowe*: <http://www.krakow.pios.gov.pl/access/dostep02/wprog.htm>
- <http://www.krakow.pios.gov.pl/access/dostep03/zbior03.pdf>
- http://www.krakow.pios.gov.pl/access/dostep05/ocena1_opis.pdf

Czesława Jasiewicz, Agnieszka Baran

CHARAKTERYSTYKA OSADÓW DENNYCH DWÓCH ZBIORNIKÓW MAŁEJ RETENCJI WODNEJ

Słowa kluczowe: osad denny, skład granulometryczny, pH, materia organiczna, makroelementy, metale ciężkie.

Abstrakt

Analizowano skład chemiczny osadów dennych dwóch zbiorników retencyjnych: w Krempnej na rzece Wisłocie oraz w Żesławicach na rzece Dłubni. Próby osadów dennych pobrano w sezonie jesiennym 2005 r. z poziomów: 0-15 cm, 15-25 cm, 25-35 cm, 35-45 cm w zbiorniku

Krempna oraz 0–15 cm, 15–25 cm, 25–35 cm w zbiorniku Zesławice. W składzie granulometrycznym osadów wykazano przewagę cząstek spławialnych w zbiorniku Krempna oraz pyłowych w zbiorniku Zesławice. Odczyn osadów był obojętny lub zasadowy, a zawartość materii organicznej wynosiła od 1,16% do 3,52%. Ogólnie obserwowaną tendencją był wzrost pH i spadek zawartości materii organicznej wraz z głębokością. Osady zawierały: 0,19–1,52 g N, 0,22–0,44 g P, 3,16–31,51 g Ca, 1,31–4,58 g Mg, 1,23–5,62 g K i 0,14–0,31 g Na·kg⁻¹ s.m. W osadach stwierdzono niską koncentrację metali ciężkich, jedynie zawartości Cd oraz Zn w warstwie 25–35 cm zbiornika Zesławice były wyższe niż wynosi poziom ich tła geochemicznego. Metale w osadach wykazały znaczną potencjalną rozpuszczalność, mieszczącą się w zakresie 19–23% zawartości całkowitej w przypadku Zn, 20–24% Ni, 40–60% Cu, 66–92% Pb, 17–70% Cd w zbiorniku Krempna oraz 28–58% Zn, 20–25% Ni, 34–57% Cu, 80–87% Pb, 49–89% Cd w zbiorniku Zesławice.

CHARACTERIZATION OF BOTTOM SEDIMENTS OF TWO SMALL WATER RETENTION RESERVOIRS

Key words: bottom sediment, texture, pH, organic mater, macroelements, heavy metals

Abstract

This study includes the results of investigation on the chemical composition of bottom sediments in two small Reservoirs: one at Krempna on the Wisłoka River and the other one at Zesławice on the Dłubnia River. The investigations were carried out in autumn of 2005. The sediments were collected at the depth of 0–15 cm, 15–25 cm, 25–35 cm, 35–45 cm in Krempna Reservoir and 0–15 cm, 15–25 cm, 25–35 cm in Zesławice Reservoir. The results show that the granulometric composition of sediments were dominated by clay fraction in Krempna Reservoir and silt in Zesławice Reservoir. All the sediments showed neutral and alkaline reaction. In both reservoirs, the organic matter content ranged from 1.16% to 3.52%. In general, the pH tended to increase while the content of the organic matter declined along with the depth. The concentrations of macroelements were: 0.19–1.52 g N, 0.22–0.44 g P, 3.16–31.51 g Ca, 1.31–4.58 g Mg, 1.23–5.62 g K and 0.14–0.31 g Na·kg⁻¹ d.m. The content of heavy metals in the bottom sediment was low (natural) except that of Cd and Zn in the layer at 25–35 cm in Zesławice Reservoir, which was higher than the level of their geochemical background. The metals in the sediments were characterized by considerably high potential solubility: 19–23% total content for Zn, 20–24% Ni, 40–60% Cu, 66–92% Pb, 17–70% Cd in Krempna Reservoir and 28–58% Zn, 20–25% Ni, 34–57% Cu, 80–87% Pb, 49–89% Cu in Zesławice Reservoir.

Wacława Marcoin

WPLYW WYBRANYCH NOŚNIKÓW HYDROFILOWYCH NA PROCES WCHŁANIANIA JONÓW Mg^{2+} IN VITRO ZE STAŁYCH ROZPROSZEŃ ZAWIERAJĄCYCH ZWIĄZKI MAGNEZOWE

**Katedra i Zakład Technologii Środków Leczniczych
Śląska Akademia Medyczna w Katowicach**

WSTĘP

Liczne opracowania dotyczące funkcji magnezu wskazują na jego doniosłą rolę jaką odgrywa w istotnych procesach fizjologicznych i przemianach metabolicznych w organizmie człowieka. Magnez jest niezbędnym makroelementem, który uczestniczy we wszystkich wysokoenergetycznych reakcjach biochemicznych. Aktywuje ok. 300 enzymów oraz wszystkie reakcje, w których bierze udział ATP. Wpływa na syntezę i stabilizację DNA zawartego w jądrach komórkowych (SEELIG 2000, PASTERNAK 2000). Magnez z przewodu pokarmowego wchłania się częściowo, głównie w jelicie cienkim i częściowo w jelicie grubym (GRAHAM i in. 1960, BRANNAM i in. 1976) w zależności od zapotrzebowania, jakości diety oraz czynników fizjologicznych. Niedobory magnezu są opisywane przez licznych autorów (KOZIELEC i in. 1999, LECH, ZYCH-LITWIN 2002). Wszelkie jego niedobory uzupełniane są przez stosowanie diety lub suplementację preparatami magnezowymi.

W magnezoterapii stosowane są preparaty zawierające związki magnezowe, które mają różnorodny skład chemiczny oraz postać formulacyjną, co pozwala na wybór odpowiedniego preparatu w zależności od wskazań. Dy-

namiczny rozwój technologii postaci leku wskazuje, że stałe rozproszenia są układami fazowymi, które zapewniają kontrolowane uwalnianie substancji leczniczej. Wybór metody wytwarzania stałych rozproszeń, rodzaju i ilości nośnika warunkuje osiągnięcie optymalnej dostępności farmaceutycznej leku, a w konsekwencji dostępności biologicznej, i tym samym czynniki te decydują o aktywności terapeutycznej (CHOJNOWSKA-JEZIERSKA 2003). W wyniku wytworzenia stałych rozproszeń uzyskuje się molekularne rozproszenia, stałe roztwory substancji leczniczej w nośniku lub też łatwo rozpuszczalne kompleksy z nośnikami. Dotychczasowe badania potwierdziły, że szczególnie korzystne w formułowaniu stałych rozproszeń są nośniki o budowie polimerowej i właściwościach hydrofilowych. Należą do nich m.in. poliwinylpirolidon (PVP) i fosfolipidy. Do formulacji stałych rozproszeń wielu badaczy stosowało PVP jako czynnik poprawiający rozpuszczalność substancji leczniczych (BOGDANOVA i in. 1982, DOHERTY, YORK 1989, TRAPANI i in. 2004, SETHIA, SQUILLANTE 2004, SAMMOUR i in. 2006). Fosfatydylocholina (PC) charakteryzuje się właściwościami, które wzbudziły zainteresowanie wielu badaczy, związanymi z polarnym charakterem cząsteczki, w której występuje ugrupowanie hydrofobowe oraz hydrofilowe. Wykazuje zdolność do tworzenia micelli w roztworach wodnych, ma właściwości emulgujące, solubilizujące, jest nietoksyczna, biokompatybilna. Fosfatydylocholinę zastosowano jako nośnik w układach dyspersyjnych dla wielu substancji leczniczych, m.in. indometacyny, fenobarbitalu, fenytoiny, pochodnych benzodiazepin (FUJI i in. 1988a,b 1991, LAW i in. 1992).

Celem pracy była ocena procesu wchłaniania jonów Mg^{2+} ze stałych rozproszeń zawierających sole magnezowe pochodne kwasu glicerynofosforowego i aminokwasów: argininy i glicyny. Do wytworzenia stałych rozproszeń jako substancji pomocniczych zastosowano fosfatydylocholinę (PC45), poliwinylpirolidon (PVP).

MATERIAŁ I METODY

Badane sole magnezowe:

- glicerynofosforan magnezowy i jego połączenia z glicyną i arginina – syntezowane wg procedury opisanej w pracach MARCOIN i RYSZKA (1991), MARCOIN i DUDA (2006);
- glicerynofosforan Mg, Mg(Glicfosf);
- argininianoglicerynofosforan Mg, Mg(GlicfosfArg);
- glicynianoglicerynofosforan Mg, Mg(GlicfosfGly).

Zastosowano substancje pomocnicze: poliwinylpirolidon (PVP) firmy Severa oraz fosfatydylocholinę 45% (PC 45) firmy Lucas Meyer Ltd.

Wszystkie substancje spełniały wymagania farmakopealne. Stałe rozproszenia z badanymi solami sporządzono metodą odparowania, polegającą na rozpuszczeniu związku magnezowego i nośnika (PVP, PC 45), w sto-

sunku wagowym 1:10, w etanolu i całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika. Po wysuszeniu metodą próżniową ujednolicono stałe rozproszenia, przesiewając przez sito o wielkości 1,0 mm. Wyznaczono współczynnik podziału $\log P$ dla badanych stałych rozproszeń w układzie n-oktanol / bufor fosforanowy, zgodnie z teorią HANSCHA i in. (1962).

Badania procesu wchłaniania jonów Mg^{2+} z soli magnezowych (4 mM) w środowisku 0,9% NaCl przeprowadzono na modelu *in vitro*, odwróconego worka jelita cienkiego wg sposobu opisanego wcześniej (MARCOIN, SZULC 2002). Stężenie magnezu w zebranych frakcjach oznaczono na podstawie absorpcji roztworów, przy długości fali 285,2 nm, metodą AAS (Spektrofotometr typu AAS 3, Carl Zeiss Jena). Eksperyment powtarzano czterokrotnie. Analizę statystyczną wyników przeprowadzono testem *t*-Studenta ($p < 0,05$).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Proces wchłaniania jonów Mg^{2+} ze stałych rozproszeń zawierających glicerynofosforan magnezowy i jego połączenia z ligandem argininy i glicyny badano w dwóch aspektach:

- wpływu modyfikacji struktury związku macierzystego Mg(Glicfosf) ligandem argininy i glicyny,
- wpływu nośników PVP, PC 45 na dostępność farmaceutyczną jonów Mg^{2+} ze stałych rozproszeń zawierających badane związki magnezowe.

Wyniki przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Na podstawie analizy wyników badania stopnia wchłaniania magnezu z badanych związków magnezowych stwierdzono, że obecność argininy w cząsteczce związku Mg(GlicfosfArg) zwiększyła ilość wchłoniętego magnezu o 2,70% po 2 h eksperymentu. W przypadku modyfikacji struktury związku macierzystego ligandem glicyny, ilość wchłoniętego magnezu wzrosła o 13,13%. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 1, stała szybkości wchłaniania (k) jonów Mg^{2+} wzrosła o 0,000467 w przypadku związku połączanego z arginina w porównaniu z wartością szybkości wchłaniania związku macierzystego, natomiast w przypadku modyfikacji glicyną różnica wynosiła 0,001367, a czas połowicznego wchłaniania ($t_{50\%}$) Mg (GlicfGly) zmniejszył się o 5,04 h. Analiza tych parametrów wskazuje, że modyfikacja struktury związku macierzystego ligandem argininy i glicyny wpływa na poprawę rozpuszczalności związku macierzystego, na bierną absorpcję badanych soli. Wchłanianie jonów Mg^{2+} w jelicie cienkim przebiegało zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu. Zaznaczył się wpływ długości łańcucha alkilowego o grupę $-CH_2$ oraz oddziaływań międzycząsteczkowych na zdolność penetracji przez barierę biologiczną. Wprowadzenie do struktury związku macierzystego podstawnika o długim rozgałęzionym łańcuchu wywołuje efekty elektronowe, co wpływa na zmianę właściwości fizykochemicznych, istotny czynnik wpływający na dostępność biologiczną substancji leczniczej ze stałych postaci leku.

Tabela 1

Table 1

Parametry opisujące absorpcję jonów Mg^{2+} z soli magnezowych w jelicie cienkim
Parameters describing Mg^{2+} ion absorption from magnesium salts in the small intestine

Sole magnezu Magnesium salts	$k \text{ (min}^{-1}) \cdot 10^{-3}$	$t_{50\%} \text{ (h)}$	Całkowita ilość (%) zaabsorbowanych jonów Mg^{2+} w ciągu 2 h eksperymentu Total amount (%) of absorbed Mg^{2+} ions within 2 h of the experiment	$W \text{ (%)}$	$(\pm) \text{ SD}$
Mg (Glicfosf)	1.215	9.51	11.53	6.07	0.70
Mg (Glicfosf-Arg)	1.682	6.87	4.23	3.16	0.45
Mg(Glicfosf- Gly)	2.582	4.47	24.66	2.35	0.48

k – stała szybkości wchłaniania – absorption rate constant;

$t_{50\%}$ – czas połowicznego wchłaniania – absorption half-time;

W – współczynnik zmienności – variance;

SD – odchylenie standardowe – standard deviation.

W tabeli 2 przedstawiono wyznaczone wartości $\log P$ współczynnika podziału dla badanych stałych rozprośnień między fazę *n*-oktanolową i fazę wodną. Układ tych faz jest modelem transportu przez błony biologiczne. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że modyfikacja struktury związku macierzystego ligandem argininy i glicyny wpływa na wzrost wartości $\log P$. W przypadku Mg (GlicfosfArg), wzrost wartości $\log P$ w odniesieniu do związku macierzystego wynosił 0,090, natomiast w przypadku Mg (GlicfosfGly) różnica jest większa i wynosi 0,169.

Zastosowanie PVP lub PC 45 jako nośników w stałych rozprośzeniach znacząco wpłynęło na wzrost wartości $\log P$, a zatem wzrosła hydrofobowość tych układów. Należy zaznaczyć, że wartości $\log P$ dla stałych rozprośnień z dodatkiem PC 45 okazały się wyższe w każdym przypadku badanych układów. Najwyższą wartość $\log P$ (0,905) otrzymano w przypadku Mg (GlicfosfGly) +PC 45.

Tabela 2

Table 2

Wartości $\log P$ współczynnika podziału *n*-oktanol/ bufor fosforanowy dla stałych rozprośnień zawierających sole magnezowe

The values of $\log P$ of the partition coefficient of magnesium salts for solid dispersions containing magnesium salts

	Mg (Glicfosf)	Mg (Glicfosf)		Mg (Glicfosf- -Arg)	Mg (Glicfosf-Arg)		Mg (Glicfosf- -Gly)	Mg (Glicfosf-Gly)	
		+ PVP	+PC 45		+ PVP	+PC 45		+ PVP	+PC 45
$\log P$	0.592	0.766	0.785	0.682	0.835	0.866	0.761	0.886	0.905

Poprawę właściwości stałych rozproszeń z dodatkiem PC 45 przypisuje się zależności od następujących czynników:

- 1) równowagi hydrofilowo-hydrofobowej fosfatydylocholiny,
- 2) tworzenia wiązania wodorowego między substancją leczniczą a fosfatydylocholiną.

Podobnie pozytywne rezultaty były opisane przez autorów, którzy wcześniej prowadzili badania stałych rozproszeń różnych substancji leczniczych z zastosowaniem poliwinylpirolidonu (PVP) lub fosfatydylocholiny (PC) jako nośników.

FUJI i in. (1991) uzyskali zadowalające wyniki, stosując fosfatydylocholinę (PC) do formułowania stałych rozproszeń z benzodiazepinami. Efekt poprawy szybkości rozpuszczania przypisywali powstawaniu formy amorficznej substancji leczniczej w wyniku zastosowanej metody odparowania z użyciem etanolu lub ksylenu jako rozpuszczalnika. Ponadto sugerowali tworzenie wiązań wodorowych między lekiem a fosfatydylocholiną (PC), np. z nitrazepamem (NZP). BOGDANOVA i in. (1982) zastosowali PVP do stałych rozproszeń cynaryzyny i uzyskali poprawę rozpuszczalności hydrofobowego leku dzięki powstawaniu formy bezpostaciowej w polimerowej matrycy hydrofilowego PVP. Takie rezultaty otrzymywali również inni cytowani autorzy. SAMMOUR i in. (2006) zastosowali PVP jako nośnik stałych rozproszeń rofecoxibu, wykazując pięciokrotny wzrost rozpuszczalności, w porównaniu z czystą substancją. Efekt poprawy rozpuszczalności TORRE i in. (1999) wyjaśniają wpływem właściwości hydrofilowych tego nośnika, możliwością obniżania napięcia powierzchniowego.

Na podstawie wcześniejszych badań (MARCOIN 2003) porównawczych wykazano celowość zastosowania do formułacji stałych rozproszeń z wybranymi solami magnezowymi nośników PVP lub PC 45 w aspekcie ich przydatności jako substancji pomocniczych. Wpływ dodatku PVP i PC 45 na wzrost wartości $\log P$, a w konsekwencji proces wchłaniania jonów Mg^{2+} ze stałych rozproszeń, zależy od ich właściwości fizykochemicznych i strukturalnych, czynników regulujących dostępność substancji leczniczej z postaci leku.

WNIOSKI

1. Modyfikacja struktury glicerynofosforanu magnezowego ligandami aminokwasowymi argininy i glicyny wpłynęła dodatnio na rozpuszczalność i zdolność penetracji przez barierę lipidową.

2. Wybrane substancje pomocnicze PVP i PC 45 okazały się dobrymi nośnikami jonów Mg w przypadku stałych rozproszeń z glicerynofosforanem magnezowym oraz jego połączeń z arginina i glicyna, przy czym dodatek PC 45 był korzystniejszy.

PIŚMIENNICTWO

- BOGDANOVA SV, LAMBOV N., MINKOV E. 1982. *Physicochemical studies cinnarizine – polyvinylpyrrolidone solid dispersion*. Pharmazie, 37 (H 3): 197-199.
- BRANNAM P.G., BERGNE-MARINI P., PAK C.Y.C., HULL A.R., FORDTRAN J.S. 1976. *Magnesium absorption in the human small intestine*. J. Clin. Invest., 57: 1412-1418.
- CHOJNOWSKA-JEZIERSKA J. 2003. *Leki generyczne – podstawowe wiadomości praktyczne*. Prob. Terapii Monitorowanej, 14(1): 27-31.
- DOHERTY C, YORK P. 1989. *The in vitro pH -dissolution dependence and in vivo bioavailability of furosemide – PVP solid dispersions*. J. Pharm. Pharmacol., 143: 73-78.
- FUJI M., TERAI H., MORI T., SAWADA Y., MATSUMOTO M. 1988a. *The solid dispersion of benzodiazepines with phosphatidylcholine. The effect of substituents of benzodiazepines on the formation of solid dispersion*. Chem. Pharm. Bull., 36: 2186-2191.
- FUJI M., HARADA K., YAMANOE K., MATSUMOTO M. 1988b. *Dissolution and bioavailability of phenytoin in solid dispersion with phosphatidylcholine*. Chem.Pharm.Bull., 36: 4908-4913.
- FUJI M., HASEGAWA J., KITAJIMA H., MATSUMOTO M. 1991. *The solid dispersion of benzodiazepines with phosphatidylcholine. Effect of substituents of benzodiazepines on the formation of solid dispersions*. Chem. Pharm. Bull., 39(11): 3013-3017.
- HANSCH C., MALONEY P.P., FUJITA T., MUIR R.M. 1962. *Nature*. London. pp. 194, 178.
- GRAHAM L.A., CESAR J.J., BURGESS A.S.V. 1960. *Gastrointestinal absorption and excretion of Mg²⁸ in man*. Metabolism, 9: 646-659.
- KOZIELEC T., GRACZYK A., RADOMSKA K. 1999. *Zawartość biopierwiastków i metali toksycznych i ich wpływ na stan zdrowia populacji wieku rozwojowego*. XXVII Colloque Francais sur le Magnesium, Paris (France) 27.11.1999 r.
- LAW S.L., LO W.Y., LIN F.M., CHANG C.H. 1992. *Dissolution and absorption of nifedipine in polyethylene glycol solid dispersion containing phosphatidylcholine*. Int. J. Pharm., 84: 161-166.
- LECH T., ZYCH-LITWIN C. 2002. *Zawartość magnezu i wapnia w surowicy i włosach dzieci i młodzieży z zespołami bólowymi układu kostno-mięśniowo-stawowego*. Prz. Lek., 7: 496-498.
- MARCOIN W., RYSZKA F. 1991. *Wybrane związki magnezoorganiczne o spodziewanym działaniu farmakologicznym*. Ann. Acad. Med. Siles., 23: 45-53.
- MARCOIN W., SZULC B. 2002. *Influence of amino acid anions on the absorption process of Mg²⁺ ions in vitro*. Sci. Pharm., 70: 29-37.
- MARCOIN W. 2003. *Ocena wpływu wybranych nośników na proces wchłaniania jonów Mg²⁺ ze statych rozprożeń zawierających sole glutaminianu magnezowego*. Mat. Konf. Nauk. Kompleksowa ocena jakości substancji leczniczych i postaci leków, 18-19 września, 2003 r. Poznań, ss. 187-192.
- MARCOIN W., DUDA H. 2006. *Influence of glycine and arginine ligands on some of physicochemical properties of magnesium aspartate*. J. Elementol., 11 (1): 59-66.
- PASTERNAK K. 2000. *Biopierwiastki w praktyce medycznej*. Inst. Ed. Zdrowotnej i Opieki Człowieka, AM, Lublin.
- SAMMOUR O.A., HAMMAD M.A., MEGHAB N.A., ZIDAN A.S. 2006. *Formulation and optimization of mouth dissolve tablets containing rofecoxib solid dispersion*. AAPS Pharm. Sci. Tech., 7(2) Article 55 E1-E9.
- SEELIG M.S. 2000. *Old and new epidemiologic data on magnesium deficiency, not only cardiovascular disease and recommendations*. 9th Int. Magnesium Symp. MAG 2000, Vichy, France, 09.2000, 10-15.

- SETHIA S., SQUILLANTE E. 2004. *Solid dispersion of carbamazepine in PVP K30 by conventional solvent evaporation and supercritical methods*. Int. J. Pharm. 272 (1-2): 1-10.
- TORRE P., TORRADO S., SANTIAGO T. 1999. *Preparation, dissolution and characterization of praziquantel solid dispersion*. Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 47: 1629-1633.
- TRAPANI G., CUTRIGNELLI A., LATROFA A., FRANCO M., SERRA M., PISU M. G., BIGGIO G., LISO G. 2004. *Valproic acid-hydrophilic cyclodextrin complexes and valproic acid-solid dispersions: evaluation of their potential pharmaceutical use*. Drug Dev. Ind. Pharm., 30(1): 53-64.

Wacław Marcoin

WPLYW WYBRANYCH NOŚNIKÓW HYDROFILOWYCH NA PROCES WCHŁANIANIA JONÓW Mg^{2+} IN VITRO ZE STAŁYCH ROZPROSZEŃ ZAWIERAJĄCYCH ZWIĄZKI MAGNEZOWE

Słowa kluczowe: glicerynofosforan magnezowy, ligandy glicynianowy i arginianowy, stałe rozproszenia, wchłanianie.

Abstrakt

W pracy przedstawiono badania wpływu modyfikacji struktury Mg (Glicfosf) arginina i glicyną na proces wchłaniania jonów Mg^{2+} . Dokonano oceny wpływu wybranych nośników: poliwinylpirolidonu (PVP) i fosfatydylocholiny (PC45) na proces wchłaniania jonów Mg^{2+} *in vitro* ze stałych rozproszeń. Wykazano pozytywny wpływ modyfikacji struktury aminokwasami: glicyną i arginina i nośników dodanych do stałych rozproszeń na proces wchłaniania jonów magnezowych.

INFLUENCE OF HYDROPHILIC CARRIERS ON THE PROCESS OF Mg^{2+} ION IN VITRO ABSORPTION FROM SOLID DISPERSION CONTAINING MAGNESIUM SALTS

Key words: glycerophosphate magnesium, ligands: glycinate, arginate, solid dispersion, absorption.

Abstract

The results of the research on influence of modification in the structure of Mg (Glicfosf) with arginine and glycine on the process of Mg^{2+} ion absorption were presented in this paper. The evaluation of the influence of selected carriers: polyvinylpyrrolidone (PVP) and phosphatidylcholine (PC 45) on the absorption process of Mg^{2+} ions *in vitro* from solid dispersions was completed. The results of these investigations showed positive influence of the modification by amino acids such as arginine and glycine as well as the addition of carriers to solid dispersion on the absorption of Mg ions.

Jan Meler, Janusz Pluta

WPLYW SUBSTANCJI POMOCNICZYCH NA ZAWARTOŚĆ TLENU W WODNYCH ROZTWORACH LEKU

Katedra Farmacji Stosowanej, Akademia Medyczna we Wrocławiu

WSTĘP

Wobec niezwykle szybkiego rozwoju przemysłu farmaceutycznego i wielkiej różnorodności produkowanych specyfików, problem trwałości leku nabiera ogromnego znaczenia. Leki w czasie przechowywania są narażone na działanie tak czynników wewnętrznych (wzajemne oddziaływanie substancji czynnych i substancji pomocniczych wchodzących w skład preparatu), jak i zewnętrznych (wilgoć, tlen, temperatura, światło). Pod ich wpływem mogą one ulegać niekorzystnym zmianom i rozkładowi (WIENIAWSKI i in. 1994). Te niepożądane zmiany mogą mieć charakter zjawisk chemicznych, fizycznych, i biologicznych. Prowadzą one, z reguły, do obniżenia wartości terapeutycznej leku, a niekiedy do zwiększenia jego toksyczności w stosunku do organizmu ludzkiego.

CEL PRACY

Tematem pracy było określenie wpływu tlenu, czasu przechowywania, światła widzialnego i ultrafioletowego na trwałość roztworów wodnych norfloksacyny i określenie optymalnych warunków ich przechowywania. Bada-

nia nad wpływem wyżej wymienionych czynników na wodne układy norfloksacyny pozwalają na stworzenie takich warunków ich przechowywania, które zapewnią choremu skuteczność i bezpieczeństwo stosowania przez maksymalnie długi czas.

MATERIAŁY UŻYTE DO BADAŃ

Substancja badana

Norfloksacyna – wzorzec USP Reference Standard Norfloxacin 200 mg, U.S.P.C., Inc. Rockville, MD, Cat.No. 47150 Lot G. (9510206). Substancja przechowywana była w ciemnym, suchym i chłodnym miejscu, a roztwory do badań przygotowywano na bieżąco.

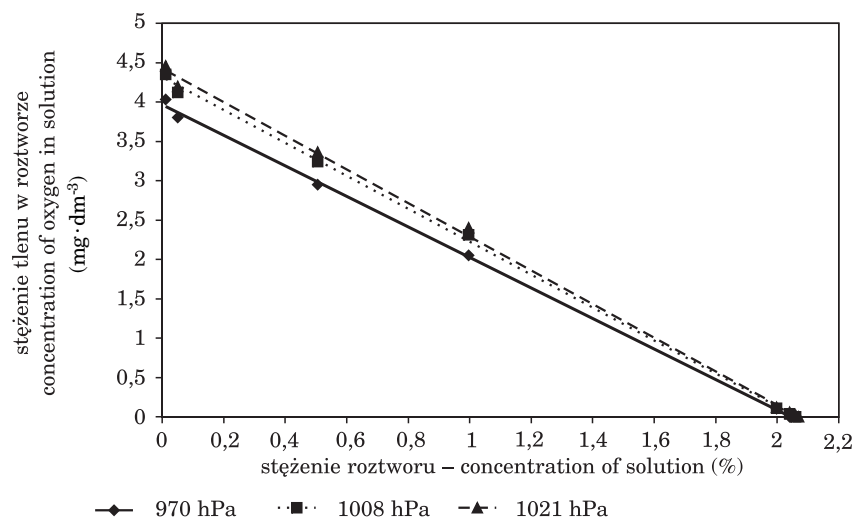
Metodyka badawcza

Badane roztwory norfloksacyny z substancjami chromoforowymi zamknięto w ampułkach ze szkła kwarcowego; próbę porównawczą stanowił roztwór zawierający samą norfloksacynę. Jako substancji zabezpieczających układ przed wpływem promieniowania świetlnego użyto substancji stosowanych w technologii leku: glukozy, kwasu cytrynowego, kwasu winowego, cytrynianu sodowego, glikolu propylenowego –1,2, glicerolu i siarczanu sodowego. Do badanego roztworu norfloksacyny dodawano kolejno ww. substancji zawierających grupy chromoforowe w stężeniach zwykle stosowanych w lekach, od 0,1% do 1,0% (w/v lub v/v gdy substancja była cieczą).

Przygotowane w ten sposób roztwory norfloksacyny z substancjami chromoforowymi poddano działaniu promieniowania z zakresu UV i VIS. Jako źródło światła zastosowano lampę HBO 50. Próbki naświetlano przez 60, 120, 180 min. Odległość ampułek od lampy była stała i wynosiła 30 cm. Oznaczenie ilościowe norfloksacyny w próbkach wykonano metodą HPLC (SUNDERLAND i in. 2001). Zastosowano chromatograf cieczowy firmy Gilson z detektorem fluorometrycznym (analityczna dł. fali wzb.: 294 nm, dł. fali emisji: 475 nm) z kolumną odwróconej fazy (firmy Zorbax ODS Hipersil 5 μ m, 250×4,6 mm) oraz pętlą dozującą o poj. 20 μ l, stosując elucję izokratyczną. Przez kolumnę przepuszczano fazę ruchomą z szybkością 1,5 ml/min o składzie: 18 mM KH_2PO_4 + 0,13 mM 1-heptanosulfonianu sodu /MeOH/ H_3PO_4 (700+300+1).

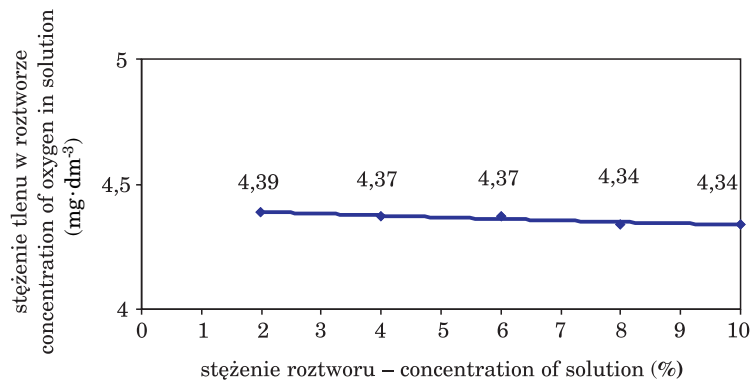
OMÓWIENIE WYNIKÓW

W badaniach zawartości tlenu w wodnych roztworach chromoforów potwierdzono fakt, że w stałej temperaturze rozpuszczalność tlenu w wo-



Rys. 1. Wpływ dodatku kwasu askorbowego na zawartość tlenu w wodzie pod ciśnieniem 970, 1008 i 1021 hPa

Fig. 1. Effect of ascorbic acid as an adjuvant on oxygen concentration at the atmospheric pressure of 970, 1008 i 1021 hPa



Rys. 2. Zależność zawartości tlenu w wodnym roztworze norfloksacyny od stężenia tego roztworu

Fig. 2. Relationship between oxygen concentration in a solution of Norfloxacin and the concentration of the solution

Tabela 1

Table 1

Wpływ promieni słonecznych na trwałość norfloksacyny w roztworze wodnym
Effect of sun radiation on durability of Norfloxacin in an aqueous solution

Czas ekspozycji Exposure time (min)	Promienie słoneczne – Sunrays		
	pole powierzchni pików peak surface area	stężenie norfloksacyny w próbce ± odchylenie standardowe concentration in a sample standard deviation (mg/100 cm ³)	procent pozostałej po rozkładzie substancji percentage of substance left after decomposition (%)
0	688 612	0.250 ± 0.004	100.0
30	652 240	0.237 ± 0.003	94.8
60	597 340	0.217 ± 0.002	86.8
120	577 180	0.210 ± 0.003	84.0
180	536 480	0.195 ± 0.002	78.0

dzie zależy od ciśnienia atmosferycznego i ilości substancji znajdującej się w roztworze. Wraz ze wzrostem ilości substancji rozpuszczonej, stężenie tlenu w wodzie maleje (PAWEŁCZYK i in. 1969, BIELSKI i in 1985, ANDERSON i in. 1998). Z kolei wzrost ciśnienia atmosferycznego powoduje wzrost stężenia tlenu w roztworze. W związku z dużą ilością wyników przedstawiono tylko wpływ kwasu askorbowego.

Jak wynika z przedstawionych badań, roztwór kwasu askorbowego o stężeniu 0,01 % (ilość substancji 0,1 mg/dm³) zawiera 4,03 mg/cm³ tlenu, a podwyższenie stężenia kwasu askorbowego do uzyskania roztworu o ciśnieniu osmotycznym 109,74 mOsm/dm³ pozwala na utrzymanie zawartości 0,10 mg/cm³ tlenu. Jeżeli ciśnienie atmosferyczne wyniesie 970 hPa, minimalne stężenie kwasu askorbowego, warunkujące 100% wyparcie tlenu z jego roztworu, to 2,04%. Gdy ciśnienie jest wyższe i wynosi 1008 i 1021 hPa, potrzebne jest wyższe stężenie tego roztworu, wynoszące odpowiednio 2,06 i 2,07%. Wartości tlenu rozpuszczonego są dla poszczególnych roztworów chromoforów o tym samym stężeniu różne, jednak w każdym przypadku obowiązuje zasada opisana powyżej. Ponieważ leki w czasie przechowywania narażone są na wpływ zmian ciśnienia atmosferycznego, konieczne jest uwzględnienie tego faktu przy doborze stężenia roztworu substancji chromoforowej, dodawanego do leku w celu zabezpieczenia go przed niekorzystnym wpływem tlenu rozpuszczonego. Stężenie tego roztworu musi zapewnić minimalny poziom tlenu w zakresie możliwych zmian ciśnienia atmosferycznego.

Norfloksacyna wykazuje niewielką zdolność wypierania tlenu z roztworu wodnego. Zdolność ta bardzo nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem stężenia leku w roztworze. Jak wynika z badań, 1,98% roztwór norfloksacyny

Tabela 2

Table 2

Wpływ promieniowania UV na stężenie norfloksacyny w roztworze wodnym
Effect of UV radiation on the concentration of Norfloxacin in an aqueous solution

Czas ekspozycji Exposure time (min)	Pole powierzchni pików Peak surface area	Stężenie norfloksacyny w próbce $\pm$ odchylenie standardowe Concentration in a sample standard deviation (mg/100 cm ³)	Substancja pozostała po rozkładzie Percentage of substance left after decomposition (%)
0	688 612	0.250 $\pm$ 0.0009	100.0
30	642 113	0.233 $\pm$ 0.0008	93.2
60	582 422	0.211 $\pm$ 0.001	84.4
120	562 164	0.204 $\pm$ 0.004	81.6
180	515 426	0.187 $\pm$ 0.003	74.8

zawiera tylko o 0,23% mniej tlenu w stosunku do wody destylowanej, a roztwór 10,00% – 1,36 % zawartości tlenu. W związku z tym konieczna jest ochrona norfloksacyny w postaci roztworu wodnego przed niekorzystnym wpływem tlenu rozpuszczonego, m.in. przez dodatek chromoforów o odpowiednim stężeniu.

Zaobserwowano niewielki, stały ubytek norfloksacyny w układzie wodnym, przechowywanej w temperaturze pokojowej (20°C), całkowicie zabezpieczonej przed światłem. Po sześciu miesiącach przechowywania zawartość norfloksacyny w badanej próbce zmniejszyła się jedynie o 1,8% w stosunku do wartości początkowej. Widoczny jest także równoczesny stopniowy wzrost ilości produktów rozpadu, w tym najważniejszego z nich: 3 – dekarboksylowej pochodnej (TIEFENBACHER i in. 1994, THOMA i in 1997)

Obserwacje zmian zachodzących w wodnym roztworze norfloksacyny wskazują na dużą wrażliwość tego związku na promieniowanie elektromagnetyczne o dł. fali 100–200 nm (promienie UV iVIS) – tabela 2.

Analiza danych z tabeli 1 i 2 nasuwa wniosek, że nawet krótkotrwałe naświetlanie leku prowadzi do jego znacznej degradacji. Zaobserwowano, że szybszy rozkład związku następuje pod wpływem promieniowania UV, 30-minutowa ekspozycja leku na to promieniowanie powoduje 6,8% spadek zawartości norfloksacyny w badanym roztworze, natomiast taki sam czas ekspozycji na promienie słoneczne wywołuje obniżenie stężenia leku o 5,2%. Po 2 h ekspozycji straty wynoszą już odpowiednio 18,4% i 16% początkowej zawartości norfloksacyny.

Norfloksacyna jest fotosensybilizatorem, który absorbując kwant światła (UV, VIS), przechodzi w stan wzbudzony, stając się bardziej reaktywna.

Tabela 3

Table 3

Wyniki badań efektu stabilizującego wodnych roztworów norfloksacyny na światło z zakresu UV i VIS w zależności od rodzaju stabilizatora

Results of tests on the stabilization effect of Norfloxacin aqueous solutions on UV and visible light depending on the kind of stabilizing substance

Substancja stabilizująca Stabilizing substance	Stężenie substancji stabilizującej Concentration of stabilizing substance (%)	Zawartość norfloksacyny po 3 h naświetlania P Percentage of Norfloxacin amount after 3 h radiation P (%)	Współczynnik stabilizacji Stabilization index $W_s = P/P_0$
Bez stabilizatora Without stabilizing substance	0.0	74.85	1.00
Kwas askorbowy Ascorbic acid	0.5	96.34	1.29
Glukoza Glucose	1.0	71.43	0.95
Glikol propylenowy 1,2 1,2 propylene glycol	0.1	69.14	0.92
Glicerol Glycerol	0.1	64.57	0.86
Kwas cytrynowy Citric acid	0.1	54.28	0.72
Siarczan sodu Sodium sulfate	0.1	34.86	0.46
Cytrynian sodu Sodium citricum	0.5	22.28	0.29
Kwas winowy Acidum tartaricum	0.5	14.86	0.20

Ponieważ w wodzie (nawet podwójnie destylowanej) zawarte są śladowe ilości jonów metali ciężkich (głównie Fe^{2+} i Cu^{+}) o właściwościach redukujących, dochodzi do katalizowanej światłem fotoredukcji norfloksacyny, która powraca wtedy do stanu podstawowego (HALLIWELL i in. 1989, 1999, FLINT i in. 1993). W kolejnym etapie wchodzi ona spontanicznie w reakcję z tlenem cząsteczkowym zawartym w wodnym roztworze tego leku i oddaje mu elektron, sama ulegając utlenieniu (LACHMAN i in. 1959, MARCINIEC 1975, BIELSKI i in. 1985,). Dochodzi do wytworzenia toksycznego anionorodnika nadadtlenkowego. Norfloksacyna może ponownie zaabsorbować kwant światła, ulec redukcji i spontanicznemu utlenieniu (JONES i in. 2004).

Reakcje te przebiegają w sposób cykliczny, co jest przyczyną tak silnie destrukcyjnego wpływu światła na wodne roztwory norfloksacyny. Wobec tego, niezwykle ważne staje się odpowiednie przechowywanie tej postaci

leku, tj. w szczelnie zamkniętych i ciemnych opakowaniach. Spełnienie tych warunków pozwoli na jego dłuższe przechowywanie, gdyż będzie on w dostateczny sposób zabezpieczony przed wpływem czynników zewnętrznych, a przede wszystkim światła. Najlepszymi stabilizatorami wodnego układu norfloksacyny okazały się glukoza i kwas askorbowy (tab. 3). Wraz ze wzrostem stężenia wymienionych substancji w badanym roztworze, obserwuje się znaczne zwiększenie ilości pozostałego po naświetlaniu leku. Już 0,50% stężenie kwasu askorbowego pozwala na ochronę norfloksacyny, której ilość zmniejsza się tylko o 3,66%, zaś stężenie witaminy C, warunkujące całkowite wyparcie tlenu z badanego roztworu (2,07%), chroni aż 99,84% leku przed rozkładem w wyniku 3 h ekspozycji na promienie UV.

Natomiast glukoza w stężeniu 1% nie chroni substancji leczniczej, a zastosowana w stężeniu 2,12% (stężenie wypierające tlen) chroni przed rozkładem tylko 91,55% leku. Ochrona taka jest jednak wystarczająca, gdyż w ciągu 180 min naświetlania rozkładowi ulega mniej niż 10% substancji leczniczej, co warunkuje utrzymanie wartości farmakologicznej leku.

WNIOSKI

1. Opracowana metoda rozdzału chromatograficznego pozwala na śledzenie zmian ilościowych i jakościowych zachodzących w wodnym roztworze norfloksacyny pod wpływem tlenu cząsteczkowego, promieniowania UV i innych czynników fizykochemicznych.

2. Roztwór wodny norfloksacyny jest wrażliwy na działanie promieni słonecznych i ultrafioletowych. Wprowadzenie do układu substancji chromoforowych, a także zmniejszających poziom tlenu w roztworze umożliwia zmniejszenie wpływu światła na rozkład leku.

3. Zawartość tlenu w roztworach wodnych w stałej temperaturze rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia atmosferycznego, a maleje wraz ze wzrostem stężenia substancji pomocniczej w roztworze.

4. Nawet prawidłowe warunki przechowywania wodnego roztworu norfloksacyny nie chronią leku przed degradacją.

5. Najlepszym stabilizatorem wodnego roztworu norfloksacyny okazał się kwas askorbowy. W stopniu zadowalającym roztwór ten chroniła także glukoza. Pozostałe substancje pomocnicze i chromofory wywierają mniejszy wpływ na stabilizację norfloksacyny w roztworze, a cytrynian sodu i kwas winowy są nawet katalizatorami reakcji rozkładu w zastosowanych stężeniach.

KONKLUZJA

Badania zawartości tlenu w wodnych roztworach chromoforów potwierdziły fakt, że w stałej temperaturze rozpuszczalność tlenu w wodzie zależy od ciśnienia atmosferycznego i ilości substancji znajdującej się w roztworze. Wraz ze wzrostem ilości substancji rozpuszczonej, stężenie tlenu w wodzie maleje. Z kolei wzrost ciśnienia atmosferycznego powoduje wzrost stężenia tlenu w roztworze. Ponieważ leki w czasie przechowywania narażone są na wpływ zmian ciśnienia atmosferycznego, konieczne jest uwzględnienie tego faktu przy doborze stężenia roztworu substancji chromoforowej, dodawanego do leku w celu zabezpieczenia go przed niekorzystnym wpływem tlenu rozpuszczonego. Stężenie tego roztworu musi zapewnić minimalny poziom tlenu w zakresie możliwych zmian ciśnienia atmosferycznego.

PIŚMIENNICTWO

- ANDERSSON U., LEIGHTON B., YOUNG M.E., BLOMSTRAND E., NEWSHOLME E.A. 1998. *Inactivation of aconitase and oxoglutarate dehydrogenase in skeletal muscle in vitro by superoxide anions and/or nitric oxide*. Biochem. Biophys. Res. Commun., 249: 512-516.
- BIELSKI B.H.J., CABELLI D.E., ARUDI R.L., ROSS A.B. 1985. *Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 14:1041 - 1100.
- FERGUSON J., JOHNSON B.E. 1990. *Ciprofloxacin-induced photosensitivity: in vitro and in vivo studies*. Brit. J. Dermatol., 123: 9-20.
- FLINT D.H., TUMINELLO J. F., EMPTAGE M.H. 1993. *The inactivation of Fe-S cluster containing hydro-lyases by superoxide*. J. Biol. Chem., 268: 22369-22376.
- HALLIWELL B., GUTTERIDGE J.M. 1984. *Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease*. Biochem J., 219: 1-14.
- HALLIWELL B., GUTTERIDGE J.M.C. 1999. *Free Radicals in Biology and Medicine*. Oxford University Press, Oxford, New York.
- JONES L., ATKINS P. 2004. *Chemia ogólna – cząsteczki, materia, reakcje*. PWN, Warszawa.
- LACHMAN L., COOPER J. 1959. *A Comprehensive Pharmaceutical Stability Testing Laboratory I*. J. Amer. Pharm., Ass., Sci. Ed., 48: 226
- MARCINIEC B. 1975. *Kinetyka rozkładu leków. XXXV. Stabilizacja chlorowodoru tiorydazyny ($TP \cdot HCl$) w roztworach wodnych*. Farm. Pol., 26: 583-587.
- PAWELCZYK E., HERMANN T. 1969. *Kinetics of drug decomposition*. Dissert. Pharm. Pharmacol., 21: 268.
- PAWELCZYK E., HERMANN T., ŻAK G. 1977. *Kinetyka rozkładu leków*. Acta Polon. Pharm., 34: 69.
- PHILLIPS G., JOHNSON B.E., FERGUSON J. 1990. *The loss of antibiotic activity of ciprofloxacin by photodegradation*. J. Antimicrobial Chem., 26: 783-789.
- SUNDERLAND J., TOBIN C.M., HEDGES A.J., MACGOWAN A.P., WHITE L.O. 2001. *Antimicrobial activity of fluoroquinolone photodegradation products determined by parallel-line bioassay and high performance liquid chromatography*. J. Antimicrobial Chem., 47: 271-275.
- THOMA K., KÜBLER N. 1997. *Untersuchungen zu Fotostabilität von Gyrasehemmen*. Pharmazie, 52: 519.
- TIEFENBACHER E.M., HAEN E., PRZYBILLA B., KURZ H. 1994. *Photodegradation of some quinolones used as antimicrobial therapeutics*. J. Pharm. Sci., 83: 463-467.
- WIENIAWSKI W., KUŹMIERKIEWICZ W., JANIEC W. 1994. *Międzynarodowa harmonizacja wymagań dla leków*. Farm. Pol., 6: 229.

Jan Meler, Janusz Pluta

**WPLYW SUBSTANCJI POMOCNICZYCH NA ZAWARTOŚĆ TLENU
W WODNYCH ROZTWORACH LEKU**

Key words: chromofory, tlen, norfloksacyna, trwałość postaci leku.

Abstrakt

Wobec niezwykle szybkiego rozwoju przemysłu farmaceutycznego i wielkiej różnorodności produkowanych specyfików, problem trwałości leku nabiera ogromnego znaczenia. Tematem pracy było określenie wpływu tlenu, czasu przechowywania, światła widzialnego i ultrafioletowego na trwałość roztworów wodnych norfloksacyny i określenie optymalnych warunków ich przechowywania. Badania zawartości tlenu w wodnych roztworach chromoforów potwierdziły, że w stałej temperaturze rozpuszczalność tlenu w wodzie zależy od ciśnienia atmosferycznego i ilości substancji znajdującej się w roztworze. Wraz ze wzrostem ilości substancji rozpuszczonej, stężenie tlenu w wodzie maleje. Ponieważ leki w czasie przechowywania narażone są na wpływ zmian ciśnienia atmosferycznego, konieczne jest uwzględnienie tego faktu przy doborze stężenia roztworu substancji chromoforowej dodawane do leku w celu zabezpieczenia go przed niekorzystnym wpływem tlenu rozpuszczonego.

**EFFECT OF ADJUVANT SUBSTANCES ON THE AMOUNT OF OXYGEN
IN AQUEOUS SOLUTIONS OF A PHARMACEUTICAL**

Key words: chromophores, oxygen, Norfloxacin, durability of forms of a pharmaceutical.

Abstract

With the extremely rapid growth of the pharmaceutical industry and a wide variety of pharmaceuticals available on the market, the issue of the durability of medicinal preparations is of utmost importance. The subject of the present paper has been to determine the effect of oxygen, storage conditions, visible and ultraviolet light on the durability of aqueous solutions of Norfloxacin, and to establish optimum conditions under which such solutions should be stored. The examination of oxygen concentration in aqueous solutions of chromophores confirmed that at constant temperature solubility of oxygen in water depended on the atmospheric pressure as well as the amount of the substance present in a given solution. As the amount of the substance dissolved increased, the concentration of oxygen in water decreased. Because pharmaceutical while being stored are subjected to possible changes in the atmospheric pressure, it is necessary to account for this fact while selecting the concentration of the solution of a chromophore substance, which is added to a pharmaceutical in order to protect it against the adverse effect of dissolved oxygen.

Lucyna Rajchel

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA SZCZAW KARPACKICH W PROFILAKTYCE ZDROWOTNEJ*

Zakład Geologii Żyłowej i Górniczej, Akademia Górniczo-Hutnicza

WSTĘP

Na obszarze Polski wody mineralne typu szczaw i wody kwasowęglowe występują jedynie w Karpatach i Sudetach. Szczawy to wody zawierające w 1 dm³ od 1 g wolnego CO₂, a wody kwasowęglowe od 0,25 do 0,999 g.

Według regionalizacji wód mineralnych i leczniczych na obszarze prowincji Karpackiej wydzielono region wewnętrznokarpacki z subregionami: tatrzańskim, podhalańskim i pienińskim oraz zewnętrznokarpacki. W pierwszym z nich występują jedynie wody termalne wykorzystywane w geotermii i nieliczne wody siarczkowe. W regionie zewnętrznokarpackim wyróżniono subregion popradzki, rejon iwonicki i bieszczadzki, w których występują wody typu szczaw i wody kwasowęglowe (PACZYŃSKI, PŁOCHNIEWSKI 1996).

Na podstawie różnic składu chemicznego, mineralizacji i obecności składników swoistych, które nadają wodom cech leczniczych wydzielono trzy strefy hydrochemiczne występowania wód mineralnych: centralną, przejściową i zewnętrzną (WĘCŁAWIK 1967). Centralna strefa hydrochemicz-

Lucyna Rajchel, Zakład Geologii Żyłowej i Górniczej, Akademia Górniczo-Hutnicza, e-mail: rajchel@geolog.geol.agh.edu.pl

* Pracę zrealizowano w ramach badań statutowych 11.11.140.890.

na ciągnie się od Piwnicznej na zachodzie przez Łomnicę, Zubrzyk, Wierchomlę, Żegiestów, Andrzejówkę, Milik, Szczawnik, Złockie, Jastrzebik, Muszynę, Leluchów, Powroźnik, Krynica, Mochnaczkę po Tylicz na wschodzie. Na jej obszarze znajduje się tzw. Popradzkie Zagłębie Balneologiczne. Występuje tam najwięcej wód typu szczaw i wód kwasowęglowych, które są wykorzystywane w balneologii w uzdrowiskach (Krynica, Muszyna, Żegiestów, Piwniczna) oraz są butelkowane w licznych rozlewniach (CIĘŻKOWSKI, RAJCHEL 2005).

Przejęciowa strefa hydrochemiczna ciągnie się od Szczawy, przez Szczawnicę, Krościenko do Wysowej. Wody typu szczaw i wody kwasowęglowe mają tam wyższą mineralizację. Są wykorzystywane w balneoterapii w uzdrowiskach Szczawnica-Krościenko i w Wysowej, a niektóre są butelkowane.

Na obszarze Karpat istnieje jeszcze enklawa z wodami kwasowęglowymi i nielicznymi szczawami w Iwoniczu i Rymanowie oraz w miejscowości Rabe k. Baligrodu. Jest to położony najdalej na wschodzie udokumentowany obszar występowania szczaw i wód kwasowęglowych w granicach Polski. Podobne wody występują w okolicach Truskawca i Burkutu na Ukrainie oraz na Słowacji w okolicach Lubowni, Bardejowa i Cigielki.

Zewnętrzna strefa hydrochemiczna to obszar, który charakteryzuje się brakiem CO_2 , a obecnością licznych wód chlorkowych i solanek.

METODYKA BADAŃ

Próbki wody w terenie były pobierane do badań zgodnie z zaleceniami zawartymi w instrukcji (WITCZAK, ADAMCZYK 1994, 1995). Badania terenowe wykonywano z użyciem pehametru mikrokomputerowego CP-315, którym mierzono pH, Eh i temperaturę wody na wypływie, oraz konduktometru mikrokomputerowego CC-317, którym mierzono przewodnictwo. Zasadowość określano metodą miareczkowania w 25 ml próbce wody, a wynik przeliczano na ilość HCO_3 w 1 dm^3 wody. Zawartość CO_2 mierzono karatem, a następnie przeliczano na zawartość w $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Analizy chemiczne wody wykonywano w laboratorium; wodę do badań pobierano do dwu butelek z tworzywa sztucznego ze szczelnym zamknięciem o pojemności 100 ml. Naczynie napełniano całkowicie pobieraną wodą i zakwaszano stężonym kwasem azotowym w stosunku 1 cm^3 kwasu na 100 cm^3 próbki wody. Próbki umieszczano w lodówce terenowej i dostarczano do laboratorium w ciągu 24 h. Analizy chemiczne wody wykonywano metodą ICP AES. Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP AES) polega na pomiarze intensywności charakterystycznego promieniowania elektromagnetycznego, które jest emitowane przez wzbudzone termicznie atomy lub jony przy powrocie do stanu podstawowego lub niższego energetycznie. Sygnał analityczny generowany jest bezpośrednio w źródle wzbudzenia.

Umożliwia to równoczesne oznaczanie wielu pierwiastków w jednej próbie. Źródłem atomizacji i wzbudzenia jest plazma argonowa wzbudzona indukcyjnie. Analizy wykonywano w Zakładzie Hydrogeologii i Ochrony Wód Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Magnez i wapń w wybranych wodach Karpat

W Karpatach szczawy i wody kwasowęglowe wyprowadza 68 źródeł i 134 odwierty. Są to głównie wody mineralne (czyli o mineralizacji od $1\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ rozpuszczonych składników stałych), w których dominuje anion HCO_3^- , sporadycznie Cl^- , a z kationów głównie Ca^{2+} i Mg^{2+} , niekiedy Na^+ . Ze składników swoistych występują CO_2 , Fe^{2+} , I^- , Br^- , HBO_2 , sporadycznie H_2S i F^- (RAJCHEL 2006).

Do najważniejszych biopierwiastków obficie występujących w szczawach karpackich należą magnez i wapń. Magnez i wapń to najważniejsze biopierwiastki niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego, odgrywające bardzo ważną rolę w przebiegu wielu procesów fizjologicznych związanych z układem krążenia i nerwowym (PONIKOWSKA 1995). Magnez jest czynnikiem, który działa przeciwstresowo, przeciwtoksycznie i przeciwalergicznie. Zapobiega wielu schorzeniom. Jego niedobór powoduje zawroty głowy, kołatanie serca, drętwienie kończyn, wypadanie włosów, wrażliwość na zmiany pogody, bezsenność.

Dobowe zapotrzebowanie człowieka w magnez wynosi przeciętnie 300 – 600 mg. Jego źródłem są głównie produkty mleczne i produkty pochodzenia roślinnego, a pośrednio gleba, z której rośliny i zwierzęta czerpią ten pierwiastek (CHYZASTOWSKI i in. 1991). Niedobór magnezu w glebach to jeden z powodów jego niewielkiej ilości w produktach roślinnych, które dodatkowo są zubażane przez procesy konserwujące, przerobcze i skażone środowisko (GUMIŃSKA 1987, ALEKSANDROWICZ, SKOTNICKI 1989).

Niedobory magnezu można uzupełnić (RAJCHEL 2006a):

- metodą długofalową, dostarczając do gleb nawozy magnezowo-wapniowe, które warunkują zwiększenie magnezu w płodach rolnych;
- doraźnie, zażywając środki farmakologiczne zawierające magnez i wapń;
- pijąc wody mineralne; muszą one jednak zawierać odpowiednią ilość tych pierwiastków. Magnez i wapń oddziałują fizjologicznie odżywczo, gdy w 1 dm^3 wody jest co najmniej 50 mg Mg^{2+} i 150 mg Ca^{2+} . Składniki te występują w postaci jonowej, i dzięki temu są lepiej przyswajalne.

Z 24 miejscowości, w których udokumentowano szczawy i wody kwasowęglowe na obszarze Karpat, w 17 miejscowościach wskazano wody, które (tab. 1) spełniają te kryteria. Mineralizacja tych wód wynosi od ok. 1 g do $10\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, zawartość Mg^{2+} od 50 do $1036\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, Ca^{2+} od 150 do $899\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wody te występują głównie na obszarze centralnej strefy hydrochemicznej w dolinie Popradu i dolinach jej prawobrzeżnych dopływów, a jedynie nielicznie związane są ze strefą przejściową. Wszystkie występują na obszarze jednostki magurskiej zbudowanej z kredowo-paleogeńskich utwo-

Tabela 1

Table 1

Wytypowane źródła i odwierty z wodą typu szczaw o zawartości Mg^{2+} od 50 mg i Ca^{2+} od 150 mg w 1 dm³ wody*

Selected carbonated water springs and drills containing up to 50 mg of Mg^{2+} and up to 150 mg Ca^{2+} per dm³ of water

Miejscowość Town/village	Nazwa źródła lub odwiertu Name of spring or drill	Mineralizacja Mineralisation (mg·dm ⁻³)	Zawartość Mg^{2+} Content of Mg^{2+} (mg·dm ⁻³)	Zawartość Ca^{2+} Content of Ca^{2+} (mg·dm ⁻³)
1	2	3	4	5
Złockie	odw. Sl-3	1273	51	150
Krynica	odw. Jan 13a	1966	52	368
Szczawa	źr. Tereska	3394	52	192
Krynica	odw. P-1	1798	53	315
Muszyna	odw. Stanisław	2248	54	450
Krynica	odw. K-25	3374	54	685
Muszyna	odw. Józef	1271	55	222
Krynica	odw. K-7	1322	59	203
Krynica	źr. Słoneczne	2395	60	468
Krościenko	źr. Dzikie	2608	61	333
Szczawnicy	odw. Stefan	3626	61	209
Muszyna	odw. Anna	1667	63	255
Krościenko	źr. Maria	3340	64	340
Złockie	odw. Sl-2	2663	67	525
Tylicz	źr. Bradowiec	2912	69	466
Łomnica	źr. Łomniczanka	2337	70	417
Powroźnik	odw. Powroźnik 1	2485	70	385
Krynica	źr. Źródło Główny	3434	70	643
Piwniczna	odw. P-6	1570	71	211
Wierchomla	źr. Wierchomlanka	1890	72	299
Krynica	odw. K-1	1189	75	171
Tylicz	źr. Syhowne	3010	77	465
Powroźnik	odw. G-2A	2515	79	353
Tylicz	źr. Źródło Główny	2933	81	511
Muszyna	odw. W-1	1669	82	247
Piwniczna	odw. P-1	1940	82	235

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5
Szczawnica	odw. Józefina	6041	83	187
Powroźnik	odw. Powroźnik VIII	1703	85	166
Szczawnik	źr. Za cerkwią	2907	85	194
Piwniczna	odw. P-5	2043	92	228
Głębokie	źr. Kinga	3013	94	211
Zubrzyk	odw. Z-2	2302	96	248
Łomnica	źr. Stanisław	2533	98	363
Żegiestów	źr. Anna	2251	102	364
Andrzejówka	odw. A-1	1881	104	148
Krynica	odw. P-12	3630	113	558
Wierchomla	źr. Zdrój	2460	114	297
Piwniczna	odw. P-2	2903	118	349
Krynica	odw. K-3	4787	119	899
Milik	odw. M-6	3751	123	673
Tylicz	odw. T-VI	4447	126	401
Powroźnik	odw. G-3	2560	133	271
Łomnica	źr. Sanare	2922	133	301
Piwniczna	źr. Jakub	2591	134	239
Muszyna	źr. Grunwald	3317	144	472
Krynica	odw. Mieczysław	4230	144	448
Muszyna	odw. P-2	1559	146	124
Muszyna	odw. Piotr	2744	151	315
Krynica	odw. C-1	4389	156	754
Krynica	odw. K-18	4750	156	810
Milik	odw. M-9	3889	164	627
Złockie	odw. Złockie II	3711	187	388
Piwniczna	odw. P-9	3585	196	262
Powroźnik	odw. P-9	5725	198	532
Muszyna	odw. W-3	2305	200	156
Andrzejówka	odw. A-2	2850	200	130
Krynica	odw. K-9	4437	202	695
Muszyna	odw. Milusia	2921	213	202

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5
Muszyna	odw. IN-3	3509	218	347
Żegiestów	odw. Żegiestów II	2712	230	228
Krynica	źr. Słotwinka	3779	234	251
Milik	odw. M-2	3612	245	389
Powroźnik	odw. P-10	5121	255	594
Andrzejówka	odw. A-5	4933	285	229
Żegiestów	odw. Zofia II	5392	310	319
Piwniczna	odw. P-7	2020	315	387
Muszyna	odw. IN-2	5894	362	561
Piwniczna	odw. P-8	7205	427	343
Muszyna	odw. IN-1	5208	428	258
Milik	odw. M-4	6238	439	573
Andrzejówka	odw. M-3	5837	458	502
Złockie	odw. Złockie I	7565	518	410
Muszyna	odw. P-3	6040	568	380
Milik	odw. K-1	7196	597	517
Krynica	odw. K-10	9629	875	785
Muszyna	odw. Antoni	8046	935	300
Żegiestów	odw. Andrzej II	10069	1036	345

* analizy chemiczne wód wykonano w Zakładzie Hydrogeologii i Ochrony Wód AGH

źr. – źródła odw. – odwierty

* chemical analyses of waters were performed at the Institute of Hydrogeology and Water Protection of the University of Science and Technology in Krakow (AGH)

źr. – springs odw. – drills

rów fliszowych: piaskowców, łupków, margli i zlepieńców. Skały zbiornikowe są wprawdzie porowate, jednak zasadniczym czynnikiem, który decyduje o krążeniu i zasobach wód jest system szczelin. Spękania te związane są z poprzecznymi i podłużnymi dyslokacjami lokalnymi i regionalnymi. Często w szczelinach obecny jest kalcyt, sporadycznie dolomit (ŚWIDZIŃSKI 1972), a piaskowce i łupki mają spoiwo przeważnie wapniste. Jony magnezu w dorzeczu Popradu mogą pochodzić z ługowania wkładek margli zawierających dolomit (BROMOWICZ, GÓRNIK 1988), a także z okruchów dolomitycznych wapieni. Fragmenty dolomitów stwierdzono w piaskowcach fliszowych, szczególnie wieku eoceńskiego i oligoceńskiego (PEŚZAT 1984). Nie można wykluczyć wzbogacania wód infiltracyjnych w magnez przez ascencję wód głębszych (ZUBER 1987).

Szczawy doliny Popradu to wody infiltracyjne nasycone dwutlenkiem węgla, który jest niezależny od wód. Krąży on w szczelinach skalnych, a jeśli

napotyka na swej drodze wody, nasycą je, przez co stają się one agresywne i wzbogacają swój skład chemiczny w rozpuszczone składniki mineralne ze skał zbiornikowych. Niewielki wpływ na ilość i jakość składników mają wody wgłębne, na jej obecność wskazują pierwiastki biofilne: Br^- , I^- i HBO_2 , które stwierdzono na tym obszarze w wodach leczniczych typu Zuber oraz niektórych wodach ze Żłockiego. Ze względu na wysoką ich mineralizację, ok. $29 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, stosowane są jedynie w balneoterapii. Wody z Popradzkiego Zagłębia Balneologicznego, bogate w magnez i wapń, butelkowane są w kilku rozlewniach w Piwnicznej, Zubrzyku, Leluchowie, gminie Muszyna (kilka rozlewni), Powroźniku, Krynicy i Tyliczu. Wody te stanowią istotny czynnik profilaktyczny i powinny być zalecane w profilaktyce zdrowotnej jako jedno z głównych źródeł zaopatrujących organizm człowieka w podstawowe biopierwiastki.

W Polsce wzrost spożycia wód mineralnych butelkowanych jest ogromny – z 2 litrów/osobę/rok w latach 70. do ok. 50 litrów w 2005 r. Wzrost ten jest niewątpliwie związany z możliwością zakupu na obszarze całej Polski prawie wszystkich rozlewanych wód (kilkadziesiąt nazw handlowych), ale również ze zmianą kultury spożycia. Konsumenci mają jednak problemy z wyborem odpowiedniej wody mineralnej, gdyż informacje na etykietach są często nierzetelne, a ciągłe zmiany przepisów wprowadzają zamieszanie. Na dodatek brak jest podstawowej wiedzy na temat wartości wód mineralnych. Niewątpliwie potrzebna jest w tej dziedzinie edukacja promująca zdrowie, aby każdy mógł świadomie dokonać wyboru odpowiedniej wody.

WNIOSKI

Na obszarze Karpat polskich w 17 miejscowościach udokumentowano i wskazano 77 punktów (źródła lub odwierty) wyprowadzających cenne wody mineralne typu szczaw lub wody kwasowęglowe. Zawierają one wapń i magnez w ilościach, które mogą oddziaływać fizjologicznie odżywczo na organizm ludzki (co najmniej 150 mg Ca^{2+} , 50 mg Mg^{2+} w 1 dm^3 wody).

Niedobory wapnia i magnezu w organizmie ludzkim można uzupełniać środkami farmakologicznymi, można również – co jest wskazane – pić wody mineralne zawierające odpowiednie ilości tych pierwiastków. Składniki te występują w postaci jonowej, i dzięki temu są lepiej przyswajalne.

Wzrost spożycia butelkowanych wód mineralnych w Polsce jest ogromny – z 2 litrów/osobę/rok w latach 70. do ok. 50 litrów w 2005 r., co świadczy o zmianie kultury spożycia.

Polska posiada znaczne zasoby cennych i różnorodnych wód mineralnych, niektóre należą do unikatowych pod względem składu chemicznego, szczególnie udokumentowane na obszarze Karpat. Wody te stanowią istotny czynnik profilaktyczny i powinny być zalecane jako jedno z głównych

źródeł zaopatrujących organizm człowieka w podstawowe biopierwiastki. Potrzebna jest jeszcze edukacja promująca zdrowie, aby każdy konsument mógł świadomie wybierać odpowiednią wodę.

PIŚMIENNICTWO

- ALEKSANDROWICZ J., SKOTNICKI A. 1989. *Rozpoznanie i leczenie stanów chorobowych wywołanych zaburzeniami metabolizmu magnezu*. Biul. Magnezol., 1, PTMag., Kraków.
- BROMOWICZ J., GÓRNIAK K. 1988. *Litologia i sedimentacja margli łąckich wschodniej części płaszczowiny magurskiej (Karpaty fliszowe)*. Ann. Soc. Geolog. Pol., 58 (3-4).
- CHRZĄSTOWSKI J., CHRZĄSZCZ K., WĘCŁAWIK S. 1991. *Podwyższona zawartość magnezu w wodach mineralnych Karpat na tle budowy geologicznej*. Gosp. Sur. Min., 7 (1).
- GUMIŃSKA M. 1987. *Wokół tabletek dolomitowych*. Aura, 4.
- PACZYŃSKI B., PŁOCHNIEWSKI Z. 1996. *Wody mineralne i lecznicze Polski*. Państw. Inst. Geol., Warszawa, 1-108.
- PESZAT Cz. 1984. *Zmienność składu petrograficzno-mineralnego piaskowców cergowskich na tle warunków ich depozycji i przemian diagenetycznych*. Biul. Państw. Inst. Geol., 346.
- PONIKOWSKA I. 1995. *Medycyna uzdrowskowa w zarysie*. Warszawa.
- Rajchel L. 2006. *Occurrences of the carbonated waters in the Polish Carpathians*. Proc. of the 18th Congr. of Carpatho – Balcan Geological Association, Belgrade (in press).
- RAJCHEL L. 2006. *Wykorzystanie szczaw karpackich w profilaktyce zdrowotnej*. Konf. nauk.: „Woda dla zdrowia”. Kraków, 12-13 maja, 2006 r.
- ŚWIDZIŃSKI H. 1972. *Geologia i wody mineralne Krynicy*. Prz. Geol., PAN, 70.
- WĘCŁAWIK S. 1967. *Mineral waters in the region of the Polish-Czechoslovakian state boundary, Carpathians*. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. de Terre, 15: 179-185.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A. 1994. *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. 1. Bibl. Monitoringu Środowiska. Wyd. Państw. Inst. Ochr. Środ., Warszawa.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A. 1995. *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*. 2. Bibl. Monitoringu Środowiska. Wyd. Państw. Inst. Ochr. Środ., Warszawa.
- ZUBER A. 1987. *O pochodzeniu wód typu zuber*. W: Mat. konf. nauk.-techn.: „25 lat górnictwa uzdrowskiego”, Krynica, Wyd. AGH, Kraków.

Lucyna Rajchel

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA SZCZAW KARPACKICH W PROFILAKTYCE ZDROWOTNEJ

Słowa kluczowe: Karpaty, wody mineralne i lecznicze, profilaktyka zdrowotna, magnez, wapń.

Abstrakt

Na obszarze Karpat polskich występują wody mineralne, które mogą być wykorzystywane w profilaktyce zdrowotnej. Na podstawie analiz chemicznych z 202 udokumentowanych punk-

tów występowania wód typu szczaw i wód kwasowęglowych wybrano wody o mineralizacji do $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, które zawierają co najmniej 50 mg Mg^{2+} i 150 mg Ca^{2+} w 1 dm^3 wody. Kryteria te spełniają wody z 77 punktów, zawartość Mg^{2+} wynosi od 50 do 1036 mg, a Ca^{2+} od 150 do 899 mg w 1 dm^3 . Wody takie oddziałują fizjologicznie odżywczo na organizm człowieka i mogą być stosowane w profilaktyce zdrowotnej, w celu uzupełnienia niedoboru tych pierwiastków. Celem pracy było wskazanie możliwości uzupełnienia niedoboru wapnia i magnezu, dzięki wykorzystaniu ogromnego potencjału udokumentowanych cennych wód mineralnych na obszarze polskich Karpat fliszowych.

POSSIBLE USE OF CARPATHIAN CARBONATED WATERS IN PREVENTIVE HEALTH TREATMENT

Key words: Carpathians, mineral and medicinal waters, preventive health treatment, magnesium, calcium.

Abstract

Mineral waters that occur in the Polish Carpathians may be utilized in preventive health treatment. A total of 202 sites with carbonated waters and waters containing carbon dioxide have been recorded. On the basis of chemical analyses the author selected such waters that contained at least 50 mg Mg^{2+} and 150 mg Ca^{2+} in 1 dm^3 and whose mineralization (total dissolved solids) was up to $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. These criteria are met by waters from 77 sites, in which the Mg^{2+} content ranges from 50 to 1036 mg, and that of Ca^{2+} from 150 to 899 mg in 1 dm^3 . These waters have nutritive properties for human beings and may be used as a supplement if these two elements are lacking in the organism. The paper mainly shows possibilities of such preventive calcium and magnesium supplementation, which are offered by a vast potential of valuable mineral waters recorded in the Polish Flysch Carpathians.

**Witold Reczyński^{1,2}, Wojciech Maria Kwiatek³,
Barbara Kubica³, Janusz Gołaś¹, Małgorzata Jakubowska¹,
Ewa Niewiara¹, Erazm Dutkiewicz³, Marcin Stobiński³,
Michał Skiba⁴**

ROZKŁAD WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH ZBIORNIKA DOBCZYCKIEGO*

¹Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

²Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych
i Badań Strukturalnych, Uniwersytet Jagielloński

³Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków, ul. Radzikowskiego 152

⁴Uniwersytet Jagielloński, 31-007 Kraków, ul. Gołębia 24

WSTĘP

Próbki środowiskowe charakteryzują się zazwyczaj dużą zmiennością wynikającą z przyczyn naturalnych (np. wymywane składniki podłoża, warunki meteorologiczne czy hydrologiczne), a także z działalności człowieka. Dodatkowymi czynnikami wprowadzającymi niepewność wyniku są sposoby poboru próbek, ich przygotowanie, a także sam pomiar. Dobrym narzędziem do analizy dużych zbiorów danych obarczonych znacznym poziomem niepewności są metody chemometryczne. Pozwalają one na zauważenie istotnych prawidłowości oraz ich wizualizację, a także eliminację zmienności przypadkowych.

dr Witold Reczyński, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; Faculty of Ceramics and Material Science, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Cracow, Poland.

* Praca była częściowo sponsorowana przez grant KBN 3T09D 110 28 oraz Fundację Kościuszkowską, Amerykańskie Centrum dla Polskiej Kultury, funduszem zapewnionym przez Fundację im. Alfreda Jurzykowskiego.

Zbiornik Dobczycki, usytuowany na rzece Raby, ma podstawowe znaczenie dla zaopatrzenia w wodę pitną mieszkańców Krakowa. Jego topografia sprzyja procesom sedymentacyjnym w części, do której wpływa rzeka Raba (płytki Basen Myślenicki – do 10 m głębokości). W głębszej, sięgającej 27 m, części (Basen Dobczycki), gdzie usytuowane jest ujęcie wody, osady dennie powstają w odmiennych warunkach fizykochemicznych i hydrologicznych (w okresie zimowym i letnim występuje termoklina, o ok. 0,5 jednostki wyższe pH i niższy potencjał redoksy – dane niepublikowane, znacznie wyższa zawartość materii organicznej – ok. 9% w porównaniu z 1–6% zawartością w Basenie Myślenickim).

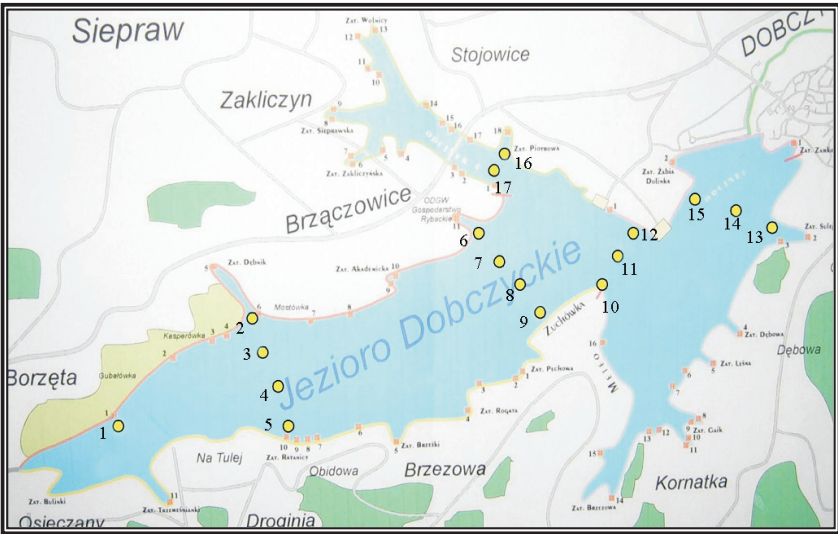
Górski charakter rzeki i jej dopływów oraz strome nachylenie brzegów rzeki i zbiornika powodują, że corocznie ogromna ilość materiału jest deponowana w postaci osadów dennych. Z kolei duży dopływ biogenów (brak kanalizacji i nie w pełni funkcjonalne oczyszczalnie ścieków z osiedli i ośrodków czasowych zlokalizowanych zlewni Zbiornika) sprzyja eutrofizacji, wzrasta więc ilość materii organicznej w osadach dennych.

Celem badań, których wyniki są prezentowane w niniejszej pracy, było określenie, w jakim stopniu budowa zbiornika wpływa na właściwości osadów dennych oraz dystrybucję wybranych metali ciężkich w tych osadach. Istotnym elementem pracy była też ocena komplementarności wybranych metod analitycznych w odniesieniu do badań składu pierwiastkowego osadów dennych (ASA i PIXE).

MATERIAŁ I METODY

Próbki osadów pobierano czerpaczem dna Eckmana w punktach usytuowanych wzdłuż dawnego nurtu rzeki Raby oraz w 4 przekrojach prostopadłych do nurtu rzeki (17 miejsc próbkowania) – rys. 1. W próbkach oznaczono zawartość materii organicznej, stosując analizę sitową, określono skład granulometryczny osadów oraz oznaczono stężenia Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, As, Cd, Cu, Pb metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (techniką płomieniową i elektrotermiczną), stosując spektrometr absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer, model 3110, wyposażony w kuetę grafitową tej samej firmy, typu HGA-600. Próbki osadów suszono powietrznie oraz mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym (UniClever II, Plazmatronika, Polska) z wykorzystaniem stężonych kwasów HNO_3 (suprapur, Merck, Niemcy) oraz HClO_4 (ultraczysty, PCh CHEMAN, Polska).

Metodą PIXE (spektralnej analizy rentgenowskiej ze wzbudzeniem cząstkami naładowanymi) oznaczono stężenia 12 pierwiastków. Oprócz ww. badano Cr. Wiązka protonów o energii 2,4 MeV była zogniskowana do 1 mm² na powierzchni próbki. Wykorzystano detektor Si (Li) o rozdzielczości 180 eV dla linii Mn-K_α oraz detektor elektronów wtórnych o rozdzielczości 18 keV



Rys. 1. Miejsca poboru próbek osadów dennych w Zbiorniku Dobczyckim
Fig. 1. Sampling sites at Dobczyce reservoir

dla źródła Am^{241} . Dane były zbierane i przetwarzane przez system ORTEC 919 (w zestawie z komputerem PC). Próbkę nie wymagała wcześniejszego przygotowania, oprócz wysuszenia i homogenizacji.

Do interpretacji wyników zastosowano metodę Warda do analizy podobieństwa w odniesieniu do wybranych punktów poboru próbek.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Stężenia wybranych pierwiastków w osadach dennych Zbiornika Dobczyckiego oznaczone metodą PIXE przedstawiono w tabeli 1.

Wyniki ilościowych oznaczeń metali w osadach dennych, uzyskane metodą ASA, zestawiono w tabeli 2.

Zarówno zakres uzyskanych wartości metodą PIXE, jak i ich zmienność dobrze korelowały z wynikami uzyskanymi metodą ASA. Pewne różnice za-notowano w odniesieniu do K i Ca oraz z pierwiastków śladowych – As.

Uzyskane wyniki są zasadniczo zgodne z wcześniejszymi danymi opisującymi zawartość metali ciężkich w osadach dennych Zbiornika Dobczyckiego – stwierdzono jedynie niewielkie zmniejszenie stężenia Cd (w latach 1994 i 1998 wynosiło 0,4–1,7 ppm) (STARMACH, MAZURKIEWICZ-BOROŃ 2000). Stężenie ołowiu było wyższe od podawanych wcześniej jedynie w dwóch punktach

Tabela 1

Table 1

Stężenia pierwiastków w próbkach osadów dennych ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Concentrations of elements in sediment samples ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Nr próbki No of sample	K	Ca	Cu	Pb	Cr	Zn
1	2100	6000	38	21	38	100
2	2100	1200	25	17	25	105
3	2900	2000	26	19	70	120
4	3800	2100	30	21	70	140
5	2000	1000	19	25	53	105
6	4100	1000	19	25	25	100
7	4900	1500	30	31	68	100
8	5000	1500	32	72	40	100
9	1200	700	10	63	32	70
10	1100	250	9	10	30	75
11	4750	1200	21	30	65	95
12	5200	1300	30	17	44	100
13	6450	1500	35	19	47	140
14	3300	700	25	30	45	135
15	5100	900	30	40	38	170
16	3100	850	20	40	42	130
17	3700	850	19	40	42	145

Tabela 2

Table 2

Stężenia pierwiastków w próbkach osadów dennych – metoda ASA
Concentrations of elements in sediment samples determined by means of AAS method

Nr próbki No of sample	Fe (% wag.)	Mg ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Mn ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Na ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	As ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Cd ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
1	1.83	5740	405	179	10.2	0.11
2	1.63	3433	394	136	9.5	0.30
3	2.85	8653	704	187	15.0	0.42
4	2.98	8847	792	238	22.2	0.38
5	1.72	4295	434	127	9.9	0.45
6	3.00	5920	781	238	16.7	0.39
7	3.42	8145	1436	233	20.4	0.41
8	2.98	7995	1648	239	28.7	0.38
9	1.30	1550	258	130	6.8	0.18
10	1.34	2015	295	114	10.0	0.34
11	2.61	7090	1636	242	19.2	0.41
12	2.91	6600	1022	240	14.1	0.80
13	3.44	8890	1516	234	21.1	0.96
14	1.82	4205	587	215	9.7	0.67
15	3.42	6805	829	267	18.5	0.39
16	1.67	3650	557	245	6.9	0.57
17	2.30	4575	435	238	8.3	0.82

Tabela 3

Table 3

Udział procentowy poszczególnych frakcji ziarnowych w osadach
dennych Zbiornika Dobczyckiego
Grain size distribution in sediment samples

Średnica sita Sieve mesh (mm)	Próbka 1 Sample 1	Próbka 13 Sample 13
0.8	0.3	2.5
0.4	2.3	5.7
0.25	3.8	3.3
0.1	55.4	9.6
0.075	2.1	17.5
0.04	4.3	33.5
Frakcja podsitowa Under-sieve fraction	4.3	28.0

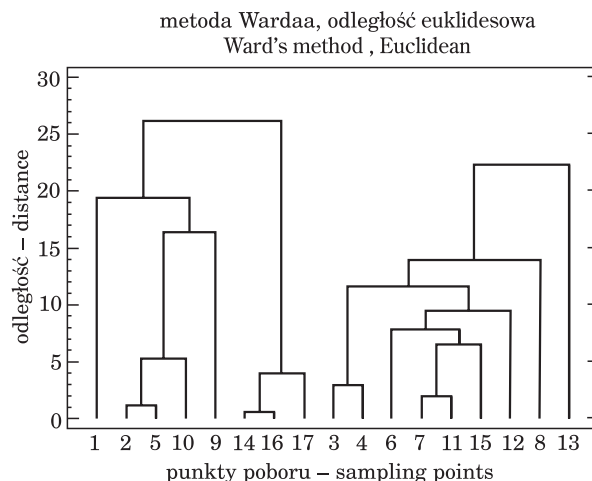
pomiarowych (8, 9), co wskazuje na punktowe skażenie osadów tym pierwiastkiem w badanym okresie.

Zawartość materii organicznej była niższa w Basenie Myślenickim i zmieniała się od 1,7% wag. (próbka nr 1) do 4,4% wag. (próbka nr 8). W Basenie Dobczyckim najwyższą zawartość materii organicznej stwierdzono w punkcie 14 (8,95% wag.).

Analiza sitowa wielkości ziaren wykazała, że w płytkiej części zbiornika, do której wpływa rzeka Raba osadzają się frakcje gruboziarniste, natomiast w Basenie Dobczyckim znacznie większy udział mają drobnoziarniste frakcje osadów (tab. 3).

Bardzo wyraźna była także korelacja między składem ziarnowym osadów, zawartością materii organicznej a akumulacją metali ciężkich w osadach. W części zbiornika bliższej ujścia Raby (Basen Myślenicki) stwierdzono podwyższone zawartości Ca i Mg w tych osadach, natomiast niższy był udział Fe, Mn oraz Cr, Cd, Pb, Cu. W głębszej części Zbiornika (Basen Dobczycki) osady mają charakter drobnoziarnisty, znacznie więcej jest tam ilów oraz więcej materii organicznej (do 9%). Prowadzi to do akumulacji metali ciężkich, co jest zgodne z danymi literaturowymi (KYZIOŁ 1994, ECHEVERRIA i in. 1998, ANDINI i in. 2006).

Zbiornik Dobczycki napełniono wodą w 1985 r., i ze względu na zawartość metali jest w niewielkim stopniu zanieczyszczony. Potwierdza to porównanie zawartości metali w jego osadach z osadami innych zbiorników i rzek Polski (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999, STARMACH, MAZURKIEWICZ-BOROŃ 2000, BOJAKOWSKA, GLIWICZ 2003). Pojemność sorpcyjna, ze względu na dużą zawartość minerałów ilastych i związków organicznych, jest wysoka (RECZYŃSKI i in.



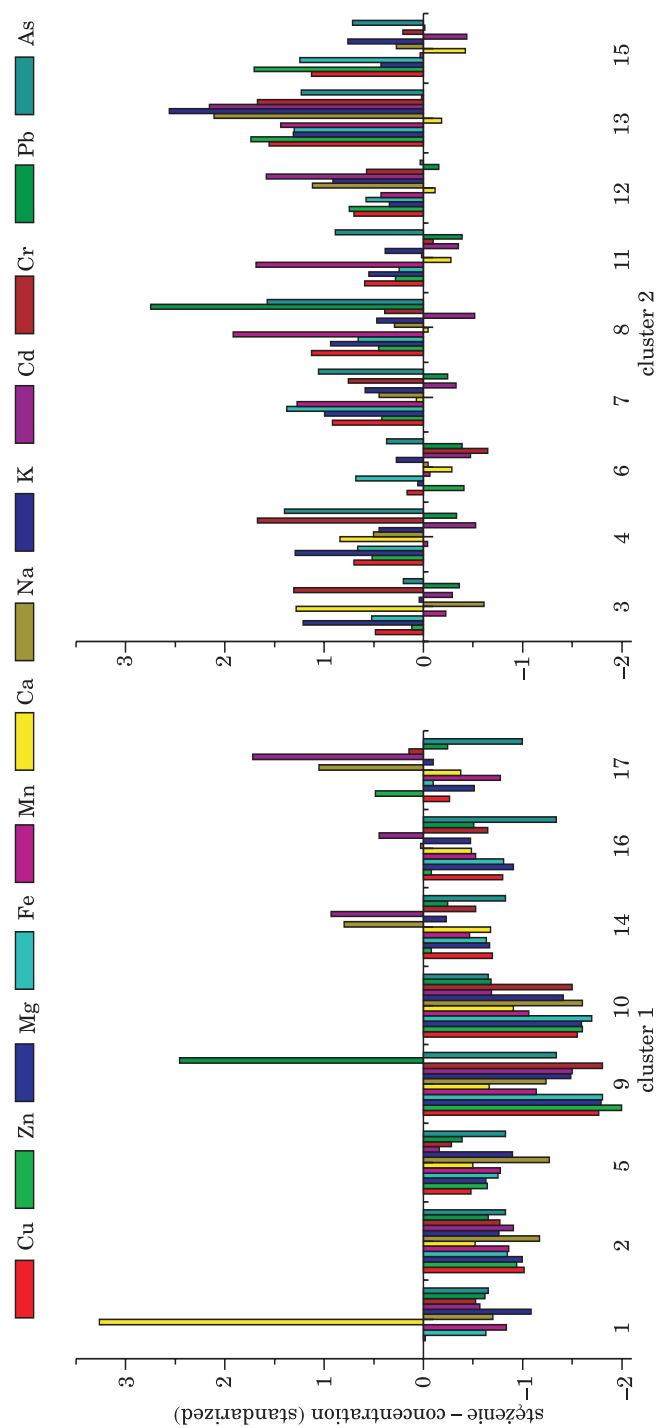
Rys. 2. Dendrogram przedstawiający wynik analizy podobieństwa w odniesieniu do punktów poboru próbek

Fig. 2. Dendrogram presenting the results of similarities analysis, referring to the sampling points

2004), osady dennie mogą akumulować znaczne ilości metali. Dlatego znacząco wyższe stężenia większości analizowanych metali ciężkich stwierdzono w dawnym nurcie rzeki Raby w zbiorniku (punkty 1, 3, 8, 11, 13) niż poza nim (punkty 2, 5, 9, 14, 16, 17).

Analiza podobieństwa umożliwiła wyróżnienie dwóch grup (klastrow) punktów poboru próbek (rys. 2). Do pierwszej należały punkty oznaczone jako 1, 2, 5, 9, 10, 14, 16 i 17, zlokalizowano je w pobliżu brzegów zbiornika. W tych obszarach była deponowana mniejsza ilość osadów, a co za tym idzie, akumulowana mniejsza ilość metali. Do drugiej grupy należały punkty 3, 4, 6, 7, 8, 12, 13, 15, leżące wzdłuż nurtu rzeki Raby w zbiorniku. W punktach tych deponowana duża ilość osadów o wysokiej pojemności sorpcyjnej pozostawała w kontakcie z płynącą wodą rzeki, co powodowało nagromadzenie toksycznych związków, w tym także metali (rys. 1).

Analizę statystyczną potwierdzono normalizując stężenia analizowanych pierwiastków (konieczność normalizacji wynikała z różnic w bezwzględnych wartościach stężeń metali – od wielkości rzędu % wagowych w przypadku Fe do ułamków ppm w przypadku np. As) i przedstawiając je w odniesieniu do określonych skupień (rys. 3). Lewy diagram przedstawia wyniki dotyczące lokalizacji punktów odpowiadających grupie 1 (klastrow 1) – punkty w pobliżu brzegów zbiornika; prawy diagram – grupie 2 (klastrow 2) – punkty leżące wzdłuż nurtu rzeki Raby.



Rys. 3. Znormalizowane stężenia pierwiastków w odniesieniu do lokalizacji punktów poboru próbek

Fig. 3. Normalized concentrations of elements in reference to the sampling site position

WNIOSKI

Osady denne Zbiornika Dobczyckiego wykazują wysoką pojemność sorpcyjną, co przejawia się wyższym stężeniem pierwiastków (As, Cd, Cr, Cu) w nurcie rzeki Raby. Rozmieszczenie innych pierwiastków wynika z istoty procesu sedymentacji (Ca jest deponowany w okolicy ujścia Raby do zbiornika – frakcja gruboziarnista zawiesiny niesiona w wodzie rzecznej; Fe i Mn związane z zawiesiną drobnoziarnistą transportowane są wzdłuż nurtu rzeki do dalszych części zbiornika).

Wykorzystanie metody PIXE pozwala na równoczesne oznaczenie zarówno pierwiastków głównych, jak i śladowych. Wyniki są jednak podane z mniejszą niż w przypadku metody ASA precyzją (PIXE Rsd – 10–20%, ASA – nie przekracza 6%).

PIŚMIENNICTWO

- ANDINI S., CIOFFI R., MONTAGNARO F., PISCIOTTA F., SANTORO L. 2006. *Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite*. Appl. Clay Sci., 31: 126-133.
- BOJAKIEWICZ I., GLIWICZ T. 2003. *Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2000-2002*. Inspekcja Ochrony Środowiska, Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- ECHEVERRIA J.C., MORERA M.T., MAZKIARAN C., GARRIDO J.J. 1998. *Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments*. Environ. Poll., 101: 275-284.
- GOŁAŚ J., KUBICA B., RECZYŃSKI W., KWIATEK M., JAKUBOWSKA M., SKIBA M., STOIŃSKI M., DUTKIEWICZ E.M., POSMYK G., JONES K.W., OLKO M., GÓRECKI J. 2005. *Preliminary studies of sediments from the Dobczyce Drinking Water Reservoir*. Pol. J. Environ. Stud., 14(5): 37-44.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.
- KOZIOL J. 1994. *Minerały ilaste jako sorbenty metali ciężkich*. Wyd. PAN, Wrocław-Warszawa-Kraków.
- RECZYŃSKI W., POSMYK G., NOWAK K. 2004. *Dynamics of Arsenic-Containing Compounds Sorption on Sediments*. J. Soil & Sediments, 4(2): 95-100.
- STARMACH J., MAZURKIEWICZ-BOROŃ G. 2000. *Zbiornik Dobczycki. Ekologia, eutrofizacja, ochrona*. Zakł. Biol. Wód im. Karola Starmacha, PAN, Kraków.

W. Reczyński, W.M. Kwiatek, B. Kubica, J. Gołaś, M. Jakubowska, E. Niewiara, E. Dutkiewicz, M. Stobiński, M. Skiba

ROZKŁAD WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH ZBIORNIKA DOBCZYCKIEGO

Słowa kluczowe: Zbiornik Dobczycki, osady denne, metale ciężkie.

Abstrakt

Osady dennie stanowią istotny składnik środowiska wodnego, akumulując składniki mineralne, w tym metale ciężkie. Zbiornik Dobczycki, będąc rezerwuarem wody pitnej dla aglomeracji krakowskiej, spełnia bardzo ważną funkcję gospodarczą.

W badaniach osadów dennych Zbiornika Dobczyckiego wykonano analizę wierzchniej ich warstwy w 17 punktach pomiarowych. Pozwoliło to na opisanie dystrybucji metali w czasie zbiornika oraz ocenę czynników warunkujących tę dystrybucję. Analizę wykonano dwoma metodami: metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej oraz metodą PIXE.

Stwierdzono, z wykorzystaniem narzędzi statystycznych, że ze względu na stężenie metali, punkty poboru próbek można podzielić na dwie grupy: leżące poza dawnym nurtem rzeki Raby (niższe stężenia metali ciężkich) oraz usytuowane w dawnym nurcie rzeki (wyższe stężenia). Odpowiada to zmieniającym się właściwościom sorpcyjnym osadów, zależnym m.in. od uziarnienia, składu chemicznego i mineralnego oraz zawartości materii organicznej.

Zastosowanie metody PIXE umożliwiło wykonanie wielopierwiastkowej analizy składu bez wstępnej procedury przygotowania próbek, z wystarczającą czułością oznaczeń, lecz mniejszą precyzją niż metoda ASA. Metody te mogą być komplementarne z punktu widzenia potrzeb analiz środowiskowych.

DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN SEDIMENTS OF DOBCZYCE RESERVOIR

Key words: Dobczyce Reservoir, sediments, heavy metals.

Abstract

Sediments constitute important part of water systems, accumulating mineral compounds, such as heavy metals. Dobczyce Reservoir, being the main drinking water source for the city of Krakow, is important from the economical point of view.

In the present research, analysis of elemental composition of sediment samples (upper 10 cm layer) in 17 sampling points was performed. It enabled us to analyse distribution of analysis of elements in Dobczyce Reservoir and to assess what factors influenced that distribution. The analysis was carried out by means of two instrumental methods, namely PIXE and ASA.

Based on the statistical analysis of the results, it was found that all the sampling points could be divided into two groups – one situated out of the Raba river current (characterized by lower concentration of elements) and the other along the river current (higher concentration of elements). Such a division results from the differences in chemical and mineralogical composition of sediments as well as from their organic matter content and physical properties.

The use of PIXE method makes it possible to analyze sediments in a multielemental mode without sample pretreatment, obtaining satisfactory sensitivity but less precision than with the use of AAS method. Both methods could be considered as complementary in environmental analysis.

Barbara Wiśniowska-Kielian, Marcin Niemiec

DYNAMIKA ZAWARTOŚCI KATIONÓW ALKALICZNYCH W WODACH RZEKI DUNAJEC W SEZONIE WEGETACYJNYM

**Katedra Chemii Rolnej
Akademia Rolnicza im. Hugona Kołłątaja w Krakowie**

WSTĘP

Kationy zasadowe: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ występują powszechnie w wodach powierzchniowych, głównie w postaci rozpuszczonych soli: chlorków, azotanów, siarczanów, wodorowęglanów i węglanów. W wodach naturalnych ich źródłem są minerały, a zakres ich stężeń waha się w szerokich granicach (ALLAN 1998).

Rzeka Dunajec jest największym dopływem górnej Wisły, o całkowitej długości 251 km i powierzchni zlewni 6804 km², która odznacza się bardzo dużą zmiennością budowy geologicznej, ukształtowania terenu, sposobu zagospodarowania i nasilenia antropopresji. Obserwuje się na tym terenie duże zróżnicowanie rocznej sumy opadów (700–2000 mm) i występowanie opadów nawalnych. Słabo przepuszczalne podłoże w górskiej części zlewni sprzyja odpływowi powierzchniowemu wody opadowej, co wywołuje gwałtowne wezbrania cieków, a małe zdolności retencyjne są przyczyną głębokich niżówek w okresach bezdeszczowych. Obszar dorzecza podlega silnej erozji, co prowa-

dr hab. inż. Barbara Wiśniowska-Kielian, Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza im. H. Kołłątaja, 31-120 Kraków, al. A. Mickiewicza 21; Department of Agricultural Chemistry, Agricultural University, 31-120 Cracow, A. Mickiewicz str. 21, Poland, e-mail: rrkielia@cyf-kr.edu.pl

dzi do intensywnego zamulaniu zbiorników zaporowych (MAZURKIEWICZ-BOROŃ 2002). Poniżej zespołu zbiorników Rożnów-Czchów zlewnia zmienia charakter na nizinny, co wpływa na zmniejszenie intensywności erozji. W użytkowaniu terenu dominują użytki rolne oraz tereny zabudowane. Następuje wzbogacenie wód w seston, który doprowadzają dopływy z gmin Czchów, Zakliczyn, Pleśna, Gromnik, Wojnicz i największy – Biała Tarnowska, który wnosi do Dunajca duży ładunek zanieczyszczeń przemysłowych i komunalnych z Tarnowa oraz miejscowości położonych w dolinie Białej. Poniżej Tarnowa, aż do Ujścia Jezuickiego, Dunajec przepływa przez tereny stanowiące zlewnię Wisły i obszar sąsiadujący z rzeką nie wywiera większego wpływu na jakość jej wód.

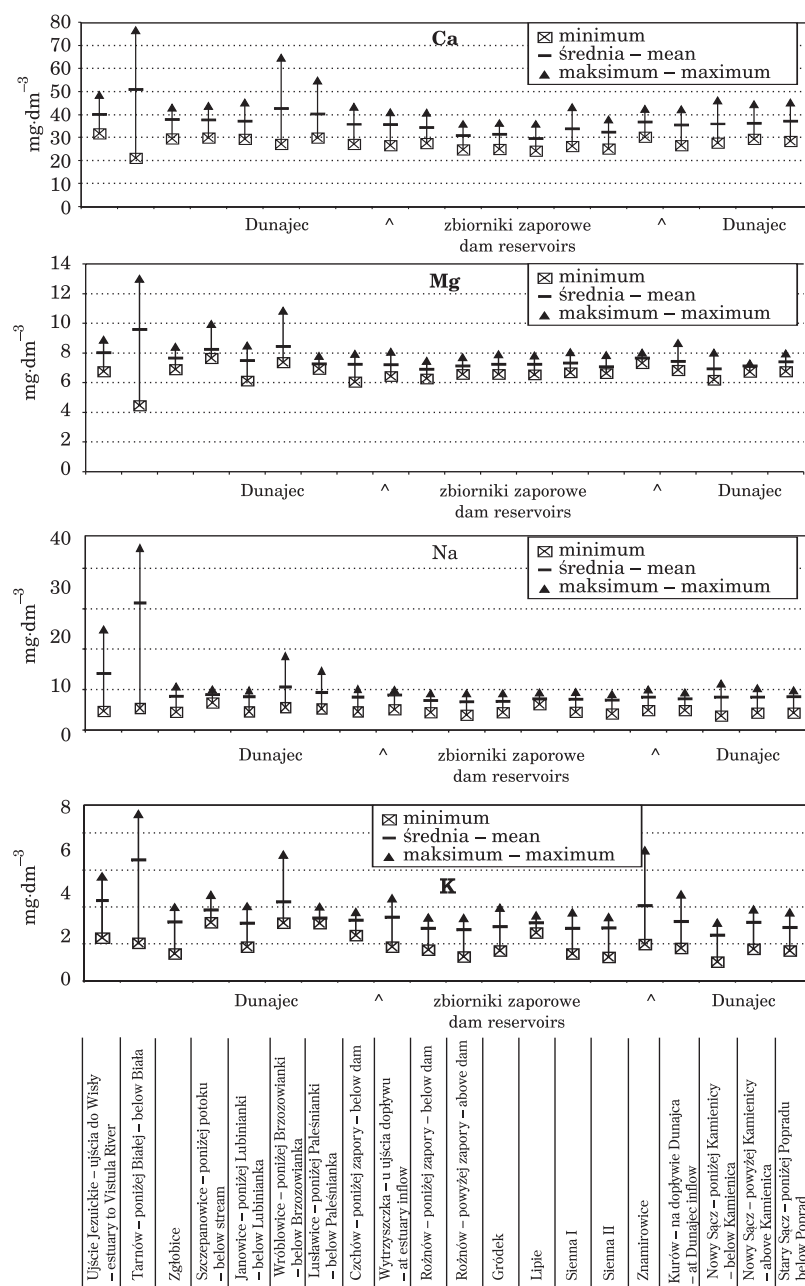
Celem badań było prześledzenie dynamiki zawartości wapnia, magnezu, sodu i potasu w wodach rzeki Dunajec w ciągu sezonu wegetacyjnego.

MATERIAŁ I METODY

Badania prowadzono w 2003 r. Próbkę wody pobrano z 8 punktów na zbiornikach zaporowych oraz z 12 punktów na rzece Dunajec, na odcinku od ujścia do Wisły (Ujście Jezuickie) do dopływu Popradu (poniżej Starego Sącza): dwukrotnie wiosną (w kwietniu i czerwcu) i latem (w lipcu i we wrześniu) oraz jeden raz jesienią (w listopadzie). Punkty badawcze wyznaczono poniżej dopływów i punktowych źródeł zanieczyszczeń oraz na dopływie i odpływie ze zbiorników zaporowych (rys. 1). Próbkę wody utrwalano stężonym HNO_3 w miejscu pobrania (ELBANOWSKA i in. 1999), zagęszczano dziesięciokrotnie i oznaczono w nich zawartość Ca, Mg, K i Na metodą ICP-EAS w aparacie JY 238 ULTRACE Jobin Yvon Emission.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartości kationów w wodach badanego odcinka Dunajca wahały się w szerokich zakresach: 21,05–76,55 mg Ca, 3,54–44,95 mg Na, 4,46–13,00 mg Mg i 1,04–9,02 mg k·dm⁻³. Rozkład ich stężeń w zależności od lokalizacji punktów badawczych był podobny (rys. 1). Największe stężenia tych kationów obserwowano w Dunajcu poniżej ujścia Białej Tarnowskiej (Tarnów). Okresowo wysokie ich zawartości stwierdzano w Szczepanowicach, Wróblowicach i Luślawicach. Wskazuje to na udział punktowych antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń we wzbogacaniu wód w te kationy przez ścieki komunalno-bytowe i przemysłowe z ośrodka miejsko-przemysłowego w Tarnowie, mniejszych dopływów z rejonów słabo skanalizowanych (gmina Zakliczyn) i ze źródeł rolniczych (CHELMICKI 2001).



Rys. 1. Zakres i średnie stężenie kationów zasadowych w wodach rzeki Dunajec z pięciu terminów poboru

Fig. 1. Range and mean alkaline cations concentration in Dunajec River waters of five sampling dates

Średnio więcej Ca, Na, Mg i K zawierały wody Dunajca pobrane poniżej zbiorników zaporowych na odcinku Ujście Jezuickie-Czchów niż z punktów powyżej zbiorników na odcinku Kurów-Stary Sącz, a najmniej pobrane z samych zbiorników, przy czym różnice te były najmniejsze w przypadku potasu. Niższe zawartości tych kationów są wynikiem działania zbiorników zaporowych jak specyficzne oczyszczalnie, które w zasadniczy sposób modyfikują zawartość substancji rozpuszczonych oraz zawieszonych w wodzie (GOŁDYN 2000, MAZURKIEWICZ-BOROŃ 2002). Ma to wpływ na jakość wody w cieku, ponieważ zmniejsza się stężenie metali na skutek wytrącania trudno rozpuszczalnych soli oraz wiązania z materią organiczną. W wyniku tego wody zrzutowe ze zbiorników zawierają ich z reguły znacznie mniej aniżeli wody do nich dopływające.

Tabela 1
Table 1

Parametry statystyczne zawartości kationów zasadowych w wodach rzeki Dunajec w kolejnych terminach poboru
Statistical parameters of alkaline cations contents in Dunajec River waters in successive dates of sampling

Pierwiastek Element	Parametr Parameter	Jednostka Unit	Termin poboru – Sampling date				
			kwiecień April	czerwiec June	lipiec July	wrzesień September	listopad November
Ca	zakres	mg·dm ⁻³	21.05	31.35	24.65	24.15	32.75
	range		40.90	76.55	64.65	36.05	58.65
	średnia mean		32.99	43.14	39.01	28.44	39.35
	V*	%	13.7	20.4	27.3	11.3	16.5
Mg	zakres	mg·dm ⁻³	4.46	7.20	6.69	6.19	6.89
	range		9.96	13.00	11.95	8.36	10.25
	średnia mean		6.83	8.05	8.08	7.10	7.65
	V	%	14.6	15.4	15.7	7.8	9.3
Na	zakres	mg·dm ⁻³	3.54	7.59	6.39	7.04	8.79
	range		6.81	34.50	44.95	30.20	42.30
	średnia mean		4.72	9.98	11.00	10.15	11.94
	V	%	15.6	58.1	77.2	59.6	61.7
K	zakres	mg·dm ⁻³	1.04	2.61	2.52	2.79	2.70
	range		4.67	7.77	7.13	6.79	9.02
	średnia mean		2.05	3.80	3.58	3.72	3.94
	V*	%	43.0	28.0	36.2	25.1	38.6

* względne odchylenie standardowe – relative standard deviation

Dynamika stężeń badanych kationów zasadowych w wodach Dunajca w okresie wegetacji była zróżnicowana. Zawartość magnezu i potasu zależała w mniejszym stopniu od terminu pobrania próbek niż stężenie wapnia i sodu (tab. 1). Średnio najwięcej Ca zawierały wody w czerwcu, Mg w czerwcu i lipcu, a Na w listopadzie. Najmniej Ca stwierdzono w nich we wrześniu, a Mg i Na w kwietniu. Stężenie K było dość wyrównane, ale najmniej tego kationu zawierały wody w kwietniu, a najwięcej w listopadzie. Jednak w poszczególnych terminach poboru wykazano większą zmienność zawartości potasu i sodu niż wapnia i magnezu. Podobną dynamikę stężeń obserwowali RAJDA i in. (2002), prowadząc badania ciekę Krakowica k. Andrychowa, ale stwierdzali prawie dwa razy więcej wapnia oraz nieco mniej magnezu niż w wodach Dunajca.

Naturalne wody rzeczne Europy zawierają najwięcej wapnia ($3\text{--}110\text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$) i znacznie mniej magnezu ($0,1\text{--}24\text{ mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) (DOJLIDO 1995). Ich stężenie molowe stanowi co najmniej połowę ogółu kationów w wodach (ALLAN 1998). Zawartość tych pierwiastków w wodach Dunajca mieściła się w tych zakresach. Podobne stężenia stwierdzali GAŁCZYŃSKA i in. (2004) w ciekach na terenie zlewni jeziora Świdwie oraz KOC i SZYPEREK (2001) w wodach cieków i zbiorników wodnych zlewni rolniczej. Wody cieków Europy zawierają średnio $16,5\text{ mg Na}$ i $1,8\text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$, a nie podlegające antropopresji $3,2\text{ mg Na}$ i $1,1\text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$ (DOJLIDO 1995, ALLAN 1998). KANOWNIK i POJANOWSKI (2002) stwierdzali podobne stężenia sodu w wodach odpływających z rolniczo-leśnej zlewni górskiej, znacznie mniejsze ŻMUDA i in. (2001) w wodach odpływających ze zlewni rolniczej, natomiast RAJDA i in. (2002) notowali średnio o ok. 50% więcej sodu w wodach odpływowych ze zlewni zurbanizowanej.

Z badań IMGW (2004) prowadzonych w stacjach monitoringowych wynika, że wody opadowe na terenie Polski zawierały: $0,11\text{--}10,84\text{ mg Na}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnio 0,91), $0,09\text{--}2,55\text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnio 0,40), $0,11\text{--}6,32\text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnio 1,25) oraz $0,02\text{--}0,72\text{ mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (średnio 0,16). Ich zawartość w opadach, w górskiej części zlewni Dunajca (zlewnia potoku Bystrzanka, Stacja Bazowa Szymbark), jest zbliżona lub niższa od średnich (KRUSZYK 2005). Zatem wody Dunajca zawierały ok. 17-61 razy więcej wapnia, 28-81 razy więcej magnezu, 4-49 razy więcej sodu i 3-22 razy więcej potasu niż wody opadowe.

MAZUREK i ZWOLIŃSKI (2001) oceniali chemizm wód opadowych, roztworów glebowych oraz wód powierzchniowych zależnie od różnych czynników naturalnych i antropogenicznych, które różnicują regionalnie ich jakość. Wody opadowe w badanym rejonie zawierały $0,74\text{ mg Ca}$, $0,24\text{ mg Mg}$, $0,184\text{ mg Na}$ oraz $0,117\text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$, a roztwory glebowe na głębokościach 30, 60 i 120 cm p.p.t. ok. $4\text{ mg Ca}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wody odpływu śródoglebowego na stoku zawierały ok. 15 mg Ca i $3,0\text{ mg Mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a wody rzeczne ok. 40 mg Ca , $7,0\text{ mg Mg}$, 12 mg Na i $7,5\text{ mg K}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zatem zaznacza się oddziaływanie odpływu powierzchniowego i gruntowego z terenu zlewni na jakość wód, a jednocześnie dodatkowo ładunek tych kationów pochodzący

ze ścieków komunalnych. Potwierdza to DOJLIDO (1995), który obserwował znaczne zróżnicowanie jakości wód zależnie od nasilenia antropopresji: wody Wisły w rejonie Warszawy zawierały średnio 90 mg Na, Bugu 22 mg Na, a Narwi 10 mg Na·dm⁻³. Badania RAJDY i in. (1995) w mikrozelewni rolniczej na Pogórzu Wielickim wykazały podobne zawartości potasu.

Średnie zawartości potasu w wodach Dunajca były prawie 4 razy wyższe niż w odwadniającej zlewnię górską Trybskiej Rzece (KANOWNIK, PIJANOWSKI 2002), większe niż z zalesionej zlewni rzeki Hutki (LIBERACKI 2004) i z terenu zlewni zurbanizowanej. Pewne jego ilości mogą dostać się do wód ze spływem powierzchniowym z gruntów intensywnie nawożonych (ZBIERSKA 2002). Badany teren zlewni Dunajca ma charakter wiejski, o mało intensywnym rolnictwie, stąd małe różnice stężeń K w poszczególnych punktach pomiarowych świadczące o niewielkim wpływie na jego zawartość w wodzie. Nawet małe przepływy w okresie lata nie powodowały zwiększenia koncentracji potasu ze względu na zaawansowanie wegetacji roślin i zwiększone pobieranie oraz ograniczoną erozję. Zdaniem ALLANA (1998), stężenie potasu wzrasta ze wzrostem natężenia przepływu. Niższe stężenia sodu i potasu w wodach pobranych wczesną wiosną można tłumaczyć mniejszą ich ilością traconą z zamrożonej gleby, a także większą masą wody odpływającej z terenu zlewni, co powoduje ich rozcieńczenie.

Duże stężenia Ca i Mg nie oddziałują toksycznie na organizmy żywe, ale powodują zwiększenie twardości wody, obniżając jej jakość gospodarczą. Sód i potas są niezbędne dla wszystkich żywych organizmów, przy czym sód w dużych stężeniach może być szkodliwy dla ludzi i zwierząt (DOJLIDO 1995). *Rozporządzenie Ministra Zdrowia* (2002) nie wyznacza limitów zawartości Ca i K w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi, a dopuszcza zawartość Na i Mg odpowiednio do 200 i 30 mg·dm⁻³. Wszystkie badane wody spełniały to kryterium. *Rozporządzenie Ministra Środowiska* (2004) dotyczące klasyfikacji stanu wód powierzchniowych zalicza Ca i Mg do wskaźników zasolenia. W wodach I klasy, o najwyższej jakości, dopuszczalna ich zawartość wynosi do 25 mg Mg i 50 mg Ca·dm⁻³. *Rozporządzenie* to nie wyznacza limitów dla K i Na, a dla wód podziemnych tej klasy dopuszcza zawartość do 60 mg Na i 10 mg K·dm⁻³. Wszystkie próbki spełniały kryterium zawartości magnezu, sodu i potasu dla wód I klasy. Pod względem zawartości wapnia spełniało je 95% próbek, zaś pozostałe można zaliczyć do II klasy wód dobrej jakości.

WNIOSKI

1. Zawartość badanych kationów Ca, Mg, Na i K nie odbiegała od ich stężeń stwierdzanych w wodach rzek Europy.
2. Stężenie Mg i K zależało w mniejszym stopniu od pory roku niż poziom Ca i Na. Wody pobrane wczesną wiosną zawierały średnio mniej badanych kationów niż pobrane latem i wiosną.

3. Niższe stężenie Ca, Mg, Na i w mniejszym stopniu K wykazano w wodach zbiorników zaporowych, ale nie stwierdzono radykalnej różnicy w stosunku do ich zawartości w wodach Dunajca zasilających Zbiornik Rożnowski.

4. Sposób użytkowania rolniczo-przemysłowej części zlewni, poniżej zespołu zbiorników zaporowych, wywołał lokalny wzrost stężenia kationów w wodach Dunajca w wyniku zrztu zanieczyszczeń ze źródeł punktowych, nie powodując jednak istotnej zmiany ich poziomu w wodach poniżej tych punktów.

5. Stężenie Mg, Na i K w wodach rzeki Dunajec spełniało kryteria dla wód I klasy o najwyższej jakości, a w 95% próbek także standardy zawartości Ca. Zawartość tych kationów była odpowiednia dla wód wykorzystywanych na zaopatrzenie ludności.

PIŚMIENNICTWO

- ALLAN D.J. 1998. *Ekologia wód płynących*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, s. 1-50.
- CHELMICKI W. 2001. *Woda. Zasoby, degradacja ochrona*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, ss. 308.
- DOJLIDO J.R. 1995. *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok, s. 1-71.
- ELBANOWSKA H., ZERBE J., SIEPAK J. 1999. *Fizyczno-chemiczne badania wód*. Wyd. Nauk. UAM, Poznań, s. 97-100.
- GALCZYŃSKA M., WYBIERAŁSKI J., BACZUN K., SIWEK H. 2004. *Zmiany zawartości makro- i mikroelementów w wodach powierzchniowych w zlewni jeziora Świdwie*. Folia Univ. Agric. Stetin., Agricult., 234(93): 91-98.
- GOLDYN R. 2000. *Zmiany biologicznych i fizyczno-chemicznych cech jakości wody rzecznej pod wpływem jej piętrzenia we wstępnych, nizinnych zbiornikach zaporowych*. Wyd. Nauk. UAM, ser. Biol., ss. 184.
- IMGW 2004. *Monitoring chemizmu opadów atmosferycznych i depozycji zanieczyszczeń do podłoża*. [Online] <http://www.gios.gov.pl/chemizm/> [10.05.2006]
- KANOWNIK W., PIJANOWSKI Z. 2002. *Jakość wód powierzchniowych w górskich mikrozelewniach rolniczo-leśnych*. Acta Scient. Pol., Formatio Circumietus (Kształtowanie Środowiska), 1(1-2): 61-70.
- KOC J., SZYPEREK U. 2001. *Rola przybrzeżnych pasów roślinności w ochronie śródpolnych oczek wodnych*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 477: 65-72.
- KRUSZYK R. (red.). 2005. *Stan geoeosystemów Polski w roku 2004*. Zintegrowany monitoring środowiska przyrodniczego w Polsce, Poznań 2005. [Online] <http://main2.amu.edu.pl/~zmsp/stan2004/stan2004.html> 22.04.2006.
- LIBERACKI D. 2004. *Jakość wód powierzchniowych i gruntowych w małej zlewni leśnej*. Acta Scient. Pol., Formatio Circumietus (Kształtowanie Środowiska), 3(1): 87-94.
- MAZUREK M., ZWOLIŃSKI Zb. 2001. *Stan geoeosystemów Polski w roku 2000*. [Online] <http://main.amu.edu.pl/~zmsp/stan00/stan2000.html>, Instytut Badań Czwartorzędu i Geoekologii UAM, Poznań, [17.04.2006]
- MAZURKIEWICZ-BOROŃ G. 2002. *Czynniki kształtujące procesy eutrofizacyjne w podgórskich zbiornikach zaporowych*. Suppl. Acta Hydrobiol., 2: 68.
- RAJDA W., NATKANIEC J., BOGDAŁ A. 2002. *Jakość wody opadowej i odpływającej ze zurbanizowanej mikrozelewni podmiejskiej o zróżnicowanym użytkowaniu*. Acta Scient. Pol., Formatio Circumietus (Kształtowanie Środowiska), 1(1-2): 49-60.

- RAJDA W., OSTROWSKI K., KOWALIK T., MARZEC J. 1995. *Stężenia i ładunki niektórych składników chemicznych wnoszonych z opadem i odpływających z mikrozelewni rolniczej*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie 298 (45): 45-56.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. DzU 2002, nr 203, poz. 1718, 12668-12679.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. DzU 2004, nr 32, poz. 284, 1729-1742.
- ZBIERSKA J. (red.) 2002. *Bilans biogenów w agroekosystemach Wielkopolski w aspekcie ochrony jakości wód na przykładzie Samicy Stęszewskiej*. Wyd. AR w Poznaniu, 132 ss.
- ŻMUDA R., SASIK J., SZEWRĄŃSKI S. 2001. *Odpływ wybranych składników materii ze zlewni rolniczej Wzgórz Trzebnickich*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 362, Inż. Środ., 21: 41-47.

Barbara Wiśniowska-Kielian, Marcin Niemiec

DYNAMIKA ZAWARTOŚCI KATIONÓW ALKALICZNYCH W WODACH RZEKI DUNAJEC W SEZONIE WEGETACYJNYM

Słowa kluczowe: rzeka Dunajec, woda, kationy alkaliczne, Ca, Mg, K, Na, zawartość, dynamika, ocena.

Abstrakt

Oceniano zawartość Ca, Mg, Na i K w wodach rzeki Dunajec na odcinku od ujścia do Wisły do dopływu Popradu. Próbkę pobrano z 20 punktów: 8 na zbiornikach zaporowych i 12 na rzece, 2 razy wiosną i latem oraz 1 raz jesienią 2003 r.

Zawartości Ca, Mg, Na i K w wodach Dunajca nie odbiegały od ich naturalnych stężeń w rzekach Europy. Wczesną wiosną wody zawierały średnio mniej kationów, a w następnych terminach ich stężenie było wyższe i zbliżone. Stężenie Mg i K zależało w mniejszym stopniu od pory roku niż poziom Ca i Na. Niższe ich stężenie notowano w wodach zbiorników zaporowych, ale nie była to radykalna różnica w stosunku do stężenia w Dunajcu zasilającym Zbiornik Rożnowski. Sposób użytkowania rolniczo-przemysłowej części zlewni wywołał lokalny wzrost stężenia kationów w wodach Dunajca w wyniku zrzutu zanieczyszczeń ze źródeł punktowych, bez istotnej zmiany w wodach poniżej nich.

Stężenie Mg, Na i K w wodach Dunajca spełniało kryteria dla wód I klasy o najwyższej jakości, a w 95% próbek także standardy zawartości Ca. Ich zawartość była odpowiednia dla wód pitnych.

DYNAMICS OF ALKALINE CATIONS CONTENT IN DUNAJEC RIVER WATERS DURING THE VEGETATION SEASON

Key words: Dunajec River, water, alkaline cations, Ca, Mg, K, Na, concentration, dynamics, estimate.

Abstract

Alkaline cations content Ca, Mg, Na and K in waters of the Dunajec River was estimated. Water was sampled from 20 points: 8 on dam reservoirs and 12 on the river on the section from its inflow to the Vistula to the Poprad inflow. Samples were collected two times in the spring and summer and one time in the autumn 2003.

Ca, Mg, Na and K contents in Dunajec waters did not diverge from their natural concentrations in the European rivers. The lower mean cations content were observed in the early spring and in next sampling dates their concentrations were higher and similar. Mg and K content in a smaller extent depended on date of sampling than Ca and Na content. Lower their concentrations were noted in dam reservoirs water, but it was not radical difference in comparison with Dunajec flowing into Rożnów reservoir. The effect of method use of agricultural-industrial part of drainage area caused local increase of cations contents in Dunajec water as a result of pollutants discharge from point sources but without considerably change of water quality below those points.

Mg, Na and K concentration in Dunajec waters suite suited criteria for 1th class the highest quality waters and in 95% of samples also Ca content standards. Cations content was also adequate for drinking water.

PRACE PRZEGLĄDOWE

Czesława Jasiewicz, Agnieszka Baran

ROLNICZE ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZENIA WÓD – BIOGENY

Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza w Krakowie

WSTĘP

Woda należy do najbardziej rozpowszechnionych związków występujących na Ziemi. Zależność bytu człowieka, a także rolnictwa od wody była już znana starożytnym cywilizacjom w Mezopotamii oraz Egipcie. Nad brzegami Tygrysu, Eufratu oraz Nilu uprawiano pola użyźniane przez wylewy wód, łowiono ryby oraz budowano osiedla. Arystoteles zaliczył wodę do podstawowych żywiołów budujących cały świat, a słowa Talesa z Miletu – o których polski filozof Tadeusz Kotarbiński powiedział, że są pierwszą naukową teorią – „wszystko jest z wody, z wody powstało i z wody się składa” świadczą o nieocenionym jej znaczeniu. W rolnictwie woda wykorzystywana jest w produkcji roślinnej i zwierzęcej oraz na potrzeby bytowe ludności wiejskiej. Np. rośliny do wyprodukowania 1 kg s.m. potrzebują ok. 500 litrów wody, natomiast jedna duża sztuka bydła zużywa 30–70 l wody dziennie (WESOŁOWSKI i in. 1996). Zasoby wodne są ograniczone, ale odnawialne. Odnowa i regeneracja dokonuje się dzięki krążeniu wody w przyrodzie. Procesy te mogą być spowolnione czynnikami antropogenicznymi, co w konsekwencji może doprowadzić do zmniejszenia ilości wody dostępnej do użytkowania (CHEŁMICKI 2002). Celem niniejszej pracy było przedstawienie rolniczych źródeł zanieczyszczenia wód biogenami. Dokonano tego na podstawie publikacji zaczerpniętych z polskiego piśmiennictwa.

Obszary wiejskie, a w szczególności rolnictwo, postrzegane są jako jedno z głównych i istotnych źródeł zanieczyszczenia oraz eutrofizacji wód (SAPEK 1996, KOC 1998). Eutrofizacja (gr. *eutrofis* – dobrze odżywiony) jest procesem wzbogacenia wód w związki pokarmowe – biogeny. Na skutek ich obfitości następuje gwałtowny rozwój glonów, prowadzący do nagromadzenia się nadmiernej ilości martwej substancji organicznej i nadmiernego zużycia tlenu do jej rozkładu. Duża część masy organicznej ulega zatem rozkładowi w warunkach beztlenowych, co skutkuje pojawieniem się w zbiorniku siarkowodoru, amoniaku i metanu – związków szkodliwych dla ryb i roślin (CZUBA 1996). Symptodem eutrofizacji są zakwity wód (masowy rozwój glonów), czyli wystąpienie specyficznych zabarwień wody, pogorszenie jej cech organoleptycznych – smaku i zapachu, co utrudnia uzdatnianie wody. Zaawansowana eutrofizacja dyskwalifikuje wodę do wszelkich celów gospodarczych.

Rolnicze źródła zanieczyszczeń wód można podzielić – w zależności od kształtu emisji – na obszarowe i punktowe (BAJKIEWICZ-GRABOWSKA 2002, CHEŁMICKI 2002). Zdaniem wielu autorów (ILNICKI 1992, ZBIERSKA 2002, KOC i in. 2003), rolnicze zanieczyszczenia mają przede wszystkim charakter obszarowy. Zanieczyszczenia obszarowe (rozproszone) obejmują straty składników z nawozów mineralnych i organicznych stosowanych na użytkach rolnych, spływy powierzchniowe z terenów wiejskich i w wyniku erozji oraz z opadów atmosferycznych. Są one związane z rolnictwem, ponieważ w większości obszar zlewni jest użytkowany rolniczo (ILNICKI 1992). Wpływ zanieczyszczeń obszarowych pochodzących ze zlewni jest bardzo wyraźny, gdyż dostające się do cieku materia organiczna oraz spłukiwane z pól nawozy osiągają relatywnie duże koncentracje w stosunkowo niewielkiej ilości płynącej w nim wody (ZDANOWICZ 1994).

Punktowe źródła zanieczyszczeń na obszarach wiejskich to przede wszystkim: produkcja zwierzęca – zanieczyszczenia z zabudowań gospodarskich, przyzmy obornikowych, zbiorników na gnojówkę i gnojownicę, silosów i przyzmy na kiszonkę, działalność bytowa: ścieki bytowe, szamba, wiejskie wysypiska śmieci oraz przetwórstwo rolne: nieczystości płynne, osady ściekowe (PIETRZAK 2002). Ponieważ w Polsce jest ok. 2 mln zagród wiejskich, ponad 40 tys. wsi, źródła punktowe określa się często jako „punktowe – rozproszone”. Głównym źródłem rolniczych zanieczyszczeń punktowych wód są wiejskie szamba oraz produkcja zwierzęca i związane z nią zaniedbania w zakresie sposobów gromadzenia oraz przechowywania odchodów zwierzęcych (DUROWSKI, WORONIECKI 2001). Należy zaznaczyć, że zwierzęta wykorzystują zaledwie 15–20% azotu zawartego w paszy, toteż ubocznym efektem produkcji zwierzęcej jest znaczna ilość „azotu odpadowego” (ŁABĘTOWICZ, SOSULSKI 2005). Dobowe ładunki zanieczyszczeń pochodzących od wybranych zwierząt gospodarskich przedstawiono w tabeli 1. Wyciekające z budynków inwentarskich i miejsc przechowywania odchodów zwierzęcych substancje bogate w składniki nawozowe, przedostając się do wód gruntowych lub najbliższego cieku wodnego, powodują ich skażenie – głównie azotanami (V).

Tabela 1

Table 1

Dobowe ładunki zanieczyszczeń pochodzących od zwierząt gospodarskich w przeliczeniu na DJP (ZBIERSKA 2002, GUS 2005)

Daily loads of contaminants excreted by livestock expressed in Large Animal Unit (ZBIERSKA 2002, GUS 2005)

Wskaźnik - Indicator	Jednostka Unit	Bydło mleczne Dairy cattle	Trzoda chlewna Pigs	Konie Horses
Liczebność Number	tys. szt. in thousand of animals	2656	15405	313
N-ogólny N-total	kg N·d ⁻¹	0.342-0.497	0.15-0.6	0.28
P-ogólny P-total	kg P·d ⁻¹	0.044-0.077	0.05-0.25	0.05
Masa odchodów Mass of excrements	kg·d ⁻¹	88-94	20.5-106	50

Szacuje się, że w ok. 50% studni w gospodarstwach wiejskich woda zawiera zbyt dużo azotanów, ponad 10 mg N-NO₃·dm⁻³. Zdaniem ŁABĘTOWICZ, SOSULSKIEGO (2005), kluczem do ograniczenia strat azotu są: odpowiednie technologie usuwania odchodów zwierzęcych, szczelne obiekty do ich przechowywania oraz stosowanie obornika, gnojowicy gnojówki jako nawozów naturalnych na polach. Uregulowania dotyczące przechowywania odchodów zwierzęcych i wykorzystania nawozów naturalnych wprowadziła Ustawa z dnia 16 lipca 2000 r. o nawozach i nawożeniu oraz Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej (Ustawa...2004, DUER, FOTYMA 1999).

Zarówno zanieczyszczenia obszarowe, jak i punktowe są istotnym źródłem biogenów w ciekach i zbiornikach wodnych. Ponieważ jednak stopień oczyszczania ścieków ze źródeł punktowych systematycznie się poprawia, rolnicze zanieczyszczenia obszarowe stają się coraz większym zagrożeniem. Poza tym stanowią one najtrudniejszą do kontrolowania, przyczynę degradacji wód. W Polsce szczególnie istotne jest to, że blisko 60% powierzchni kraju stanowią UR, co jest najwyższym wskaźnikiem w Europie (ZBIERSKA 2002). Mimo obserwowanego regresu w produkcji rolniczej, w Polsce ulegają rozproszonemu znaczne ilości składników nawozowych. Sytuacja ta powinna ulec poprawie przy właściwym wykonywaniu znowelizowanej ustawy o nawozach i nawożeniu (Ustawa...2004). Dobrą miarą skutków zanieczyszczeń obszarowych jest ładunek azotu i fosforu wprowadzany do Morza Bałtyckiego. Szacuje się, że ok. 40% ładunku fosforu oraz 50-60% ładunku azotu pochodzi z zanieczyszczeń obszarowych, z czego rolnictwo dostarcza ok. 35% fosforu i 39% azotu (ILNICKI 1992, ZBIERSKA 2002).

Celowość badań wpływu rolnictwa na zanieczyszczenie wód biogenami uzasadnia potrzeba restrukturyzacji polskiego rolnictwa. Jedną ze słabych stron rolnictwa jest mała wydajność i efektywność, którym towarzyszą znaczne straty składników nawozowych (PIETRZAK 2002, SAPEK 2001). W ostatnim dziesięcioleciu zużycie nawozów w Polsce zmniejszyło się proporcjonalnie do regresu produkcji (tab. 2). Mała wydajność (wykorzystanie N wynosi ok. 60% w I roku i 14% w II roku oraz wykorzystanie P 10% w I roku i 2% w II roku wprowadzonych do gleby) oraz efektywność nawożenia wynika z niskiej kultury rolnej i niedoskonałego systemu doradztwa rolniczego (GORLACH, MAZUR 2001, SAPEK 2001). Słabe wykorzystanie nawozów jest nie tylko istotnym zagrożeniem dla środowiska, lecz także ewidentną stratą finansową rolnika.

Tabela 2
Table 2

Zużycie nawozów mineralnych w Polsce (GUS 1980, 1990, 2005)
Mineral fertilizer use in Poland (Main Statistical Office 1980, 1990, 2005)

Rok – Year	Zużycie nawozów – Mineral fertilizer use (kg·ha ⁻¹)			
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Razem – Total
1960	12.3	8.9	15.3	36.5
1970	52.5	39.8	69.2	161.5
1980	69.6	51.4	71.9	192.9
1990	68.9	40.7	54.3	163.9
2000	48.4	16.7	20.7	85.8
2003	51.5	18.7	23.4	93.6
2004	50.5	19.0	22.4	91.9

Charakterystyka biogenów – azotu i fosforu

Azot związany organicznie stanowi podstawę życia biologicznego, jest budulcem wszystkich żywych organizmów. Wprowadzony do produkcji rolnej zwiększa jej wydajność i umożliwia zaspokojenie rosnącego zapotrzebowania na białko konsumpcyjne (SAPEK 2001, PIETRZAK 2002). Występujące w przyrodzie mineralne formy azotu są źródłem tego składnika dla roślin, lecz w nadmiarze zakłócają homeostazę w środowisku przyrodniczym. Azot z produkcji rolnej przenika do środowiska w wyniku: wymywania azotanów (NO₃⁻), ulatniania się amoniaku (NH₃), denitryfikacji (N₂), emisji tlenków azotu, erozji wywołanej wpływem powierzchniowym (ŁABĘTOWICZ, SOSULSKI 2005). Wysoka zawartość azotanów(V) i azotanów(III) w wodzie pitnej jest szkodliwa dla zdrowia, a w ekosystemach wodnych prowadzi do ograniczenia bioróżnorodności, w wyniku wypadania ze zbiorowisk roślinnych gatunków siedlisk ubogich. Wyemitowany do atmosfery amoniak i tlenki azotu powracają na powierzchnię ziemi z opadem, powodując zakwaszenie i eutro-

fizację środowiska. Tlenek azotu(I) przyczynia się do ocieplenia klimatu i zmniejszenia stężenia ozonu w ozonosferze (SAPEK, SAPEK 2001).

Fosfor, obok azotu i potasu, należy do „trio chemicznego”, tj. pierwiastków, w stosunku do których wymagania pokarmowe roślin są szczególnie duże (LITYŃSKI, JURKOWSKA 1982). Jest składnikiem decydującym o żyzności gleby. Jego niedobór ogranicza rozwój organizmów, a ekosystemy o małej zasobności w ten składnik (oligotroficzne) odznaczają się małą produkcją biomasy i swoistą bioróżnorodnością (SAPEK 2001). Fosfor nagromadzony w nadmiernej ilości w środowisku wodnym jest głównym czynnikiem powodującym zwiększenie jego żyzności, czyli eutrofizację. Antropogenicznym źródłem fosforu w wodach oraz środowisku glebowym są stosowane nawozy oraz środki czystości i zwiększona konsumpcja żywności w zagęszczonych skupiskach ludzkich. Panuje również opinia, że to ścieki bytowe są głównym źródłem ładunku fosforu wnoszonego do wód (SAPEK 2001). Przeciętny ładunek fosforu, który może być wprowadzony do kanalizacji przez jednego mieszkańca, wynosi 1,2 kg P (2,75 kg P_2O_5) rocznie, co pomnożone przez liczbę mieszkańców (38,5 mln) wynosi ok. 46 tys. ton fosforu rocznie. Jest to poważne źródło, nawet jeśli się uwzględni, że w Polsce tylko połowa tego ładunku trafia bezpośrednio do kanalizacji. Jednak jest to znacznie mniej niż wynosi masa fosforu wnoszonego rocznie do produkcji rolnej i jego ilości nagromadzonej w glebach użytków rolnych. Toteż obecnie coraz większą uwagę zwraca się na gleby użytków rolnych jako źródło rozpraszania tego pierwiastka (SAPEK 2001), chociaż przy obecnym poziomie zużycia nawozów, zwłaszcza fosforowych – 19 kg $P_2O_5 \cdot ha^{-1}$, problem ten wydaje się być mniej istotny (*Rocznik Statystyczny* 2005).

Czynniki wpływające na migrację biogenów

Intensywność migracji i dopływu pierwiastków eutrofizujących do wód ze źródeł rolniczych zależy od czynników naturalnych i antropogenicznych. Do czynników naturalnych należą: warunki pogodowe, ukształtowanie i nachylenie powierzchni terenu, właściwości gleby, i biogenów. Czynniki antropogeniczne to przede wszystkim sposób użytkowania terenu oraz zagospodarowania zagrody wiejskiej (ZDANOWICZ 1994, ZBIERSKA 2002).

Dużym zagrożeniem dla jakości wód są spływy powierzchniowe z użytków rolnych, podwórz gospodarskich i wybiegów dla zwierząt. Spływ powierzchniowy jest to spływanie wód opadowych po powierzchni gruntu wówczas, gdy natężenie deszczu lub szybkość tajania śniegu przewyższa wsiąkanie wody w grunt, powoduje zmywanie gleby, spłukiwanie powierzchniowe, erozję oraz wezbranie rzek (KOMORNICKI 1979). Jest on elementem rozchodu składników, ponieważ przemieszcza związki azotu, fosforu i inne substancje, które uległy rozpuszczeniu w spływającej wodzie, resztki nawozów z pól, których nie wymieszano z glebą, resztki roślinne oraz zanieczyszczenia bakteriologiczne powstające w zagrodach gospodarskich.

W określeniu migracji biogenów ze źródeł obszarowych podstawowe znaczenie mają warunki atmosferyczne, a szczególnie ilość i rozkład opadów atmosferycznych (PAWLIK-DOBROWOLSKI 1992) oraz glebowe. Wpływają one na nasilenie spływu powierzchniowego. DOMAGAŁA (1992) uważa, że większe straty biogenów występują po intensywnych opadach i roztopach wiosennych, natomiast po długim okresie suszy spływ powierzchniowy intensyfikuje transport biogenów ze zlewni do strumienia (ZDANOWICZ 1994). O nasileniu spływu powierzchniowego decyduje także rzeźba terenu, a znaczący wpływ ma spadek terenu. Przy większym nachyleniu terenu obserwuje się szybszy i większy spływ, a tym samym większą erozję, i migrację biogenów.

Z badań różnych autorów (KOPEĆ 1992, KLIMA 2000, KOC i in. 2003) wynika, że ważnym czynnikiem jest charakter działalności rolniczej, tj.: gatunek uprawianej rośliny, stopień pokrycia gleb roślinnością, poziom nawożenia organicznego i mineralnego. Największą migrację biogenów obserwuje się spod uprawy roślin okopowych, następnie zbóż, natomiast najmniejsze straty występują na trwałych użytkach zielonych i lasach. Z danych przedstawionych w tabeli 3 wynika, że im większy jest udział UR w powierzchni zlewni, tym większe są ładunki biogenów dopływających do wód powierzch-

Tabela 3
Table 3

Straty $N_{\text{całk}}$ i $P_{\text{całk}}$ ze zlewni do wód powierzchniowych
Losses N_{Total} i P_{Total} from capture basins to surface water

Rodzaj użytku – Land use	Straty $N_{\text{Całk}}$ Losses N_{Total}	Straty $P_{\text{Całk}}$ Losses P_{Total}
	$\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$	
Lasy – Forest	<10	0.04 - 0.2
Łąki, pastwiska – Grassland	<10	0.05 - 0.17
Uprawy rolne – Cropland	2.6 - 26.7	0.06 - 2.9
Czarny ugór – Bare fallow	33 - 185	0.56 - 2.9

niowych (KAJAK 1998). Lasy zmniejszają spływy powierzchniowe i zapobiegają erozyjnemu wymywaniu materiału, zatrzymując znaczną ilość wody w ściółce i glebie, ograniczając migrację biogenów do wód (ZDANOWICZ 1994). Natomiast w wyniku wylesiania przez wycinkę drzew lub też wypalania następuje zwiększenie spływu powierzchniowego, przy równoczesnym wzroście uwalniania biogenów z gleby i ściółki (CHEŁMICKI 2002). KAJAK (1979) podaje przykład obszaru górskiego o dużym nachyleniu stoków, w którym po wycięciu lasu nastąpił 30-krotny wzrost eksportu azotu. Pokrycie gleb roślinnością oraz faza rozwojowa roślin mają duże znaczenie w migracji biogenów w spływach powierzchniowych. Mniejsze straty występują w tych fazach rozwojowych roślin, w których powierzchnia liści wyrażona wskaźnikiem powierzchni liściowej – LAI (wielokrotność powierzchni liści w stosunku do powierzchni zajmowa-

nej przez roślinę) (KOPCEWICZ, LEWAK 2002) osiąga największą wartość. Gęsta roślinność, szczególnie łąkowa, dostarcza resztki roślinne, które wymieszane z glebą nadają większą trwałość gruzelkom glebowym i zwiększają pojemność wodną. Również korzenie roślin wiążą glebę, zapobiegając jej wymywaniu nawet w okresach gwałtownego spływu powierzchniowego. Duże natężenie migracji biogenów obserwuje się w okresach, w których gleba pozbawiona jest okrywy roślinnej. Dobre warunki do powstania zmywów, obciążonych ładunkiem biogenów, istnieją wiosną, kiedy niewykształcona jeszcze pokrywa roślinna i zamrożony po zimie grunt sprzyjają spływowi powierzchniowemu (CHELMICKI 2002). Wysiane w tym czasie nawozy mogą w znacznej części trafić do rzek, przy wystąpieniu intensywnych opadów. Największym potencjalnym źródłem pierwiastków eutrofizujących, dostających się do wód ze źródeł obszarowych, jest ugor nawożony. Takie zanieczyszczenie może mieć miejsce np. po zastosowaniu gnojowicy na zaoraną i nieporośniętą rolę, jednakże wykonania tych czynności zabrania Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej (DUEK, FOTYMA 1999) i *Ustawa o nawozach i nawożeniu* (2004).

Migracja azotu (w postaci $N-NO_3$) ze względu na lepszą rozpuszczalność jego związków znacznie bardziej jest uzależniona od warunków hydrologicznych i glebowych, i związana głównie z wymywaniem, natomiast migracja fosforu jest ściśle powiązana ze zjawiskiem erozji (ZBIERSKA 2002). Największe potencjalne zagrożenie wymywaniem azotanów występuje na glebach lekkich, a ponieważ gleby te dominują w Polsce, problem ten jest znaczący dla naszego kraju (ŁABĘTOWICZ, SOSULSKI 2005). W zmywach powierzchniowych stwierdza się większą zawartość fosforu niż w glebie macierzystej. Wynika to stąd, że fosfor gromadzi się głównie w wierzchnich warstwach gleby (CZUBA 1996), dlatego jego migracja do rzek wiąże się w znacznie większym stopniu z erozją gleby w czasie występowania gwałtownych opadów lub topnienia śniegu niż z jego wymywaniem (ZDANOWICZ 1994). Zmiany stężenia fosforu w wodach rzecznych korelują zwykle ze zmianami koncentracji zawiesin, ponieważ fosfor ma zdolność do sorpcji na cząsteczkach materiału zawieszonego, transportowanego przez rzekę. Natomiast stężenie azotu, ze względu na lepszą jego rozpuszczalność w wodzie, nie zależy w takim stopniu od koncentracji zawiesin. Różna rozpuszczalność związków azotu i fosforu powoduje, że w okresach nawożenia obserwuje się w rzekach małych zlewni przede wszystkim wzrost zawartości związków azotowych, natomiast brak wyraźnego wzrostu fosforu (CHELMICKI 2002). W dużych zlewniach w okresach stosowania nawozów nie stwierdza się wzrostu zawartości biogenów w wodach, ponieważ czas dostarczenia zanieczyszczeń z różnych części do punktu pomiarowego jest zróżnicowany (KAJAK 1979).

Najlepszym sposobem ochrony jakości wody jest zapobieganie jej degradacji. Zapobieganie to polega, przede wszystkim, na ograniczeniu dostawy biogenów ze źródeł rolniczych. Podstawowe akta prawne mające na celu ochronę wód przed zanieczyszczeniami ze źródeł rolniczych to: Dyrektywa

Azotanowa, Kodeks Dobrej Praktyki, Ustawa o nawozach i nawożeniu. Dyrektywa azotanowa (91/676/EWG) ma na celu ochronę wód przed zanieczyszczeniem powodowanym przez azotany pochodzące ze źródeł rolniczych. Zgodnie z powyższą dyrektywą, na terytorium Polski zostały wyznaczone obszary, na których występują wody wrażliwe na zanieczyszczenie azotanami pochodzenia rolniczego (wody powierzchniowe lub podziemne, w których stężenie azotanów przekracza lub może przekroczyć $50 \text{ mg NO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$). W Polsce wyznaczono 21 obszarów szczególnie narażonych na azotany pochodzenia rolniczego. Ogólna powierzchnia tych obszarów wynosi 6263,25 km^2 , co stanowi ok. 2,0% powierzchni kraju. Dla wszystkich obszarów szczególnie narażonych opracowano programy działań, które obejmują szkolenia i doradztwo dla rolników, monitoring wód, gleb na obszarach szczególnie narażonych. Najważniejszym elementem wszystkich programów jest wprowadzenie obowiązkowych środków zaradczych do stosowania przez rolników, co wynika z Kodeksu Dobrej Praktyki Rolniczej (KDPR). Podsumowując, program działań na obszarze szczególnie narażonym obejmuje:

- KDPR – dobrowolny sposób na przyjazne dla środowiska prowadzenie gospodarstwa;
- wprowadzenie okresów, w których stosowanie nawozów jest zakazane;
- ustalenie minimalnej pojemności zbiorników na nawozy naturalne w gospodarstwach;
- ograniczenie dawki azotu organicznego do $170 \text{ kg N} \cdot \text{ha}^{-1}$, obliczone na podstawie obsady inwentarza.

Ilość pierwiastków eutrofizujących przenikających z obszarów wiejskich do wód może być skutecznie ograniczona przez: stosowanie odpowiedniej agrotechniki (uprawa roli w poprzek stoku), racjonalne nawożenie dostosowane do warunków klimatyczno-glebowych, odpowiedni dobór roślin (płodowzmiany przeciwerozyjne), przestrzeganie Kodeksu Dobrej Praktyki Rolniczej, zakładanie stref buforowych i oczyszczalni roślinnych.

PIŚMIENNICTWO

- BAJKIEWICZ-GRABOWSKA E. 2002. *Obieg materii w systemach rzeczno-jeziornych*. UW, Wydz. Geogr. i Stud. Region., Warszawa, 274ss.
- CHELMICKI W. 2002. *Woda – zasoby, degradacja, ochrona*. PWN, Warszawa, 305ss.
- CZUBA R. (red.). 1996. *Nawożenie mineralne roślin uprawnych*. Police, 413ss.
- DOJLIDO J. 1995. *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonom. i Środ., Białystok, 342ss.
- DOMAGAŁA R. 1992. *Odptyw związków nawozowych z obszarów zmeliorowanych na tle odptywu tych związków z atmosfery*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 260, ser. Inż. Środ., 32: 123-131.
- DUER I., FOTYMA M. (red.) 1999. *Polski kodeks dobrej praktyki rolniczej*. Puławy, 75ss.
- DUROWSKI T., WORONIECKI T. 2001. *Jakość wód powierzchniowych obszarów wiejskich Pomorza Zachodniego*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 476: 365-371.
- FOTYMA M., IGRAS J., KOPÍŃSKI J., GŁOWACKI M. 2000. *Bilans azotu, fosforu i potasu w rolnictwie polskim*. Pam. Puł., 120: 91-100.

- GORLACH E., MAZUR T. 2001. *Chemia rolna*. PWN, Warszawa, 346ss.
- ILNICKI P. 1992. *Udział polskiego rolnictwa w eutrofizacji wód powierzchniowych*. Mat. z Konf. Nauk. *Problemy zanieczyszczenia i ochrony wód powierzchniowych – dziś i jutro*. Wyd. UAM, ser. Biol., 49: 99-111.
- KAJAK Z. 1979. *Eutrofizacja jezior*. PWN, Warszawa, 233ss.
- KAJAK Z. 1998. *Hydrobiologia – limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 355ss.
- KLIMA K. 2000. *Produkcyjna i przeciwerozyjna skuteczność płodozmianów w warunkach górskich południowo-zachodniej części Beskidu Niskiego*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Rozpr., 258: 1-96.
- KOC J. 1998. *Wpływ intensywności użytkowania terenu na wielkość odpływu biogenów obszarów rolniczych*. Rocz. AR w Poznaniu CCCVII, 52: 101-106.
- KOC J., SZYMCHYK S., CYMES I. 2003. *Odpływ substancji z gleb*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 493: 395-400.
- KOMORNICKI T. (red). 1979. *Pięcioletni słownik gleboznawczy*. PWN, Warszawa.
- KOPCEWICZ J., LEWAKS S. (red). 2002. *Fizjologia roślin*. PWN, Warszawa, 806ss.
- KOPEĆ S. 1992. *Ochronne działanie użytków zielonych przed utratą składników nawozowych wymywanych do wód w warunkach górskich*. Wiad. IMUZ, 17, (2): 283-299.
- ŁABĘTOWICZ J., SOSULSKI T. 2005. *Próba ilościowego oszacowania rozpraszania azotu z obszarów rolniczych w świetle literatury*. Mat. pokonf.: „Zanieczyszczenia środowiska azotem”. Monogr. Wszechnicy Mazurskiej w Olecku, 11-25.
- OSTROWSKI J. 2003. *Znaczenie wód powierzchniowych w obiegu materii w zlewni rzecznej. W: Funkcjonowanie geosystemów zlewni rzecznych 3*. Red. KOSTRZEWSKI A., SZPAKOWSKI J., BOGUCKI. Wyd. Nauk., Poznań, 71-85.
- PAWLIK-DOBROWOLSKI J. 1992. *Rolnicze zanieczyszczenia obszarowe i ograniczenie ich wpływu na jakość wód*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie 260, ser. Inż. Środ., 32: 243-251.
- PIETRZAK S. 2002. *Ocena potencjalnych strat azotu na podstawie bilansu w gospodarstwach rolnych o zróżnicowanym udziale użytków zielonych*. IMUZ, Falenty, 7-48.
- Rocznik statystyczny Polski*. GUS 1980,1990, 2005.
- SAPEK A.1996. *Udział rolnictwa w zanieczyszczeniach wody składnikami nawozowymi*. Zesz. Eduk. I/96, Wyd. IMUZ, Falenty, 9-34.
- SAPEK A. 2001. *Rozpraszanie fosforu pochodzącego z rolnictwa i potencjalne zagrożenia dla środowiska*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 476: 269-280.
- SAPEK A., SAPEK B. 2001. *Agenda 21 dla regionu Morza Bałtyckiego – Zrównoważony rozwój rolnictwa w Polsce*. Zesz. Eduk., Wyd. Spec., IMUZ Falenty, 3-23.
- WESOŁOWSKI P., DURKOWSKI T., BURAKIEWICZ B. 1996. *Zagrożenia w zagrodzie*. Nowocz. Rol., 3. 8: 39.
- ZBIERSKA J. (red.). 2002. *Bilans biogenów w agrosystemach Wielkopolski w aspekcie jakości wód na przykładzie zlewni Samicy Sęszewskiej*. Poznań, 133 ss.
- ZDANOWICZ A. 1994. *Rola zlewni rolniczej i leśnej w transporcie biogenów do strumienia*. Wiad. Melior. i Łąk., 37, 2: 72-75.
- Ustawa o zmianie ustawy o nawozach i nawożeniu z dnia 2 IV 2004 r.* Dz.U. Nr 91, poz. 876.

ROLNICZE ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZENIA WÓD – BIOGENY

Słowa kluczowe: biogeny (N, P), rolnicze zanieczyszczenia obszarowe, punktowe.

Abstrakt

Rolnictwo jest jednym z głównych i najbardziej istotnych źródeł eutrofizacji wód. Eutrofizacja jest procesem wzbogacenia wód w biogeny, głównie azot i fosfor. Intensywność dopływu N i P do wód zależy od: warunków pogodowych, ukształtowania powierzchni terenu, właściwości gleby, charakteru działalności rolniczej oraz zagospodarowania zagrody wiejskiej. Migracja N ze względu na lepszą rozpuszczalność jego związków zależy, przede wszystkim, od warunków hydrologicznych i glebowych, i jest związana głównie z wymywaniem, natomiast migracja P jest powiązana ze zjawiskiem erozji. Rolnicze źródła zanieczyszczeń wód można podzielić na obszarowe i punktowe. Zanieczyszczenia obszarowe obejmują straty składników (N i P) z nawozów mineralnych i organicznych stosowanych na użytkach rolnych, spływy powierzchniowe z terenów wiejskich i w wyniku erozji. Są one związane z rolnictwem, ponieważ w większości obszar zlewni jest użytkowany rolniczo (blisko 60% powierzchni kraju stanowią UR). Poza tym stanowią one najtrudniejszą do kontrolowania przyczynę degradacji wód. Punktowe źródła zanieczyszczeń pochodzą, przede wszystkim, z zabudowań gospodarskich, przydomowych, zbiorników na gnojowicę oraz z działalności bytowej: rozproszone budynki mieszkalne i szamba. Zanieczyszczenia te powstają najczęściej w wyniku nieprawidłowego składowania odchodów zwierzęcych. Ilość biogenów przenikających z obszarów wiejskich do wód może być skutecznie ograniczona przez: stosowanie odpowiedniej agrotechniki, racjonalne nawożenie, odpowiedni dobór roślin (płodozmiany przeciwerozyjne), zakładanie stref buforowych i oczyszczalni roślinnych. Podstawowe akta prawne mające na celu ochronę wód przed zanieczyszczeniami ze źródeł rolniczych to: Dyrektywa Azotanowa, Kodeks Dobrej Praktyki, Ustawa o nawozach i nawożeniu.

AGRICULTURAL SOURCES OF WATER POLLUTION – NUTRIENTS

Key words: nutrients (N, P), diffuse and point agriculture sources.

Abstract

The agriculture is one of the main and most essential sources of eutrophication of waters.

Eutrophication is a process of the enrichment of water in nutrients, mostly N and P. The intensity of the migration of N and P to waters is relative to weather conditions, forms of the surface to the area, properties of the soil, the character of the agricultural activity and stocking of farmsteads. Migration of nitrogen, due to better dissolubility of its chemical compounds, is dependent on hydrological and soil conditions, and connected mostly with outwashing, whereas migration of phosphorus is related to erosion. Agricultural sources of water pollutions can be divided into diffuse (area) and point ones. Diffuse pollution embraces losses of components (N, P) from mineral and organic fertilizers applied for agricultural purposes, runoff from countryside lands and erosion. They are connected with agriculture because most of capture basins are used agriculturally (nearly 60% area of Poland is used for farming). Besides, diffuse pollution is the cause of water degradation that is most difficult to control. Point sources of water

pollution originate first of all from farmstead buildings, manure heaps, reservoirs for liquid manure and from housing: scattered buildings and cesspools. Point sources most often result from incorrect storage of animal excrements. The quantity of N and P penetrating from rural areas to waters can be effectively limited by the use of suitable agricultural know-how, rational fertilization, suitable selection of plants (anti-erosive crop rotations), buffer-zones and vegetable refineries. The legal basis for protection of waters from pollution derived from agricultural sources are the Nitrate Instruction, the Code of Good Agricultural Practice, the Act on fertilizers and fertilization.

Jan Meler¹, Grażyna Meler²

FLUORYZACJA WODY PITNEJ – WADY I ZALETY

¹Katedra Farmacji Stosowanej, Akademia Medyczna we Wrocławiu

²Apteka "Parkowa", ul. Wittiga 9, 51-628 Wrocław

WSTĘP

Fluoryzację wody rozpoczęto w 1950 r. w Stanach Zjednoczonych, a następnie metodę tę zaczęto stosować w Europie. Do dzisiaj nie jest pewne, czy stosowanie takiej metody podaży fluoru jest szkodliwe, chociaż pojawiają się dane, iż nadmierne fluorowanie szkodzi. Metoda ta miała się sprawdzić w przypadku dowozu fluorków do szkliwa zęba, co miało zwiększyć odporność zębiny na czynniki próchnicowe.

Według encyklopedii, fluoryzacja zębów, czy to przez podanie fluoru w wodzie, czy też zastosowanie miejscowe: to zapobieganie próchnicy zębów przez systematyczne stosowanie związków fluoru. Najbezpieczniejszą i powszechnie stosowaną metodą jest fluorowanie wody wodociągowej, można też fluorować sól kuchenną oraz wzbogacać we fluorki wody podawane do picia. Metodą kontaktową jest wcieranie, pędzlowanie, płukanie lub powlekanie powierzchni zębów środkami zawierającymi aktywny fluor, tak- że mycie zębów specjalnymi pastami (KLUSZCZYŃSKI i in. 2003).

Równocześnie w każdej encyklopedii można znaleźć informację, że fluor i jego związki (fluorki) są wyjątkowo toksyczne i można się nimi zajmować tylko z największą ostrożnością.

dr n. farm. Jan Meler, Katedra Farmacji Stosowanej, Zakład Farmacji Aptecznej Akademii Medycznej, Wrocław ul. Szewska 38/39, 54-139 Wrocław, email: meler@bf.uni.wroc.pl;
Division of Dispensing Pharmacy, Department of Applied Pharmacy str. Szewska 38/39, 50-139 Wrocław, Poland, email: meler@bf.uni.wroc.pl

CEL PRACY

Celem pracy było przedstawienie poglądów (współczesnego stanu wiedzy) dotyczących wpływu fluoru i jego soli na organizm ludzki. Przedstawione dane zebrano z dostępnej literatury naukowej z ostatnich kilkunastu lat.

ROLA FLUORU W ORGANIZMIE

Jak wiadomo, fluor jest mikroelementem biorącym udział w aktywacji i zahamowaniu działania niektórych enzymów. Jest obecny we wszystkich tkankach organizmu, a w dużych ilościach występuje w kościach oraz zębach, w których osiąga zdecydowanie większe stężenie niż w innych tkankach (KABATA-PENDIAS 1999). Jako pierwiastek chemiczny jest jednym z najbardziej aktywnych molekuł reagujących bezpośrednio ze wszystkimi pierwiastkami, z wyjątkiem tlenu, azotu, chloru i gazów szlachetnych (MACHOY 1990). W normalnych warunkach otoczenia jest gazem trującym, który działa drażniąco na błony śluzowe i oczy. W stanie wolnym nie występuje. W postaci minerałów jest go najwięcej w okolicach Dolnego Śląska, co potwierdzają zawartości fluorków w wodach mineralnych z tych okolic. Występuje w ustroju w niewielkiej ilości, ok. $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała (KABATA-PENDIAS 1999). Zapotrzebowanie na ten pierwiastek w różnych okresach życia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Table 1

Zapotrzebowanie na fluor w różnych okresach życia (HARPER i in. 1983)
Request for in different periods of lives fluor (HARPER et al. 1983)

Dzienne zapotrzebowanie na fluor	(mg)
Niemowlęta: od urodzenia do 6. miesiąca życia	0.1
Niemowlęta: od 6 miesiąca do 12. miesiąca życia	0.5
Dzieci: od 1 do 3 lat	0.7
Dzieci: 4 – 8 lat	1.1
Dzieci: 9 – 13 lat	2.0
Mężczyźni: od 14 do 18 lat	2.9
Mężczyźni: od 19. roku wzwyż	3.1
Kobiety: od 14 do 18 lat	2.9
Kobiety: od 19 lat wzwyż	3.1

MECHANIZMY ODDZIAŁYWANIA FLUORU

Ze wszystkich pierwiastków śladowych fluor cechuje się najniższym marginesem bezpieczeństwa. Dzięki swoim biochemiczno-fizycznym właściwościom i małym rozmiarom, przenika on przez błony komórkowe, łatwo też penetruje tkanki twarde i miękkie tkanki narządowe. Nadmierne wchłanianie fluoru w dzieciństwie powoduje marmurkowatość i odbarwienie emalii zębów (HELLER i in. 1997). Fluor w pożywieniu nie jest na ogół szkodliwy dla człowieka. Już dawno stomatolodzy zwrócili uwagę na znaczenie fluorków w zwalczaniu próchnicy zębów, a ortopedzi wykazali dobre skutki leczenia fluorkami osteoporozy (ADAMS i in. 1965). Fluor obniża rozpuszczalność szkliwa w kwasach, stymulując jego remineralizację, a także redukując produkcję kwasów w płytce nazębnej. Przeciwp próchnicowe działanie fluoru może być przypisane dwóm mechanizmom: (1) jeżeli jony fluoru są obecne w otoczeniu szkliwa podczas ataku kwasów bakteryjnych, to fluoroapatyt powstaje podczas fazy remineralizacji już przy takich wartościach pH, przy których hydroksyapatyt nadal ulega rozpuszczaniu. Zakres remineralizacji szkliwa, dzięki jonom fluoru, ulega rozszerzeniu, natomiast demineralizacja zostaje ograniczona; (2) podczas stosowania produktów do higieny jamy ustnej z fluorem powstaje fluorek wapnia, który pełni funkcję rezerwy fluoru, sterowanej zmianami pH. Podczas ataku kwasów fluorek wapnia rozpada się, uwalniając jony fluoru, które stymulują naturalną remineralizację w postaci fluoroapatytu. W wysokim stężeniu fluor ogranicza produkcję kwasów przez bakterie, redukując tym samym ryzyko powstawania próchnicy. Nie jest potwierdzone, czy efekt ten zachodzi w warunkach *in vivo*.

Wprowadzono do użytku liczne leki będące pochodnymi fluoru. Dzienna dawka fluoru z pożywieniem wynosi 0,3–0,5 mg, natomiast toksyczna – powyżej 20 mg. Dla dorosłego człowieka nieszkodliwa dzienna dawka fluoru wynosi ok. 1 mg, a dawka ok. 5 mg może powodować fluorozę. Pierwiastek ten kumuluje się w organizmie człowieka, gdy dzienna dawka przekracza 3 mg (*Toxicological profile...*2003). W świetle badań okazało się też, że fluor wpływa hamująco na aktywność wielu enzymów (wiąże mikroelementy będące kofaktorami), np. enzymów procesu glikolizy (aldolazę, kinazę pirogronianową), cyklu Krebsa, łańcucha oddechowego (HARPER i in. 1983). W interakcji z magnezem tworzy nierozpuszczalne fluorki magnezu, co prowadzi do niedoboru magnezu, a także zwalnia wzrost kości długich, uszkadza chrząstki wzrostowe – hamuje proliferację i dojrzewanie komórek chrząstki (ADAMS i in. 1965). Fluor w postaci apatytu fluorowego wchodzi w skład szkliwa (enamelum) zębów. Apatyt fluorowy jest także składnikiem zębiny (*dentinum sive substantia eburnea*) (ADRIA 1999).

ZALETY I WADY (NIEBEZPIECZEŃSTWA) FLUORYZACJI

Fluor jest dostarczany całemu organizmowi na drodze fluoryzacji systemowej. Dzięki wydzielaniu wzbogaconej we fluor śliny oraz ograniczonemu działaniu lokalnemu po doustnym przyjęciu fluoru, następuje wzrost stężenia fluoru w jamie ustnej. Fluoryzacja systemowa obejmuje takie metody, jak: fluorkowanie wody, soli i stosowanie tabletek z fluorem. Oprócz fluoryzacji systemowej istnieje też fluoryzacja miejscowa do jamy ustnej.

Stosowanie zawierających fluor produktów do higieny jamy ustnej prowadzi do zwiększenia stężenia fluoru w ślinie, płytce nazębnej oraz na powierzchni zębów. Wzrost stosowania past do zębów z fluorem w ciągu ostatnich lat doprowadził do znacznego spadku występowania próchnicy. Fluoryzacja miejscowa powinna więc być główną metodą profilaktyki próchnicy. Uszkodzenie szkliwa umożliwia bakteriom dostanie się do zębiny, co powoduje próchnicę (*caries dentis* = *caries* – próchnica, zgnilizna). Próchnica charakteryzuje się demineralizacją uwapnionych części zęba, a potem zniszczeniem substancji organicznej. Adamantoblasty (ameloblasty lub komórki szkliwotwórcze) po wyprodukowaniu szkliwa zanikają, co w razie powstania ubytku uniemożliwia odtworzenie, zregenerowanie szkliwa.

Warto wiedzieć, że w przypadkach nieprzylegania dziąsła do szyjki, np. w następstwie kamienia zębowego, zębina na wysokości szyjki może stać się miejscem procesów próchnicznych. Zatem dobrze jest co pewien czas usuwać kamień nazębny u dentysty, ponadto używać pasty, która zapobiega odkładaniu się kamienia na powierzchni zębów. W świetle badań okazało się też, że fluorki stymulując tworzenie kości powodują przyrost BMD w kręgosłupie. Stosowane w niskiej dawce, szczególnie zaś preparaty o przedłużonym działaniu oraz monofluorofosforan, powodują przyrost BMD kręgosłupa o 2–5% rocznie. Nie udowodniono korzystnego ich wpływu na BMD szkieletu obwodowego. Podkreśla się duży procent pacjentów nie reagujących na fluorki („non responders”) oraz grupę ok 30%, u których dają one bardzo duży procent poważnych objawów ubocznych (FISHER i in. 1981). Zaobserwowano również, że fluorki powodują wytwarzanie dużych kryształów mineralnych nieprawidłowo ułożonych w strukturze kostnej. Udowodniono także, iż długotrwała terapia (> 5 lat) prowadzi do zmniejszenia odporności mechanicznej kości na złamania (FISHER i in. 1981). Poleca się stosowanie fluorków łącznie z witaminą D jako prewencję utraty masy kostnej u osób leczonych sterydami oraz podkreśla się również korzystne kojarzenie fluoru z bisfosfonianami. Leczenie małymi dawkami fluorków zmniejsza liczbę złamań trzonów kręgów.

Cykliczne ich stosowanie jest polecane jako sposób zabezpieczenia kości korowej przed jej ścienieniem i porowatością (FISHER i in. 1989). W świetle badań naukowych już wiadomo, że fluorki akumulują się w kościach i powodują, że są one bardziej kruche i podatne na złamanie. Badania LUKE

i in. (1997, 2001) potwierdziły, że znaczne ilości spożytych fluorków kumulują się w szyszynce, co prowadzi do zmniejszenia wytwarzania melatoniny, bardzo ważnego hormonu regulacyjnego. Prace HELLERA (1997) oraz McDONAGHA i in. potwierdzają (2000), że nadmiar fluorków prowadzi do fluorozycy (fluorozy) u znacznej liczby dzieci. Według autorów, od 30 do 50% dzieci z krajów optymalnie fluoryzowanych cierpi na fluorozę przynajmniej dwóch zębów.

Wykazano, że może istnieć związek między fluoryzacją a tworzeniem się kostnomięsaka u młodych mężczyzn. Fluorki mogą też wpływać na artretyzm i niedoczynność tarczycy (COHN 1992). Badania na zwierzętach potwierdziły, że stężenie fluoru w wodzie pitnej powyżej 1 ppm zwiększa absorpcję aluminium do centralnego układu nerwowego i może mieć wpływ na późniejsze choroby zwyrodnieniowe (AHMADIAN i in. 1997). FRENİ i in. (1992, 1994) natomiast wykazały, że zawartość fluorków większa niż 3 ppm w wodzie spożywanej przez ludzi i zwierzęta prowadzi do zmniejszenia płodności. Międzynarodowy Uniwersytet na Florydzie opublikował raport, w którym stwierdzono, że roztwór fluorku potasu o stężeniu 0,45 ppm wystarczy, by znacznie spowolnić reakcje sensoryczne i umysłowe (*Toxicological profile...*2003). Zwiększona podaż fluorków ma też duży wpływ na wchłanianie innych pierwiastków, jak ołów i kadm (MASTERSA i in. 2001).

CZY FLUORYZACJA WODY PITNEJ JEST POTRZEBNA ?

Fluoryzację wody po raz pierwszy wprowadzono w Stanach Zjednoczonych w 1950 r. (amerykańska służba ochrony zdrowia zaaprobowwała tę metodę jako wzbogacanie wody w fluor jeszcze przed zakończeniem testów naukowych), co miało stanowić zabezpieczenie przed próchnicą. Wielu stomatologów stwierdza jednak, że korzyści z fluoru mają charakter bardziej lokalny, a nie ogólnoustrojowy i że fluor jest nieefektywny w zapobieganiu ubytkom i odpryskom szkliwa. Z wielu badań wynika też, że w krajach, w których już nie fluoryzuje się wody (w Finlandii, Kanadzie, Danii, Holandii i Kubie oraz Niemczech) zauważa się spadek poziomu próchnicy (KUNZEL i in. 1976, 1997, 2000, FISCHER i in. 1981, 1989, MAUPOME i in. 2001).

Fluoroza występuje wtedy, gdy w organizmie gromadzi się zbyt dużo fluorku. W przypadku łagodniejszej postaci fluorozy na zębach pojawiają się białe plamy, w poważniejszej – szkliwo ciemnieje i się odłamuje. Jest to proces nieodwracalny. Fluoroza jest chorobą, gdyż dotknięte nią zęby wskazują też na stan kości danej osoby. W łagodniejszej postaci fluoroza może wystąpić nawet u 80% dzieci tam, gdzie fluorkuje się wodę, ale takie nasilenie choroby może być spowodowane zbyt dużą podażą fluoru dostającego się do organizmu z innych źródeł, np. pasty do zębów, żywności, zanieczyszczenia środowiska.

Większość ludzi w Polsce wypija dziennie ok. czterech szklanek herbaty, w związku z tym dzienna dawka fluoru przyjęta tą drogą wynosi ok. 1,24 mg. Ta wartość nie przekracza dopuszczalnej dawki fluoru szkodliwej dla człowieka, jednakże należy uwzględnić to, że spożywana herbata nie jest jedynym źródłem fluoru – jest nim bowiem również pasta do zębów, ryby, żelatyna, woda pitna (zwłaszcza że w niektórych krajach wprowadzono fluorowanie).

Z doświadczeń polskich autorów wynika, że najtańsze, a zarazem najpopularniejsze, gatunki herbat spotykane na naszym rynku zawierają najwięcej fluoru (WONG i in. 2003). Spośród produktów spożywczych najwięcej fluoru (mg/1000 g) zawierają ryby, fasola – 1,65, ziemniaki – 0,141, marchew – 0,188, szpinak – 0,435, mleko – 0,227, mąka pszenna 0,56 oraz mięso, kapusta, sałata, rzeżucha, brokuły.

Zauważono, że w miarę jak zwiększa się ilość fluorku w wodzie, wzrasta występowanie fluorozy wśród jej konsumentów. Przy końcu lat 30. Dean twierdził, że 1 ppm (1 mg/dm³) to zawartość fluorku w wodzie, która wywołuje minimalną fluorozę, zmniejsza jednak stopień występowania próchnicy zębów (DEAN i in. 1934, 1935, 1936, 1937, 1938). W ilości 1 ppm fluorek zakłóca w organizmie wytwarzanie kolagenu. (Kolagen, jedno z najważniejszych i najobficiej występujących w organizmie białek, stanowi jeden z głównych składników skóry, ścięgien, mięśni, chrząstki, kości i zębów.) Powoduje on rozkład kolagenu, osteoporozę, raka kości, łamliwość kości i zębów, a także niszczy tkanki łączne, które utrzymują organy w odpowiedniej pozycji (FUCHS 2003, LIU i in. 2005).

W 1978 r. naukowcy z Pomorskiej Akademii Medycznej stwierdzili, że fluorki powodują genetyczne szkody w komórkach ludzkiej krwi. W tym samym roku w Pensylwanii (USA) wygrano proces sądowy, podczas którego dowiedziono szkodliwości fluoryzacji, i w rezultacie została ona zakazana. Wzbudziło to zaniepokojenie propagatorów fluorkowania, w których imieniu Amerykański Związek Dentystów wydał w następnym roku tzw. biały dokument. Przeciwników fluoryzacji nazwano w nim „nie doinformowanymi quasi-ekspertami, nie mającymi żadnych kwalifikacji, by mówić o takich tematach jak fluoryzacja”. Ponadto Związek jeszcze raz opowiedział się za „wpływającymi na całe życie zaletami fluoryzacji”.

WNIOSKI

W świetle przedstawionych doniesień naukowych oraz wielu publikacji nasuwa się wniosek, że fluorowanie wody niesie dosyć duże zagrożenie płynące z działania ogólnego fluoru i jego związków. Coraz więcej krajów rezygnuje z fluoryzacji wody pitnej.

PIŚMIENNICTWO

- ADAIR SM. 1999. *Overview of the history and current status of fluoride supplementation schedules*. J. Public Health Dentistry, 59:252-8.
- ADAMS PH., JOWSEY J. 1965. *Sodium fluoride in the treatment of osteoporosis and other bone diseases*. Ann. Int. Med., 63(6): 1151-1155.
- AHMADIAN MR. et al. 1997. *Aluminum fluoride associates with the small guanine nucleotide binding proteins*. FEBS Letters, 408(3):315-8.
- AINSWORTH NJ. 1933. *Mottled teeth*. Brit. Dent. J., 55: 233-25- and 274-276.
- COHN PD. 1992. *a brief report on the association of drinking water fluoridation and the incidence of osteosarcoma among young males*. New Jersey Department of Health Environ. Health Service, 1- 17.
- COPLAN MJ., MASTERS RD. 2001. *Silicofluorides and fluoridation*. Fluoride, 34(3): 161-220.
- DEAN HT. 1934. *Classification Of Mottled Enamel Diagnosis*. J. Am. Dent. Assoc., 21: 1421-1426.
- DEAN HT., ELVOVE E. 1935. *Studies on the minimal threshold of the dental sign of chronic endemic fluorosis (mottled enamel)*. Pub. Health Rep. 50: 1719-1729.
- DEAN HT. 1936. *Chronic endemic dental fluorosis*. J. Am. Med. Assoc., 107: 1269-1273.
- DEAN HT., ELVOVE E. 1936. *Some epidemiologic aspects of chronic endemic dental fluorosis*. Am. J. Pub. Health, 26:567-75.
- DEAN HT., ELVOVE E. 1937. *Further studies on the minimal threshold of chronic endemic fluorosis*. Pub. Health Rep., 52: 1249 -1264.
- DEAN HT. 1938. *Endemic fluorosis and its relation to dental caries*. Pub. Health Rep., 53: 1443-1452.
- DEAN HT. 1938. *Mottled enamel survey of Bauxite, Ark., 10 years after a change in the common water supply*. Pub. Health Rep., 53: 1736-1748.
- FISHER JR. et al. 1981. *Skeletal fluorosis from eating soil*. Arizona Med., 38: 833-5.
- FISHER RL. et al. 1989. *Endemic fluorosis with spinal cord compression. A case report and review*. Archv. Int. Med. 149: 697-700.
- FRENI SC., GAYLOR DW. 1992. *International trends in the incidence of bone cancer are not related to drinking water fluoridation*. Cancer, 70:611-618.
- FRENI SC. 1994. *Exposure to high fluoride concentrations in drinking water is associated with decreased birth rates*. J. Toxicol. Environ. Health., 42: 109-121.
- FUCHS SS. 2003. *Fluoride and dermatitis*. J. Am. Dental Associ., 134: 1167.
- HARPER H.A., RODWELL V.W., MAYES P.A. 1983. *Zarys chemii fizjologicznej*. PZWL, Warszawa.
- HELLER KE. et al. 1997. *Dental caries and dental fluorosis at varying water fluoride concentrations*. J. Pub. Health Dent.. 57 (3): 136-143.
- KABATA-PENDIAS A. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- KLUSZCZYŃSKI R. i in. 2003. *Encyklopedia powszechna* Wyd. Ryszard Kluszczyński, Kraków
- KUNZEL W., FISCHER T. 2000. *Caries prevalence after cessation of water fluoridation in La Salud, Cuba*. Caries Res., 34 (1): 20-5.
- KUNZEL W., FISCHER T. 1997. *Rise and fall of caries prevalence in German towns with different F concentrations in drinking water*. Caries Res., 31(3): 166-73.
- KUNZEL VW. 1976. *Cross-sectional comparison of the median eruption time for permanent teeth in children from fluoride poor and optimally fluoridated areas*. Stomatol. DDR, 5:310-21.
- LIU JL, XIA T, YU YY, SUN XZ, ZHU Q, HE W, ZHANG M, WANG A. 2005. *The dose-effect relationship of water fluoride levels and renal damage in children*. Wei Sheng Yan Jiu., 34(3):287-8.

- LUKE J. 2001. *Fluoride deposition in the aged human pineal gland*. Caries Res., 35: 125-128.
- LUKE J. 1997. *The effect of fluoride on the physiology of the pineal gland*. Ph.D. Thesis. University of Surrey, Guildford.
- MACHOY Z. 1990. *Fluor i jego wpływ na zwierzęta i człowieka*. W: *Szkodliwość zanieczyszczeń chemicznych dla człowieka i zwierząt. Wybrane zagadnienia*. Zesz. Nauk. Polskiej Akademii Nauk. Wyd. PAN, Wrocław-Warszawa-Kraków, ss. 59-75.
- MAUPOME G. et al. 2001. *Patterns of dental caries following the cessation of water fluoridation*. Comm. Dent Oral Epidemiol., 29(1): 37-47.
- MCDONAGH M. et al. 2000. *A systematic review of public water fluoridation*. NHS Center for Reviews and Dissemination, University of York, September 2000.
- Toxicological profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine*. 2003. Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- WONG M.H., FUNG K.F., CARR H.P. 2003. *Aluminium and fluoride contents of tea, with emphasis on brick tea and their health implications*. Toxicol. Lett., 137: 111-120.

Jan Meler, Grażyna Meler

FLUORYZACJA WODY PITNEJ – WADY I ZALETY

Słowa kluczowe: fluor, fluoryzacja wody.

Abstrakt

Fluor jest pierwiastkiem niezbędnym dla wszystkich organizmów żywych. Oprócz normalnych funkcji metabolicznych, wykazano także liczne skutki patologiczne powodowane przez ten pierwiastek. Mogą one wystąpić w rezultacie niewystarczających lub nadmiernych ilości fluoru u ludzi. Fluor działa zarówno jako niezbędny składnik odżywczy, jak i pierwiastek toksyczny.

Większość ludzi uważa, że fluorek odgrywa ważną rolę w zapobieganiu próchnicy zębów, zwłaszcza u dzieci, oraz że jest on bezpieczny i skuteczny. Stwierdzono, że może powodować choroby układu kostnego, raka, zgony niemowląt, uszkodzenie mózgu, przedwczesne starzenie i wiele innych problemów. Tam, gdzie fluorkuje się wodę, może wystąpić fluoroza nawet u 80% dzieci, ale nasilenie choroby może mieć miejsce także i w innych okolicach, gdzie zbyt wiele fluoru dostaje się do organizmu z innych źródeł (pasty do zębów, żywności, zanieczyszczenia środowiska). Zauważono, że w miarę jak zwiększa się ilość fluorku w wodzie, wzrasta występowanie fluorozy wśród jej konsumentów. W ilości 1 ppm fluorek zakłóca w organizmie wytwarzanie kolagenu. (Kolagen, jedno z najważniejszych i najobficiej występujących w organizmie białek, stanowi jeden z głównych składników skóry, ścięgien, mięśni, chrząstki, kości i zębów.) Powoduje on rozkład kolagenu, osteoporozę, raka kości, łamliwość kości i zębów, a także niszczy tkanki łączne, które utrzymują organy w odpowiedniej pozycji.

Z badań wynika że w ostatnich latach nie stwierdzono żadnych istotnych różnic, jeśli chodzi o nasilenie próchnicy zębów, między dziećmi używającymi fluorkowanej pasty do zębów oraz tymi, które myły zęby pastą bez fluorku. Nie można jeszcze stwierdzić, czy fluoryzacja wody na dłuższą metę nie jest szkodliwa, chociaż pojawiają się pewne dane, iż fluorowanie szkodzi. Wraz z napływem nowych informacji rośnie świadomość ludzi odnośnie zagrożeń płynących z działania ogólnego fluoru i jego związków, i coraz więcej krajów rezygnuje z fluoryzacji wody pitnej.

FLUORIDATION OF DRINKING WATER – ADVANTAGES AND DISADVANTAGES

Key words: fluorine, water fluoridation.

Abstract

There is radical for all alive organisms essential fluor. Except normal metabolic function, it exert numerous pathological results caused through radical also, which can take a stand in result scarce or excessive amounts at people fluor. Act equal fluor as essential nutritious component, as well as toxic radical.

Majority of people believe that fluoride plays a significant role in prevention of dental caries, especially in children and that it is safe and effective. However it was found that fluoride may cause diseases of the skeletal system, tumours, infant deaths, brain injury, premature aging, and many other problems. Fluorosis was diagnosed in 80% children living in the places where water is fluoridated, but the disease may occur in other places, where excessive amounts of fluoride do not come from drinking water, but from other sources (toothpaste, food, environmental pollution). The incidence of fluorosis was found to be correlated with increasing levels of fluoride in drinking water. At the level of 1 ppm, fluoride impairs the production of collagen in the organism (Collagen, one of the most important and abundant protein in the organism, is the main component of the skin, tendons, muscles, cartilage, bone and teeth). It causes decomposition of collagen and results in osteoporosis, bone tumours, fragility of bones and teeth, and also destroys connective tissues which keep our organism in proper position.

Recent studies have not shown any significant differences in the incidence of caries among children using fluoridated toothpaste and those who were brushing teeth with fluoride-free toothpaste. Fluoridation of water – it is not sure whether long-term fluoridation is completely safe, this cannot be confirmed yet, but some data appear that it may be a harmful procedure.

With the inflow of new information the awareness of dangers associated with the overall effect of fluoride increases and more and more countries give up fluoridation of drinking water.

Ewa Poleszak¹, Gabriel Nowak^{2,3}

MAGNESIUM IN PATHOPHYSIOLOGY AND THERAPY OF AFFECTIVE DISORDERS

¹Department of Pharmacology and Pharmacodynamics, Skubiszewski
Medical University of Lublin

²Department of Neurobiology, Institute of Pharmacology, Polish Academy
of Sciences, Cracow, Poland

³Department of Cytobiology and Histochemistry, Collegium Medicum,
Jagiellonian University, Cracow, Poland

INTRODUCTION

Magnesium is an essential mineral that is needed for a broad variety of physiological mechanisms. The importance of magnesium deficiency for animal organisms was first described by LEROY (1926) and KRUSE et al. (1933). The first clinical data of magnesium depletion in humans was published in 1934 (HIRSCHFELDER and HAURY, 1934), and the involvement of magnesium deficiency in various pathological conditions in human was described by FLINK (1956).

Recent data from experimental and epidemiological studies suggest an important role of magnesium deficiency in many diseases (IANELLO and BELFIORE 2001). It was shown its role and therapeutic value in variety of human illness, especially cardiovascular diseases (atherosclerosis, hypertension, congestive heart failure, arrhythmias and myocardial infraction; ELWOOD and PICKERING, 2002), obstetric conditions (preeclampsia, eclampsia; HANDWERKER et al. 1995), neurological diseases (stroke, epilepsy; MUIR 2002, VINK and NIMMO 2002) and affective disorders (RASMUSSEN et al. 1989, HASIZUME and Mori 1990, MURCK 2002).

The present review describes some aspects related to the role of magnesium in pathophysiological and therapeutical mechanisms of affective disorders in clinical and experimental studies.

BIOCHEMICAL AND PHYSIOLOGICAL ROLE OF MAGNESIUM

Magnesium is the fourth ($\text{Ca} > \text{K} > \text{Na} > \text{Mg}$) most abundant cation in the body, and the second most common intracellular cation after potassium (FAWCETT et al. 1999). An adult human contains about 1 mol (24 g) magnesium distributed to various organs and compartments. It is distributed principally between bones (53%) and the intracellular compartments of muscles (27%) and soft tissues (heart, liver) (19%) (ELIN 1994, ROMANI and SCARPA 2000). Tissue magnesium (intracellular magnesium fraction) is mostly bound to chelators, such as adenosine triphosphate (ATP), adenosine diphosphate (ADP), negatively charged to phospholipids and proteins (MURPHY 2000). Only 2-3% of intracellular magnesium is free, and this is the fraction that respond for regulation of intracellular magnesium homeostasis and cellular function (ROMANI 2000, MURPHY 2000).

Less than 1% of total body magnesium is found in serum and red blood cells (extracellular magnesium fraction) where it is present in three states: protein bound (19%), complexed to anions such as citrate, phosphate and bicarbonate (14%) and ionized (67%), that is biologically active form (ALTURA 1994, ELIN 1994). Magnesium balance between cerebrospinal fluid (CSF) and plasma is regulated by existence of active transport systems between that both compartments (MORIS 1992), which results in a stability of the intracerebral magnesium concentrations even in the case of magnesium depletion (MURCK 2002). Magnesium homeostasis is regulated by the metabolic and hormonal effects on gastrointestinal absorption and renal excretion (MCLEAN 1994, MASSRY and COBURN 1973).

Magnesium is a cofactor in more than 300 enzymatic reactions, particularly in those involved in energy metabolism (transfer, storage and utilization) (GRUBBS and MAQUIRE 1987, RYAN 1991), protein and nucleic acid synthesis, and ion transport processes (MCLEAN 1994). About 90% of intracellular magnesium is bound to ribosomes or polynucleotides. Its biological functions include structural stabilization of proteins, nucleic acid, and cell membranes by general surface binding (COWAN 1995). It is also involved in hormone receptor binding, gating of calcium channels and neurotransmitter release (FAWCETT et al. 1999). Magnesium may be considered as an intracellular calcium antagonist. It directly influences Ca^{2+} uptake, distribution and content in cardiovascular cells (RYAN 1991, NAKAJIMA et al. 1997). It competes with calcium for membrane binding sites, modulates Ca^{2+} –

binding release from reticular stores and thereby influences Ca^{2+} – dependent signaling events (RESNIK 1992). Magnesium also regulates Na^+/K^+ transport thus is a determinant of the electrical potential across the cell membrane (FISCHER and GIROUX 1987). Moreover, on the cell level, magnesium modulates ion transport by pumps, carriers and channel (thus modulate signal transduction) and has a membrane-stabilizing and protecting effect (BARA et al. 1990, ROMANI and SCARPA 2000).

MAGNESIUM AND NEUROPSYCHIATRIC DISORDERS

Hyperexcitability is induced by chronic magnesium deficiency. Its appears in a non-specific clinical pattern associated with central and peripheral neuromuscular symptoms (DURLACH et al. 1997). The most common neurological signs and findings reported in hypomagnesemia are irritability, neuromuscular hyperactivity (eg. tremor), ataxia and dysphagia (FINK 1981). Some clinical conditions, such as stress, acute illness and trauma, with enhanced serum catecholamine concentrations may lower serum magnesium level (DURLACH 1992). Under conditions of stress, whether physical or emotional (pain, anxiety, depression) intensified release of catecholamines and increase need for magnesium may appears (FRANKS 1996). Moreover a significantly decrease concentration of magnesium in plasma was found in epilepsy (especially in children), with a positive correlation of hypomagnesemia with severity of epilepsy (the more severe epilepsy, the lower the plasma Mg) (BANGA et al. 1985). In this disease a significant increase of magnesium in cerebrospinal fluid was reported, most likely due to a functional impairment of the cell membranes which might occur in epilepsy (BANGA et al. 1985).

Several clinical studies demonstrated low serum Mg level in depressed patients (e.g. BANKI et al. 1985, HASHIZUME and MORI 1990, RASMUSSEN et al. 1989, ZIEBA et al. 2000), however, the data are inconsistent, since no alterations or increases in blood Mg have been also observed (FRAZER et al. 1983, KIROV et al. 1994, YOUNG et al. 1996, WIDMER et al. 1992, 1995). A relation between low Mg concentration in cerebrospinal fluid and depressive disorders has also been suggested in subjects after suicidal attempts (BANKI et al. 1985). Moreover, the mood stabilizing properties of Mg have been demonstrated in case reports in patients with mania (PAVINAC et al. 1979). Furthermore, mood stabilizing properties of magnesium supplementation have been observed in an open study in patients with rapid cycling bipolar disorders (CHOUINARD et al. 1990). Depressive symptoms were connected with low serum magnesium in patients with long-lasting depression (LINDER et al. 1989) and in patients with unipolar depression (HASEY et al. 1993). A lower magnesium plasma concentration was demonstrated in depressed patients, and the increased magnesium level was shown during recovery (FRIZEL et al. 1969, HASHIZUME and MORI 1990). In addition, magnesium used

as supplementary therapy in mania to lithium, benzodiazepines and neuroleptics, significantly reduced the use of these drugs (HEIDEN et al. 1999).

MAGNESIUM IN ANIMAL MODELS

It was shown that magnesium play a significant role in behavior of animals. Magnesium deficiency leads to reduction in offensive and to increase in defensive behavior (KANTAK, 1988), indicated a development of depression-like behavior (BLANCHARD et al. 1993). Other studies found that Mg-depletion leads to an increase in depression- and anxiety-related behavior in mice, which was further validated by the reversibility of the behavioral changes by known antidepressant and anxiolytic drugs (SINGEWALD et al. 2004). Moreover, magnesium depletion for 21 days in mice leads to an increase in anxiety- and depression-like behavior, manifested with a decreased struggling in the forced swim test and increased preference for the dark compartment in the light-dark test (MURCK, 2002). Further it was shown dependency of intracellular magnesium and behavior in mice. Mice with the low erythrocyte magnesium levels showed a more restless behavior, a more aggressive behavior under stressful conditions compared to mice with high erythrocyte magnesium levels (HENROTTE et al. 1997).

On the other hand, magnesium administration reduces immobility time in the forced swim test (FST) in rodents, which indicate possible antidepressant activity in humans (DECOLLOGNE et al. 1997, POLESZAK et al. 2004, 2005a). Moreover magnesium enhanced the action of antidepressant drugs in mice. We observed the enhancement of antidepressant-like activity by joint administration of magnesium and imipramine (POLESZAK et al. 2005b), citalopram and tianeptine, but not with reboxetine in FST (unpublished data). The data suggested the involvement of serotonergic but not noradrenergic pathway in magnesium/antidepressants-induced potentiation of antidepressant-like activity in FST.

POSSIBLE MECHANISM OF ANTIDEPRESSANT MAGNESIUM ACTIONS

The role of magnesium in the central nervous system could be mediated via N-methyl-d-aspartate acid (NMDA), g-aminobutyric acid (GABA) and other neurotransmitters.

Lowering extracellular magnesium concentration has been shown to facilitate the activation of NMDA receptors leading to enhanced neuronal excitability (MAYER et al. 1984). On the other hand, the activation of NMDA

receptor ion channel is blocked by Mg^{2+} in a voltage-dependent manner (MORI et al. 1992). In vitro, this blockade operates at extracellular Mg^{2+} concentrations of less than 1 mM, which are within the range of those found in the cerebrospinal fluid and plasma of humans and animals (MORRIS, 1992). NMDA glutamate receptor is involved in the pathophysiology and treatment of depression (STEWART and REID 2002, SKOLNICK 2002). Thus, antagonists of NMDA receptors, either organic or inorganic (magnesium, zinc), exhibit antidepressant properties in animal models and in preliminary clinical studies (e.g. BERGMAN et al. 2000, TRULLAS and SKOLNICK 1990, DECOLLOGNE et al. 1997, KROCZKA et al. 2000, 2001, MURCK 2002, NOWAK et al. 2003, POLESZAK et al. 2004) – Fig. 1.

Besides, magnesium modulate catecholaminergic and serotonergic systems. Magnesium is a cofactor for tyrosine and tryptophan hydroxylases, and is also necessary for serotonin and adrenergic receptors' *in vitro* binding (KANTAK 1988). These data, together with our unpublished behavioral results indicated involvement of serotonergic transmission in magnesium-induced antidepressant-like activity, suggest a significant role of serotonergic (and noradrenergic ?) system in the antidepressant mechanism of magnesium (Fig. 1).

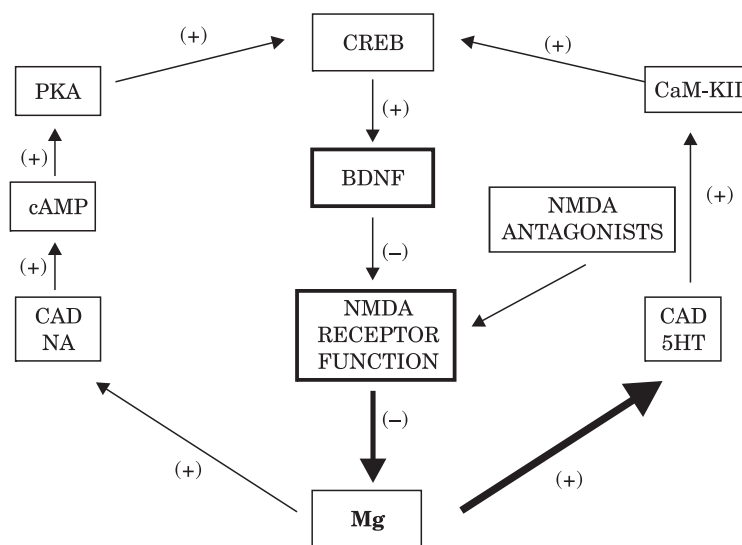


Fig. 1. Possible multidirectional mechanism of antidepressant magnesium (Mg) action.

Classic antidepressants (CADNA) by enhancing noradrenergic transmission stimulate β -adrenoceptors and increase cAMP coupled elevation of activity of protein kinase A (PKA), which lead to activation of cyclic AMP response element binding protein (CREB). On the other hand antidepressants (CAD5HT) by enhancing serotonergic transmission lead to activation calcium-calmodulin dependent kinase II (CaM-KII) and also activation of CREB. Activated (phosphorylated) CREB increase concentration of brain-derived neurotrophic factor (BDNF), which together with BDNF-induced reduction of N-methyl-D-aspartate (NMDA) receptor function exhibit neuroprotective activity in the brain

A functional agonistic interaction between magnesium and GABAergic system was demonstrated. Muscimol-induced GABAA receptor response of muscimol in rat cerebral cortical synaptosomes is enhanced by magnesium (SCHWARTZ et al. 1994), and epileptiform activity induced by low magnesium concentrations can be reduced by vigabatrin (GABA agonist) (ENGEL et al. 2000). Thus, based on role of GABAergic transmission in the mechanism of antidepressant drugs (PILC and NOWAK, 2005), GABAergic-mediated antidepressant mechanism of magnesium should be also considered.

All the available data indicate the importance of magnesium homeostasis in pathophysiology and therapy of affective disorders.

REFERENCES

- ALTURA B.M. 1994. *Importance of Mg²⁺ in physiology and medicine and the need for ion selective electrodes*. Scand. J. Clin. Invest., 217: 5-9.
- BANKI C.M., VOJNICK M., PAPP Z., BALLA KZ., ARATO M. 1985. *Cerebrospinal fluid magnesium and calcium related to amine metabolites, diagnosis, and suicide attempts*. Biol. Psychiat., 20: 163-171.
- BARA M., GUIET-BARA A., DURLACH J. 1990. *Analysis of magnesium membraneous effects: binding and screening*. Magnes. Res., 29: 4121-4128.
- BENGA I., BALTESCU V., TILINCA R., PAVEL O., GHIRAN V., MUSCHEVICI D., BENGA G. 1985. *Plasma and cerebrospinal fluid concentrations of magnesium in epileptic children*. J. Neurol. Sci., 67: 29-34.
- BERMAN R.M., CAPPIELLO A., ANAND A., OREN D.A., HENINGER G.R., CHARNEY D.S., KRYSTAL J.H. 2000. *Antidepressant effects of ketamine in depressed patients*. Biol. Psychiatry, 47: 351-354.
- BLANCHARD D.C., SAKAI R.R., McEWEN B., WEISS S.M., BLANCHARD R.J. 1993. *Subordination stress: behavioral, brain, and neuroendocrine correlates*. Behav. Brain Res., 58: 113-121.
- CHOUINARD D., BEAUCLAIR L., GEISER R., ETIENNE P. 1990. *A pilot study of magnesium aspartate hydrochloride (Magnesiocard) as a mood stabilizer for rapid cycling bipolar affective disorder patients*. Progress in Neuro-Psychopharmacol. Biol. Psychiatry, 14: 171-180.
- COWAN J.A.: *Introduction to the biological chemistry of magnesium ion*. In: *The biological chemistry of magnesium*. Cowan J.A. (Ed.), VCH, 1-23.
- DURLACH J. 1992. *New trends in international magnesium research [editorial]*. Magnes. Res., 5: 1-4.
- DURLACH J., BAC P., DURLACH V., BARA M., GUIET-BARA A. 1997. *Neurotic, neuromuscular and autonomic nervous form of magnesium imbalance*. Magnes. Res., 10: 169-195.
- ELIN R.J. 1994. *Magnesium; the fifth but forgotten electrolyte*. Am. J. Clin. Pathol., 102: 616-622.
- ELWOOD P.C., PICKERING J. 2002. *Magnesium and cardiovascular disease: a review of epidemiological evidence*. J. Clin. Basic Cardiol., 5: 61-66.
- ENGEL D., ENDERMANN U., FRAHM C., HEINEMANN U., DRAGUHN A. 2000. *Acute effects of gamma-vinyl-GABA on low-magnesium evoked epileptiform activity in vitro*. Epilepsy Res., 40: 99-107.
- FAWCETT W.J., HAXBY E.J., MALE D.A. 1999. *Magnesium physiology and pharmacology*. Br. J. Anaesth., 83: 302-320.

- FLINK E.B. 1956. *Magnesium deficiency syndrome in man*. J. Am. Med. Ass., 160: 1406-1409.
- FISCHER P.W., GIROUX A. 1978. *Effects of dietary magnesium on sodium-potassium pump action in the heart of rats*. J. Nutr., 17: 2091-2095.
- FINK E.B. 1981. *Magnesium deficiency: etiology and clinical spectrum*. Acta Med. Scand., 647: (Suppl), 125-137.
- FRAKES M.A. 1996. *An overview of magnesium use in the emergency department*. J. Emerg. Nurs., 22: 213-220.
- FRAZER A., RAMSEY T.A., SWANN A., BOWDEN C., BRUNSWICK D., GARVER D., SECUNDA S. 1983. *Plasma and erythrocyte electrolytes in affective disorders*. J. Affect. Disord., 5: 103-113.
- FRIZEL D., COPPEN A., MARKS V. 1969. *Plasma magnesium and calcium in depression*. Brit. J. Psychiat., 115: 1375-1377.
- GRUBBS R.D., MAGUIRE M.E. 1987. *Magnesium as a regulatory cation: criteria and evaluation*. Magnesium, 6:113-127.
- HANDWERKER S.M., ALTURA B.T., ALTURA B.M. 1995. *Ionized serum magnesium and potassium levels in pregnant women with preeclampsia and eclampsia*. J. Reproduc. Med., 40: 201-208.
- HASEY G.M., D'ALEKSANDRO E., COOKE R.G., WARSH J.J. 1993. *The interface between thyroid activity, magnesium, and depression: a pilot study*. Biol. Psych., 33: 133-135.
- HASHIZUME N., MORI M. 1990. *An analysis of hypermagnesemia and hypomagnesemia*. Jpn. J. Med., 29: 368-372.
- HEIDEN A., FREY R., PRESSLICH O., BLASBICHLER T., SMETANA R., KASPER S. 1999. *Treatment of severe mania with intravenous magnesium sulphate as a supplementary therapy*. Psych., Res., 3: 239-246.
- HENROTTE J.G., FRANCK G., SANTARROMANA M., FRANCES H., MOUTON D., MOTTA R. 1997. *Mice selected for low and high blood magnesium levels: a new model of stress studies*. Physiol. Behav., 61: 653-658.
- HIRSCHFELDER A.D., HAURY V.G. 1934. *Clinical manifestations of high and low plasma magnesium: dangers of spasm salt purgation in nephritis*. J. Am. Med. Ass., 102: 1138-1141.
- IANNELLO S., BELFIORE F. 2001. *Hypomagnesemia. A review of pathophysiological, clinical and therapeutical aspects*. Panminerva Med., 43: 177-209.
- KANTAK K.M. 1988. *Magnesium deficiency alters aggressive behavior and catecholamine function*. Behav. Neurosci., 102: 304-311.
- KIROV G.K., BIRCH N.J., STEADMAN P., RAMSEY R.G. 1994. *Plasma magnesium levels in a population of psychiatric patients: correlations with symptoms*. Neuropsychobiol., 30: 73-78.
- KROCZKA B., BRAŃSKI P., PALUCHA A., PILC A., NOWAK G. 2001. *Antidepressant-like properties of zinc in rodent forced swim test*. Brain Res. Bull., 55: 297-300.
- KROCZKA B., ZIĘBA A., DUDEK D., PILC A., NOWAK G. 2000. *Zinc exhibits an antidepressant-like effect in the forced swimming test in mice*. Pol. J. Pharmacol., 52: 403-406.
- KRUSE H.D., SCHMIDT M.M., MCCOLLUM E.V. 1933. *Studies on magnesium deficiency in animals. IV: Reaction to galvanic stimuli following magnesium deprivation*. Am. J. Physiol., 105: 635-642.
- LEROY J. 1926. *Necessite du magnesium pour la croissance de la souris*. C.R. Soc. Biol., 94: 431-433.
- LINDER J., BRISMAR K., BECK-FRISS J., SAAF J., WETTERBERG L. 1989. *Calcium and magnesium concentration in affective disorder: difference between plasma and serum in relation to symptoms*. Acta Psych., Scand., 80: 527-537.
- MASSRY S.G., COBURN J.W. 1973. *The hormonal and non-hormonal control of renal excretion of calcium and magnesium*. Nephron, 10: 66-112.
- MAYER M.L., WESTBROOK G.L., GUTHRIE P.B. 1984. *Voltage-dependent block by Mg^{2+} of NMDA responses in spinal cord neurons*. Nature, 309: 261-263.

- MCLEAN R.M. 1994. *Magnesium and its therapeutic uses: a review*. Am. J. Med., 96: 63-76.
- MORRIS M.E. 1992. *Brain and CSF magnesium concentrations during magnesium deficit in animals and humans: neurological symptoms*. Magnes. Res., 5: 303-313.
- MUIR K.W. 2002. *Magnesium in stroke treatment*. Postgrad. Med. J., 78:, 641-645.
- MURCK H. 2002. *Magnesium and affective disorders*. Nutrit. Neurosci., 5: 375-389.
- MURPHY E. 2000. *Mysteries of magnesium homeostasis*. Circ. Res., 86: 245-248.
- NAKAJIMA T., IWASAWA K., HAZAMA H., ASANO M., OKUDA Y., OMATA M. 1997. *Extracellular Mg^{2+} inhibits receptor-mediated Ca^{2+} – permeable non-selective cation currents in aortic smooth muscle cells*. Eur. J. Pharmacol., 320: 81-86.
- NOWAK G., SIWEK M., DUDEK D., ZIĘBA A., PILC A. 2003. *Effect of zinc supplementation on antidepressant therapy in unipolar depression: a preliminary placebo-controlled study*. Pol. J. Pharmacol., 55: 1143-1147.
- PAVLINAC D., LANGER R., LENHARD L., DEFTOS L. 1979. *Magnesium in affective disorders*. Biol. Psychiat., 14: 657-661.
- POLESZAK E., SZEWCZYK B., KĘDZIERSKA E., WLAŹ P., PILC A., NOWAK G. 2004. *Antidepressant- and anxiolytic-like activity of magnesium in mice*. Pharmacol. Biochem. Behav., 78: 7-12.
- POLESZAK E., WLAŹ P., KĘDZIERSKA E., RADZIWIŃ-ZALESKA M., PILC A., FIDECKA S., NOWAK G. 2005. *Effects of acute and chronic treatment with magnesium in the forced swim test in rats*. Pharmacol. Reports, 57: 654-658.
- POLESZAK E., WLAŹ P., SZEWCZYK B., KĘDZIERSKA E., WYSKA E., LIBROWDKI T., SZYMURA-OLEKSIK J., FIDECKA S., PILC A., NOWAK G. 2005. *Enhancement of antidepressant-like activity by joint administration of imipramine and magnesium in the forced swim test: Behavioral and pharmacokinetic studies in mice*. Pharmacol. Biochem. Behav., 81: 524-529.
- RASMUSSEN H.H., MORTENSEN P.B., JENSEN I.W. 1989. *Depression and magnesium deficiency*. Int. J. Psychiat. Med., 19: 57-63.
- RESNICK L.M. 1992. *Cellular calcium and magnesium metabolism in the pathophysiology and treatment of hypertension and related metabolic disorders*. Am. J. Med., 93: 115-205.
- ROMANI A.M.P., SCARPA A. 2000. *Regulation of cellular magnesium*. Front. Biosci., 5: 720-734.
- RYAN M.F. 1991. *The role of magnesium in clinical biochemistry: an overview*. Ann. Clin. Biochem., 28: 19-26.
- SCHWARTZ R.D., WAGNER J.P., YU X., MARTIN D. 1994. *Bidirectional modulation of GABA-gated chloride channels by divalent cations: inhibition by Ca^{2+} and enhancement by Mg^{2+}* . J. Neurochem., 62: 916-922.
- SINNGEWALD N., SINNER C., HETZENAUER A., SARTORI S.B., MURCK H. 2004. *Magnesium-deficient diet alters depression- and anxiety-related behavior in mice – influence of desipramine and Hypericum perforatum extract*. Neuropharmacol., 47: 1189-1197.
- SKOLNICK P. 2002. *Modulation of glutamate receptors: Strategies for the development of novel antidepressants*. Amino Acids, 23: 153-159.
- WIDMER J., BOVIER P., KAREGE F., RAFFIN Y., HILLERET H., GAILLARD J.M., TISSOT R. 1992. *Evolution of blood magnesium, sodium and potassium in depressed patients followed for three months*. Neuropsychobiol., 26: 173-179.
- WIDMER J., HENROTTE J.G., RAFFIN Y., BOVIER P., HILLERET H., GAILLARD J.M. 1995. *Relationship between erythrocyte magnesium, plasma electrolytes and cortisol, and intensity of symptoms in major depressed patients*. J. Affect. Disord., 34: 201-209.
- VINK R., NIMMO A.J. 2002. *Novel therapies in development for the treatment of traumatic brain injury*. Exp. Opin. Invest. Drugs., 22: 1375-1386.

- YUONG L.T., ROBB J.C., LEVITT A.J., COOKE R.G., JOFFE R.T. 1996. *Serum Mg^{2+} and Ca^{2+}/Mg^{2+} ratio in major depressive disorder*. *Neurobiol.*, 34: 26-28.
- ZIĘBA A., KATA R., DUDEK D., SCHLEGEL-ZAWADZKA M., NOWAK G. 2000. *Serum Trace Elements in Animal Models and Human Depression: Part. III. Magnesium. Relationship with Copper*. *Hum. Psychopharmacol. Clin. Exp.*, 15: 631-635.

Ewa Poleszak, Gabriel Nowak

MAGNESIUM IN PATHOPHYSIOLOGY AND THERAPY OF AFFECTIVE DISORDERS

Key words: magnesium, affective disorders, depression, mania, animals, humans.

Abstract

Magnesium possesses activity in a broad range of biochemical processes in living organisms. This review focus on the role of magnesium in pathophysiological and therapeutic mechanisms of affective disorders. Magnesium as an antagonist of the N-methyl-D-aspartate (NMDA)/glutamate receptor complex, is active in the antidepressant screen test, forced swim test in rodents. Clinical studies, although providing very limited amount of data, suggest possible efficacy of magnesium in mania (bipolar affective disorders). Magnesium deficiency induced depression-like behavior in animals, and such an effect in humans is also suggested. All the available data indicate the importance of magnesium homeostasis in pathophysiology and therapy of affective disorders.

MAGNEZ W PATOFIZJOLOGII I TERAPII ZABURZEŃ AFEKTYWNYCH

Słowa kluczowe: magnez, zaburzenia afektywne, depresja, mania, zwierzęta, ludzie.

Abstrakt

Magnez odgrywa znaczącą rolę w funkcjonowaniu wielu procesów biochemicznych w żywym organizmie. W pracy dokonano oceny roli magnezu w patofizjologii i terapii zaburzeń afektywnych. Magnez jako antagonistę receptora NMDA wykazuje aktywność w teście wymuszonego pływania u zwierząt. Badania kliniczne, chociaż dostarczają bardzo ograniczonej liczby danych, sugerują prawdopodobną skuteczność magnezu w terapii manii (zaburzenia afektywnego dwubiegunowego). Niedobór magnezu prowadzi do pojawienia się zaburzeń depresyjnych zarówno u zwierząt, jak i ludzi. Dostępne dane wskazują na ważną rolę homeostazy magnezowej w patofizjologii i terapii zaburzeń afektywnych.

Z ŻYCIA PTMg

Tadeusz Wojtaszek

WODA MINERALNA JAKO CZYNNIK EKOLOGICZNEJ PROFILAKTYKI ZDROWOTNEJ

Woda do picia to nie tylko związek wodoru i tlenu, ale także rozpuszczone w niej różnorodne mikroelementy, które nadają jej określony skład, zapach i smak. Wybitny lekarz i ekolog, twórca Polskiego Towarzystwa Magnezologicznego, prof. Julian Aleksandrowicz twierdził, że zdrowie i życie człowieka w bardzo dużej mierze zależą od rodzaju oraz jakości wody, jaką na co dzień pije.

Wprawdzie istnieje dość powszechna świadomość, że woda nie powinna zawierać zanieczyszczeń bakteriologicznych i składników szkodliwych dla zdrowia, ale nie wszyscy zdają sobie sprawę z tego, że woda będąc bardzo ważnym elementem pożywienia powinna zawierać składniki mineralne, których brakuje w codziennej diecie, niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu.

Nie ma w przyrodzie wody chemicznie czystej. Nawet woda deszczowa może zawierać w 1 dm³ ok. 35 mg substancji stałych, ze względu jednak na brak w niej soli mineralnych jest niesmaczna i mdła, i dlatego nie nadaje się do picia. Woda do picia powinna zawierać odpowiednią ilość składników mineralnych, które wprowadzone do organizmu powodują właściwą przemianę materii i zapobiegają różnorodnym chorobom.

Najlepsza dla zdrowia jest wydobywana z głębi ziemi woda mineralna, bez zanieczyszczeń bakteriologicznych i szkodliwych substancji, o odpowiednim poziomie składników mineralnych. Woda taka może być doskonałym czynnikiem ekologicznej profilaktyki zdrowotnej.

mgr Tadeusz Wojtaszek, członek Prezydium ZG PTMg im. prof. Juliana Aleksandrowicza,
b. główny specjalista ds. informacji uzdrowiskowej Zespołu Uzdrawisk Krakowskich,
e-mail: t.wojtaszek@ptmag.pl

Oddziaływanie profilaktyczno-zdrowotne takich wód występuje wtedy, gdy zawartość, któregoś ze składników mineralnych osiąga wartość wykazującą działanie fizjologiczno-odżywcze. Zazwyczaj są to wody zawierające w 1 dm³ od 1000 do 4000 mg składników mineralnych. Do najbardziej wartościowych należą te, które zawierają w odpowiedniej ilości takie składniki mineralne, których brakuje w codziennej diecie.

W handlu spotyka się wody o bardzo różnorodnym składzie chemicznym, jednakże przeciętny konsument nie orientuje się w tej w mnogości rodzajów i nie potrafi, w wielu przypadkach, wybrać wody właściwej dla swoich potrzeb.

Wody mineralne, jak sama nazwa wskazuje, to wody, które zawierają składniki mineralne, ale pod warunkiem że ich ilość może mieć znaczenie dla organizmu człowieka. Pojęcie wody mineralnej po raz pierwszy zdefiniowano na Międzynarodowym Kongresie Balneologicznym w Nauheim w 1911 r. Intuicyjnie, ale zupełnie trafnie, za takie wody uznano te, które zawierają co najmniej 1000 mg składników mineralnych w 1 dm³.

W 1990 r. bez uzasadnienia wprowadzono w Polsce przepis, wg którego woda zawierająca tylko 200 mg składników mineralnych mogła być nazywana wodą mineralną. Skwapliwie wykorzystali to producenci, i rynek został dosłownie zalany zwykłą wodą. Na rynku ukazało się blisko 600 pseudowód mineralnych, oszukiwano więc konsumentów w majestacie prawa.

Przepis zmieniono dopiero w 1997 r., ale przez wiele lat producenci opierali się w reklamie swoich produktów na ukształtowanej już świadomości konsumentów, że każda woda w butelce jest wodą mineralną. Jest to mit, który funkcjonuje w dalszym ciągu, i niewiele osób rozumie te różnice.

Generalnie wody butelkowane dzielą się na trzy rodzaje: naturalne wody mineralne, naturalne wody źródlane i wody mineralizowane zwane stołowymi. Oprócz tej klasyfikacji są jeszcze lecznicze wody mineralne, ale te nie nadają się do powszechnego użycia i powinny być traktowane jako czynnik farmakologiczny stosowany wg wskazań lekarskich

W 1997 r. zaproponowałem przyjęcie zasady, że za wodę mineralną można uznać taką wodę, która ma co najmniej jeden składnik mineralny działający fizjologicznie lub odżywczo na organizm człowieka, i taka woda może być wodą profilaktyczno-zdrowotną. Zasada ta znalazła się potem w kolejnym rozporządzeniu ministra zdrowia o wodach mineralnych i źródłanych. Zawartość tych składników jest ściśle określona i ma zasadnicze znaczenie przy uznaniu wody za wodę mineralną. Wody mineralne mogą zawierać nawet ok. 70 różnego rodzaju składników, praktyczne jednak znaczenie ma właściwie tylko 10, które należy uwzględnić, dobierając wodę na potrzeby własnego organizmu. Są to: magnez, wapń, wodorowęglany, chlorki, sól, siarczany, fluorki, jodki, żelazo i dwutlenek węgla. Inne, takie jak: potas, lit, stront, mangan, brom, cynk, miedź itp., występują w tak małych

ilościach, że nie mają praktycznie większego znaczenia. Składniki mineralne zawarte w wodzie mogą mieć znaczenie zdrowotne dla organizmu wówczas, gdy znajdują się w ilości nie mniejszej niż 15% zalecanego dziennego zapotrzebowania.

Najważniejsze z nich to magnez i wapń, ponieważ ich znaczne niedobory w codziennej diecie można znacznie zniwelować, pijąc wodę zawierającą te minerały. Szacuje się, że w typowej dziennej diecie przeciętnego Polaka brakuje 1/3 tych bardzo potrzebnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu bioopierwiastków.

Magnez bierze udział w ponad 300 procesach biochemicznych, i dlatego decyduje o prawidłowej czynności układu immunologicznego i nerwowo-mięśniowego. Zapobiega chorobom nowotworowym, miażdżycy naczyń krwionośnych, zawałom i kamicy nerkowej, zaburzeniom ciąży i opóźnieniom rozwoju płodu. Przeciwdziała stresom, zmniejsza napięcie nerwowe, likwiduje zaburzenia pracy serca i szkodliwe skutki działania alkoholu. Chroni przed zatruciami związkami fluoru, rtęci, ołowiu i innych metali ciężkich oraz zmniejsza skutki wpływu zanieczyszczeń przemysłowych na organizm.

Wapń jest podstawowym składnikiem kości i zębów. Wpływa korzystnie na przemianę materii i jest niezbędny do utrzymywania normalnej czynności serca i prawidłowej aktywności układu mięśniowo-nerwowego. Ułatwia leczenie niektórych procesów zapalnych, zapobiega osteoporozie i chorobom nowotworowym. Szczególnie dużo wapnia potrzebują dziewczęta w okresie dojrzewania i kobiety w okresie menopauzy.

Codziennie brakuje nam ok. 100 mg magnezu i co najmniej 200 mg wapnia. Te ilości można łatwo uzupełnić, pijąc wody mineralne zawierające w 1 dm³ co najmniej 50–100 mg magnezu i powyżej 150 mg wapnia. Prawda jest jednak taka, że nie wszystkie wody mineralne zawierają taką ilość tych cennych składników. Wystarczy jednak spojrzeć na etykietę butelki i wiadomo, którą wybrać. Ponadto składniki mineralne występują w wodzie w formie zjonizowanej i są łatwo przyswajane przez organizm. Korzystnie jest, gdy ich proporcja wynosi 1:2, natomiast nie ma ona żadnego znaczenia, gdy tych pierwiastków jest mało.

Niesłuszne jest przekonanie, że woda jest niedobra, bo odkłada się przy jej gotowaniu kamień w czajniku. Nic bardziej błędnego. Miękka woda, pozbawiona wapnia i magnezu, jest dobra dla pralek, a nie dla organizmu człowieka. Ludzie pijący twardą wodę, np. Gruzini, mają zdrowsze serca i żyją dłużej, a Finowie, którzy pili miękką wodę polodowcową, najczęściej umierali nawet w młodym wieku na zawał serca. Według ostatnich statystyk medycznych, również w Polsce obserwuje się zjawisko dłuższego przeciętnego życia mieszkańców Polski południowo-wschodniej, gdzie występuje twarda woda o podwyższonej zawartości magnezu i wapnia. Pierwiastki te regulują również pracę nerek i – co jest nawet paradoksalne – zapobiegają tworzeniu się kamieni i złągów.

Duże znaczenie dla organizmu człowieka mają wodorowęglany znajdujące się w wodzie mineralnej. Dają one najbardziej odczuwalne efekty, prawie bezpośrednio po wypiciu. Wodorowęglany alkalizują kwasy żołądkowe i są korzystne dla osób cierpiących na nadkwasotę, przynosząc ulgę w tych dolegliwościach. Wody o wysokim poziomie wodorowęglanów wpływają korzystnie na ustrój w początkowych stadiach cukrzycy, obniżają bowiem zawartość cukru we krwi i moczu, obniżają wydzielanie acetonu, korzystnie wpływają na działanie insuliny oraz regulują pH krwi. Natomiast wód zawierających duże ilości wodorowęglanów, powyżej 600 mg w 1 dm³, nie powinni pić w dużych ilościach ludzie mający niedokwasotę, a zawierających ponad 2000 mg w 1 dm³ – ludzie zdrowi, bo to może zaburzyć procesy trawienne.

Kontrowersyjnym składnikiem wód mineralnych i źródlanych jest sód. Występuje on w wielu wodach mineralnych w ilości powyżej minimalnej wymaganej, tj. 200 mg w 1 dm³. „Zła opinia” o sodzie spowodowała, że preferowane są wody o bardzo niskiej zawartości sodu – poniżej 20 mg w 1 dm³. Sprawa wymaga szerszego wyjaśnienia. Sód jako składnik płynów ustrojowych jest niezwykle ważny dla organizmu. Reguluje równowagę elektrolityczną i jest podstawowym składnikiem czynnika trawiącego, tj. kwasu solnego. Sód występujący w cieczach ustroju jest podstawowym czynnikiem wpływającym na jego gospodarkę wodną. Zapobiega odwodnieniu organizmu i utrzymuje równowagę kwasowo-zasadową, jest także moderatorem krwi. Jego brak w organizmie powoduje osłabienie i zaburzenia trawienne. Problem jednak w tym, że spożywamy go w nadmiernej ilości. Dzienna dawka do spożycia wg Światowej Organizacji Zdrowia wynosi ok. 6 g soli kuchennej (NaCl), natomiast my spożywamy przeciętnie 10–14 g soli, w tym ok. 5 g sodu. Ale nie jest temu absolutnie winna woda, lecz inne produkty spożywcze, takie jak wędliny, mięso, zupy i inne przetwory. Woda zawierająca w 1 dm³ 250 mg sodu mogłaby stanowić najwyżej ok. 5% naszego bilansu sodowego, i dlatego zupełnie niesłusznie kładzie się taki nacisk na picie wód niskosodowych. Trzy plasterki kiełbasy mają więcej sodu niż półtoralitrowa butelka wody mineralnej.

Mało zwraca się uwagę na zawarte w wodach mineralnych chlorki. Ich ilość jest znacznie zróżnicowana, od kilku do ponad 1,5 tys. mg w 1 dm³. Zazwyczaj w większych ilościach występują w wodach razem z sodem. Anion chlorkowy występuje w soku żołądkowym w postaci kwasu solnego, a jako chlorek sodu utrzymuje właściwe ciśnienie osmotyczne krwi i płynów ustrojowych. Podczas ciężkiej pracy fizycznej, w czasie uprawiania sportu i w dni upalne następuje intensywne wydzielanie z organizmu soli z potem, co może spowodować jej niedobór objawiający się osłabieniem, szybkim zmęczeniem, a nawet mdłościami. W takich sytuacjach picie wód chlorkowo-sodowych pozwala na uzupełnienie ubytków soli i wpływa wybitnie dodatnio na samopoczucie i wydolność organizmu. W razie dużego ubytku soli z organizmu spowodowanego bardzo intensywnym wysiłkiem, zalecane jest picie wody zawierającej w 1 dm³ nawet do 1000 mg sodu i 1500 mg chlorku. Prawda jest taka, że w czasie upałów i przy dużym

wysiłku nie powinno się pić zwykłej wody bez soli mineralnych. Zwykła woda rozcieńcza w organizmie elektrolity, które stymulują pracę serca, i w skrajnych przypadkach może ono odmówić posłuszeństwa. Przykładem mogą być nagłe zgony piłkarzy i biegaczy, których serce przestało nagle pracować.

Bardzo dodatnie działanie na ustrój wykazują naturalne wody siarczane. Wpływają one korzystnie na przemianę materii, zwiększają wydzielniczość wątroby i żółci. Działają korzystnie w stanach zapalnych dróg moczowych, chronicznych stanach nieżytowych jelit oraz w początkowych i średnich stanach cukrzycy. Wpływając na aktywność insuliny, obniżają zawartość cukru we krwi i moczu. Działanie fizjologiczne wód siarczanych obserwuje się wtedy, gdy zawartości siarczanów (SO_4) wynosi, co najmniej, 250 mg w 1 dm³, powyżej 600 mg w 1 dm³ mogą niekiedy powodować biegunki.

Można jeszcze doszukiwać się w wodach takich mikroskładników, jak jod, fluor i żelazo. Praktycznie nie ma już wody o znaczącej ilości fluoru (1,5–5,0 mg w 1 dm³), a znaczącą granicę określającą początek oddziaływania fizjologicznego jodu, wynoszącą 0,5 mg w 1 dm³, przekracza w nieznanym stopniu tylko kilka wód mineralnych. Ale szukać ich warto, bo brak jodu doprowadza do niedoczynności tarczycy i jest przyczyną wola. Niedobór jodu wpływa niekorzystnie na przebieg ciąży, jest przyczyną zaburzeń rozwoju płodu, ma ujemny wpływ na rozwój psychiczny dzieci i młodzieży. Powoduje też ociążałość umysłową i mniejszą wydajność w pracy. Na obszarach, gdzie poziom jodu w wodzie pitnej jest bliski zera, notuje się najwięcej schorzeń tarczycy. Cennym źródłem jodu mogłyby być wody mineralne, w których jego zawartość wynosiłaby od 0,5 do 10,0 mg w 1 dm³. Duże znaczenie dla organizmu może mieć zawarty w wodzie mineralnej dwuwartościowy jon żelaza. Jest on najbardziej przyswajalną postacią żelaza dla ustroju. Wody takie oddziałują dodatnio w niedokrwistości i wzmagają przemianę materii. Wody zawierające sole żelaza wykazują działanie fizjologiczne w przypadku stężenia co najmniej 1 mg żelaza na 1 dm³ wody, ale wód spełniających te kryteria jest tylko kilka.

Nie ma co szukać w wodach potasu, który istotnie jest bardzo potrzebny organizmowi, zwłaszcza do prawidłowego funkcjonowania serca. Przeciętnie jego zawartość w wodach mineralnych wynosi od kilku do kilkudziesięciu mg w 1 dm³. Przy dziennym zapotrzebowaniu organizmu na ten składnik mineralny, wynoszącym ok. 3000 mg, nie można zaspokoić zapotrzebowania organizmu na ten pierwiastek nawet w 5%. Poza tym w normalnej zrównoważonej diecie jest zazwyczaj wystarczająca podaż tego pierwiastka. Czasem trzeba go w stanach chorobowych uzupełniać lekami, ale na pewno nie wodą.

Niesłuszne jest twierdzenie, że należy pić przede wszystkim wodę niegazowaną. Po pierwsze woda zawierająca dwutlenek węgla nie szkodzi zdrowemu człowiekowi, a tylko w niektórych przypadkach należy jej unikać

z określonych powodów zdrowotnych. Przede wszystkim w nadkwasocie, zaburzeniach trawienia, chorobie gardła i strun głosowych. Natomiast woda gazowana, drażniąc kubki smakowe w jamie ustnej, powoduje uczucie orzeźwienia, co wpływa na lepsze samopoczucie i gaszenie pragnienia, w przeciwieństwie do wody niegazowanej, która jest po prostu mdła. Ponadto woda gazowana jest bardziej bezpieczna pod względem bakteriologicznym niż niegazowana. W wodzie niegazowanej łatwiej rozwija się flora bakteryjna niż w wodzie z dwutlenkiem węgla, który ma działanie bakteriostatyczne.

W ostatnich kilku latach bardzo popularne stały się butelkowane naturalne wody źródlane. I bardzo dobrze, bo są one alternatywą dla, często nie najlepszej jakości, wody wodociągowej, zwłaszcza w dużych miastach, gdzie czerpie się ją z ujęć powierzchniowych i jest chlorowana. Pochodzą ze złóż podziemnych izolowanych od czynników zewnętrznych, są więc bakteriologicznie czyste, nie zawierają szkodliwych składników, ale ilość składników mineralnych nie ma znaczenia dla organizmu człowieka. Wymagania chemiczne dla butelkowanych wód źródłanych, o czym się powszechnie nie wie, są obecnie takie same jak dla wody płynącej z kranu.

Woda źródłana nie mając odpowiedniej ilości składników mineralnych nie powinna udawać wody mineralnej. Bardzo szkodliwą dla konsumenta praktyką, utrwaloną już niestety, jest podawanie na etykietach wód źródłanych wykazu składników mineralnych. Nie podaje się, jak kiedyś, że jest to woda mineralna, ale sugeruje konsumentowi, że taka jest, bo przecież minerały zawiera. Że jest ich niewiele, to już inna sprawa. Wody źródlane nadają się doskonale do przyrządzania napojów i gotowania potraw, ale do picia lepsze są wody mineralne i mineralizowane.

Wody mineralizowane, wzbogacone w najbardziej potrzebne organizmowi składniki mineralne, przede wszystkim magnez i wapń, są również bardzo cennym elementem profilaktyki zdrowotnej. Wody te mogą być bardzo ważnym uzupełnieniem diety, zwłaszcza w rejonach, gdzie nie występują naturalne wody mineralne. Oficjalnie nazywa się je wodami stołowymi. Takie wody to wody twarde, i są bardzo korzystne dla serca. Osoby, które piją na co dzień twardą wodę, czyli zawierającą dużo magnezu i wapnia, chronią swoje serce przed zawałem. Niedawno w Finlandii wykazano, że u osób po zawałach serca pijących twardą wodę rzadziej występowały nawroty choroby.

W Polsce wytwarza się kilkaset wód butelkowanych, z tego tylko ok. 30 prawdziwych wód mineralnych oraz kilka wzbogaconych w składniki mineralne wód mineralizowanych, które systematycznie spożywane mogą spełniać funkcje profilaktyczno-zdrowotne. Na potrzeby własnego organizmu trzeba je dobierać wg funkcji, jakie spełniają poszczególne składniki mineralne. Znając potrzeby własnego organizmu, można dobrać sobie taką wodę, która pomoże uzupełnić braki składników mineralnych. Gdy nie jesteśmy pewni, którą wybrać, najlepiej pić różnego rodzaju wody, obserwując ich działanie na nasz organizm.

Nie należy sugerować się tzw. klasyfikacją wg ogólnej mineralizacji wody. Zgodnie z przepisami, wodę klasyfikuje się jako: niskozmineralizowaną, średnizmineralizowaną i wysokozmineralizowaną, a ostatnio do przepisów wprowadzono nawet wodę mineralną bardzo niskozmineralizowaną, o zawartości poniżej 50 mg składników mineralnych w 1 dm³ wody, czyli wodę mineralną bez minerałów.

Składniki mineralne są równie ważne dla organizmu człowieka jak witaminy. Ale na produktach z witaminami nie podaje się ogólnej ich zawartości. Inne przecież działanie ma witamina A, inne D, inne E, i zupełnie inne ilości są organizmowi potrzebne. Podaje się te witaminy, które mają określoną wartość odżywczą. I tak powinno być w przypadku składników mineralnych, bo taka urzędowa klasyfikacja wód mineralnych nie charakteryzuje oddziaływania określonej wody na organizm człowieka. Inne ma bowiem znaczenie zawartość w 1 dm³ 50 mg magnezu, a inne 1000 mg wodorowęglanów, chociaż wielkości te mogą zaważyć o zakwalifikowaniu pierwszej wody do wody niskozmineralizowanej, a w drugim przypadku do wody wysokozmineralizowanej. Taka kwalifikacja jest dla konsumenta podstawą do błędnej oceny danej wody, jedynym bowiem słusznym kryterium klasyfikacji wody mineralnej powinno być ustalone już, i stosowane w praktyce, kryterium uwzględniające te składniki mineralne, które mają właściwości odżywcze lub dietetyczne.

Kompletnym nieporozumieniem jest kwalifikacja naturalnych wód źródlanych wg sumy składników mineralnych. Wody źródlane o niedostatecznej ilości składników nie powinny być kwalifikowane w ten sposób, bo z punktu widzenia funkcjonalnego nie liczą się dla organizmu. Dlatego kupując dla siebie i swojej rodziny wodę mineralną, trzeba kierować się przede wszystkim zawartością poszczególnych składników mineralnych w wodzie i dobierać ją do indywidualnych potrzeb.

Polecam stronę: www.wodadlazdrowia.pl. Może być ona przewodnikiem dla tych, którzy chcą wiedzieć więcej o wodzie, która powinna służyć zdrowiu.

Konferencja Naukowa „Woda dla zdrowia” – Kraków 12–13 maja, 2006 r.

PIŚMIENNICTWO

- ALEKSANDROWICZ J., SKOTNICKI A. 1989. *Wpływ magnezu na układ immunologiczny. Ekologizm w ochronie zdrowia*. Ossolineum.
- CHRZAŚTOWSKI J., CHRZAŚCZ K., WIĘCŁAWIK S. 1991. *Uzupełnienie niedoboru magnezu poprzez wody mineralne Polski Południowej*. Biul. Magnezol. 2, Kraków.
- DURLACH J. 1991. *Magnez w praktyce klinicznej*. PZWL, Warszawa.
- GUMIŃSKA M. 1989. *Wapń i jego rola w metabolizmie człowieka. Ekologizm w ochronie zdrowia*, Ossolineum.

- HAMEDD A. VOHORA S. 1989. *Rola pierwiastków w petagenezie i leczeniu niektórych chorób. Ekologizm w ochronie zdrowia*. Ossolineum.
- IDM – *Natürliches Mineralwasser Informationszentrale Deutsches Mineralwasser*. Munchen 1993.
- LATOUR T. 1994. *Naturalne wody mineralne w świetle dotychczasowych i proponowanych norm polskich*. ZTU PZH, Poznań.
- PONIKOWSKA J. 1996. *Lecznictwo uzdrowiskowe*. Oficyna Wyd. Branta, Bydgoszcz.
- PONIKOWSKA J, WALCZAK-SIEDLECKA J., LATOUR T., ŁAUKAJTYS T. 1996. *Medycyna uzdrowiskowa w zarysie*. WATEXT S, Warszawa.
- SKOTNICKI A. 1989. *Rola niedoboru magnezu w powstawaniu miażdżycy i jej powikłań*. Biul. Magnezol., 1, PTMag, Kraków.
- WOJTASZEK T. 2003. *Woda mineralna jako czynnik ekologicznej profilaktyki zdrowotnej*. Probl. Hig., 79, Warszawa.
- WOJTASZEK T. 2004. *Prawda i mity o wodach mineralnych i innych wodach butelkowanych*. Źródło, 3/2004, Izba Gospodarcza „Przemysł Rozlewniczy”, Warszawa.
- ZDRÓJKOWSKA B., RUTKOWSKA U., SZPONAR L. 1996. *Magnez w profilaktyce zdrowotnej*. Żyw. Czł. Metab.
- ZIEMLAŃSKI S. 1992. *Rola równowagi wodno-mineralnej w utrzymaniu optymalnej wydolności psychofizycznej człowieka*. Inst. Żyw. i Żyw., Warszawa.

Konferencja Naukowa
WODA DLA ZDROWIA
Kraków 12–13 maja 2006 r.

Organizatorzy

Polskie Towarzystwo Magnezologiczne im. prof. J. Aleksandrowicza,
ZG w Warszawie

Wydział Ochrony Zdrowia Collegium Medicum UJ w Krakowie

Wydział Technologii Żywności AR w Krakowie

Katedra Towaroznawstwa Żywności AE w Krakowie

Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód AGH w Krakowie

Krajowa Izba Gospodarcza „Przemysł Spożywczy”

Agencja Promocyjna AMBAR w Krakowie

Komitety Naukowy Konferencji

Prof. dr hab. Zofia Cichoń

Kier. Katedry Towaroznawstwa Żywności AE w Krakowie

Prof. dr hab. Alfreda Graczyk

Instytut Elektroniki Kwantowej WAT w Warszawie

Prof. dr hab. med. Jolanta Jaworek

Dziekan Wydział Ochrony Zdrowia Collegium UJ w Krakowie

Dr hab. Magdalena Maj-Żurawska

Zarządu Głównego PTMag, Wydział Chemii UW

Przew. Prof. dr hab. inż. Paweł Pisulewski

Dziekan Wydziału Technologii Żywności AR w Krakowie

Prof. dr hab. Aleksander Skotnicki

Kier. Kliniki Hematologii Collegium Medicum UJ w Krakowie

Prof. dr hab. inż. Jadwiga Szczepańska

Kier. Zakładu Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód AGH w Krakowie

Prof. dr hab. med. Lech Walasek

Kier. Katedry i Zakładu Promocji Zdrowia, UMK, Collegium Medicum
w Bydgoszczy

Prof. dr hab. Zofia Zachwieja

Kier. Zakładu Bromatologii Collegium Medicum UJ w Krakowie, członek
Komitetu „Człowiek i Środowisko” i Komitetu Żywności Człowieka PAN

Przewodniczący Konferencji

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Tuszyński

Wydział Technologii Żywności AR w Krakowie

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego

mgr Tadeusz Wojtaszek

Polskie Towarzystwo Magnezologiczne im. prof. J. Aleksandrowicza, Oddział w Krakowie

Agencja Promocyjna AMBAR Kraków

Patronat medialny

Czasopismo branżowe **Agro-Przemysł**

Miesięcznik **Bezpieczeństwo i Higiena Żywności**

W dniach 12–13 maja 2006 r. w Centrum Kongresowym AR w Krakowie odbyła się konferencja naukowa pod hasłem „Woda dla zdrowia”, na której omawiano problemy związane z jej rolą w prawidłowym rozwoju organizmu człowieka i wpływem na zdrowie.

Organizatorem Konferencji było Polskie Towarzystwo Magnezologiczne im. prof. Juliana Aleksandrowicza wraz z Wydziałem Ochrony Zdrowia Collegium Medicum UJ w Krakowie, Wydziałem Żywienia Człowieka ARw Krakowie, Katedrą Towaroznawstwa Żywności AE w Krakowie i Zakładem Hydrogeologii i Ochrony Wód AGF w Krakowie, przy współudziale Krajowej Izby Gospodarczej „Przemysł Spożywczy” i Agencji Promocyjnej AMBAR z Krakowa.

Celem konferencji było uzyskanie materiałów i opinii o znaczeniu wody (podstawowym środku spożywczym) w dostarczaniu organizmowi niezbędnych do jego funkcjonowania makro- i mikroelementów, których brakuje w przeciętnej diecie. Warunek ten mogą spełniać wody zawierające w odpowiedniej ilości składniki mineralne i niezawierające w nadmiernych ilościach składników niepożądanych oraz zachowujące swą pierwotną czystość bakteriologiczną.

W konferencji udział wzięli naukowcy z wielu ośrodków naukowych z Polski i zagranicy oraz osoby zainteresowane omawianą problematyką. Wygłoszono 8 referatów i przedstawiono 44 prace naukowe na sesji posterowej.

Konferencję otworzyła dr Magdalena Maj-Żurawska, przewodnicząca ZG PTMag, a prowadził prof. dr inż. Tadeusz Tuszyński z Wydziału Technologii Żywności AR w Krakowie.

Znaczenie wód mineralnych w profilaktyce zdrowotnej przedstawił mgr Tadeusz Wojtaszek, a o roli biopierwiastków w organizmie człowieka mówiła prof. dr hab. Alfreda Graczyk z WAT w Warszawie, zajmująca się tą problematyką od wielu lat. O zawartości magnezu i wapnia w wodach wodociągowych oraz innych wodach do picia i ich wpływie na zdrowie człowieka referowała prof. dr hab. Zofia Zachwieja, kier. Zakładu Bromatologii

Collegium Medicum UJ w Krakowie, natomiast preferencje konsumentów związane ze spożywaniem wód butelkowanych przedstawiła prof. dr hab. inż. Maria Krełowska-Kułas z Katedry Towaroznawstwa Żywności AE w Krakowie.

Doświadczenia w profilaktyce zdrowotnej z użyciem twardej wody przedstawił prof. dr hab. Andrzej Lewenstam z Wydziału Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Abo z Finlandii, który jest również pracownikiem naukowym Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie.

O wykorzystaniu szczaw karpackich w profilaktyce zdrowotnej mówiła dr inż. Lucyna Rajchel z Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie, a o wpływie magnezu na zdrowie kobiet w ciąży i noworodków – dr n. med. Ewa Gulczyńska z Instytutu Centrum Zdrowia Matki Polki w Łodzi.

Na temat norm i zaleceń żywieniowych dotyczących wody wypowiedziała się dr hab. Małgorzata Schlegel-Zawadzka, reprezentująca Wydział Ochrony Zdrowia Collegium Medicum UJ w Krakowie.

W czasie obrad wystąpił także prezes Krajowej Izby Gospodarczej „Przemysł Spożywczy” Tadeusza Pokrywka. W czasie Konferencji była czynna wystawa wód mineralnych, na której zaprezentowano najlepsze polskie wody.

Druga część obrad odbyła się na Politechnice Krakowskiej,

Tadeusz Wojtaszek

Regulamin ogłaszania prac w „Journal of Elementology”

1. Journal of Elementology (kwartalnik) zamieszcza na swych łamach prace oryginalne, doświadczalne, kliniczne i przeglądowe z zakresu przemian biopierwiastków i dziedzin pokrewnych.
2. W JE mogą być zamieszczone artykuły sponsorowane, przygotowane zgodnie z wymaganiami stawianymi pracom naukowym.
3. W JE zamieszczamy materiały reklamowe.
4. Materiały do wydawnictwa należy przesłać w 2 egzemplarzach. Objętość pracy oryginalnej nie powinna przekraczać 10 stron znormalizowanego maszynopisu (18 000 znaków) a przeglądowej 15 stron (27 000 znaków).
5. Układ pracy: **imię i nazwisko autora (-ów), TYTUŁ PRACY, nazwa jednostki, z której pochodzi praca, WSTĘP, MATERIAŁ I METODY, WYNIKI I ICH OMÓWIENIE, WNIOSKI, PIŚMIENNICTWO**, streszczenie w języku polskim i angielskim – minimum 250 słów. Streszczenie powinno zawierać: wstęp (krótko), cel badań, omówienie wyników, wnioski. Przed streszczeniem w języku polskim: **imię i nazwisko Autora (-ów), TYTUŁ PRACY**, Słowa kluczowe (max 10 słów), Abstrakt, **TYTUŁ ANGIELSKI**, Key words, Abstract. U dołu pierwszej strony należy podać tytuł naukowy lub zawodowy, imię i nazwisko autora oraz dokładny adres przeznaczony do korespondencji w języku polskim i angielskim.
6. Praca powinna być przygotowana wg zasad pisowni polskiej. Jednostki miar należy podawać wg układu SI np.: mmol(+) kg^{-1} ; $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$; $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (obowiązują formy pierwiastkowe).
7. W przypadku stosowania skrótu po raz pierwszy, należy podać go w nawiasie po pełnej nazwie.
8. Tabele i rysunki należy załączyć w oddzielnych plikach. U góry, po prawej stronie tabeli, należy napisać Tabela i numer cyfrą arabską, również w języku angielskim, następnie tytuł tabeli w języku polskim i angielskim wyrównany do środka akapitu. Ewentualne objaśnienia pod tabelą oraz opisy tabel winny być podane w języku polskim i angielskim. Wartości liczbowe powinny być podane jako zapis złożony z 5 znaków pisarskich (np. 346,5; 46,53; 6,534; 0,653).
9. U dołu rysunku, po lewej stronie, należy napisać Rys. i numer cyfrą arabską oraz umieścić podpisy i ewentualne objaśnienia w języku polskim i angielskim.
10. Piśmiennictwo należy uszeregować alfabetycznie, bez numerowania, w układzie: Nazwisko Inicjał Imienia (kapitałiki) rok wydania. Tytuł pracy (kursywa). Obowiązujący skrót czasopisma, tom (zeszyt): strony od-do. np. KOWALSKA A., KOWALSKI J. 2002. *Zwartość magnezu w ziemniakach*. Przem. Spoż., 7(3): 23-27.
11. W JE można także cytować prace zamieszczone w czasopismach elektronicznych, wg schematu: Nazwisko Inicjał Imienia (kapitałiki), rok wydania. Tytuł pracy (kursywa). Obowiązujący skrót czasopisma internetowego oraz pełny adres strony internetowej. np. ANTONKIEWICZ J., JASIEWICZ C. 2002. *The use of plants accumulating heavy metals for detoxication of chemically polluted soils*. Electr. J. Pol. Agric. Univ., 5(1): 1-13. hyperlink „http://www” <http://www.ejpau.media.pl/series/volume5/issue1/environment/art-01.html>
12. Cytując piśmiennictwo w tekście, podajemy w nawiasie nazwisko autora i rok wydania pracy (KOWALSKI 1992). W przypadku cytowania dwóch autorów, piszemy ich nazwiska rozdzielone przecinkiem i rok (KOWALSKI, KOWALSKA 1993). Jeżeli występuje większa liczba nazwisk, podajemy pierwszego autora z dodatkiem i in., np.: (KOWALSKI i in. 1994). Cytując jednocześnie kilka pozycji, należy je uszeregować od najstarszej do najnowszej, np.: (NOWAK 1978, NOWAK i in. 1990, NOWAK, KOWALSKA 2001).
13. Do artykułu należy dołączyć pismo przewodnie kierownika Zakładu z jego zgodą na druk oraz oświadczenie Autora (-ów), że praca nie została i nie zostanie opublikowana w innym czasopiśmie bez zgody Redakcji JE.
14. Dwie kopie wydruku komputerowego pracy (Times New Roman 12 pkt, z odstępem akapitu 1,5, bez dyskiety) należy przesłać na adres Sekretarzy Redakcji:

Dr Katarzyna Glińska-Lewczuk
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
pl. Łódzki 2, 10-759 Olsztyn
kaga@uwm.edu.pl

Dr Jadwiga Wierzbowska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
ul. Michała Oczapowskiego 8, 10-719 Olsztyn
jawierz@uwm.edu.pl

15. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek i skrótów. Wszelkie zasadnicze zmiany tekstu będą uzgadniane z Autorami.
16. Po recenzji Autor zobowiązany jest przesłać w 2 egzemplarzach poprawiony artykuł wraz z dyskietką, przygotowany w dowolnym edytorze tekstu pracującym w środowisku Windows.

Redakcja Journal of Elementology uprzejmie informuje, iż w 2006 r. wprowadza opłatę za druk prac.

Koszt wydrukowania maszynopisu (wraz z rysunkami, fotografiami i tabelami) o objętości nie przekraczającej 6 stron formatu A4, sporządzonego wg następujących zasad:

- czcionka: Times New Roman, 12 pkt, odstęp 1,5;
- 34 wiersze na 1 stronie;
- ok. 2400 znaków (bez spacji) na 1 stronie;
- rysunki i fotografie czarno-białe

wynosi 250 PLN + VAT.

Koszt druku każdej dodatkowej strony (wraz z rysunkami, fotografiami i tabelami) wynosi 35 PLN + VAT

Koszt druku 1 rysunku lub fotografii w kolorze wynosi 150 PLN + VAT

Uwaga:

- 1) prace nadesłane w 2005 r będą opublikowane bezpłatnie,
- 2) z opłaty za druk pracy zostaną zwolnieni lekarze niezatrudnieni w instytutach naukowych, wyższych uczelniach i innych placówkach badawczych.

Komitety Redakcyjny

Guidelines for Authors „Journal of Elementology”

1. Journal of Elementology (a quarterly) publishes original scientific or clinical research as well as reviews concerning bioelements and related issues.
2. Journal of Elementology can publish sponsored articles, compliant with the criteria binding scientific papers.
3. Journal of Elementology publishes advertisements.
4. Each article should be submitted in duplicate. An original paper should not exceed 10 standard pages (18 000 signs). A review paper should not exceed 15 pages (27 000 signs).
5. The paper should be laid out as follows: **name and surname of the author(s), TITLE OF THE ARTICLE, the name of the scientific entity, from which the paper originates, INTRODUCTION, MATERIAL AND METHODS, RESULTS AND DISCUSSION, CONCLUSIONS, REFERENCES**, abstract in the English and Polish languages, min. 250 words. Summary should contain: introduction (shortly), aim, results and conclusions. Prior to the abstract in the English language the following should be given: **name and surname of the author(s), TITLE**, Key words (max 10 words), Abstract, **TITLE**, Key words and Abstract in Polish. At the bottom of page one the following should be given: scientific or professional title of the author, name and surname of the author, detailed address for correspondence in the English and Polish languages.
6. The paper should be prepared according to the linguistic norms of the Polish and English language. Units of measurements should be given in the SI units, for example mmol(+) kg⁻¹; kg ha⁻¹; mol dm⁻³; g kg⁻¹; mg kg⁻¹ (elemental forms should be used).
7. In the event of using an abbreviation, it should first be given in brackets after the full name.
8. Tables and figures should be attached as separate files. At the top, to the right of a table the following should be written: Table and table number in Arabic figures (in English and Polish), in the next lines the title of the table in English and Polish adjusted to the centre of the paragraph. Any possible explanation of the designations placed under the table as well as a description of the table should be given in English and Polish. Numerical values should consist of five signs (e.g. 346.5, 46.53, 6.534, 0.653).
9. Under a figure, on the left-hand side, the following should be written: Fig. and number in Arabic figures, description and possible explanation in Polish and English.
10. References should be ordered alphabetically but not numbered. They should be formatted as follows: Surname First Name Initial (capital letter), year of publication, Title of the paper (italics). The official abbreviated title of the journal, volume (issue): pages from - to. e.g. KOWALSKA A., KOWALSKI J. 2002. *Zawartość magnezu w ziemiachach. Przem. Spoż.*, 7(3): 23-27.
11. It is allowed to cite papers published in electronic journals formatted as follows: Surname First Name Initial (capital letters), year of publication. Title of the paper (italics). The official abbreviated title of the electronic journal and full address of the website. e.g. ANTONKIEWICZ J., JASIEWICZ C. 2002. *The use of plants accumulating heavy metals for detoxication of chemically polluted soils*. Electr. J. Pol. Agric. Univ., 5(1): 1-13. hyperlink „<http://www.ejpau.pl/series/volume5/issue1/environment/art-01.html>”
12. In the text of the paper a reference should be quoted as follows: the author's name and year of publication in brackets, e.g. (KOWALSKI 1992). When citing two authors, their surnames should be separated with a comma, e.g. (KOWALSKI, KOWALSKA 1993). If there are more than two authors, the first author's name should be given followed by et al., e.g. (KOWALSKI et al. 1994). When citing several papers, these should be ordered chronologically from the oldest to the most recent one, e.g. (NOWAK 1978, NOWAK et al. 1990, NOWAK, KOWALSKA 2001).

13. A paper submitted for publication should be accompanied by a cover letter from the head of the respective institute who agrees for the publication of the paper and a statement by the author(s) confirming that the paper has not been and will not be published elsewhere without consent of the Editors of the *Journal of Elementology*.
14. Two computer printed copies of the manuscript (Times New Roman 12 fonts, 1.5-spaced, without a diskette) should be submitted to the Editor's Secretary:

Dr Katarzyna Glińska-Lewczuk
University of Warmia and Mazury in Olsztyn
Pl. Łódzki 2, 10-759 Olsztyn, Poland
kaga@uwm.edu.pl

Dr Jadwiga Wierzbowska
University of Warmia and Mazury in Olsztyn
ul. Michała Oczapowskiego 8, 10-719 Olsztyn
jawierz@uwm.edu.pl

15. The Editors reserve the right to correct and shorten the paper. Any major changes in the text will be discussed with the Author(s).
16. After the paper has been reviewed and accepted for publication, the Author is obliged to sent the corrected version of the article together with the diskette. The electronic version can be prepared in any word editor which is compatible with Windows software.

**Recenzenci artykułów zamieszczonych w Journal of Elementology,
vol. 11 no 3 z 2006 roku**

Profesorowie: STANISŁAW BOŁOCZKO, MARIA BRZEZIŃSKA, TERESA BOWSZYS, ALFREDA GRACZYK,
JAN GRABOWSKI, BOGDAN LEWCZUK, JÓZEF KOC, WACŁAW MOZOLEWSKI, STANISŁAW NIEWOLAK,
LECH WALASEK, ARKADIUSZ ZASADOWSKI

