

**Agnieszka Gawłowska-Kamocka**

## **SELEN W ARTYKUŁACH SPOŻYWCZYCH** **Cześć 1. Napoje**

**Wyższa Szkoła Zawodowa w Łodzi**

### **WSTĘP**

Istotna fizjologiczna rola selenu w żywieniu człowieka oraz jego potencjalna toksyczność powodują, że w wielu krajach prowadzone są badania mające na celu określenie form tego pierwiastka w spożywanej żywności oraz ewentualnych jego niedoborów lub nadmiarów w dietach mogących stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt.

Mimo wzrostu zainteresowania selenem jako ważnym biopierwiastkiem, w dalszym ciągu zbyt mało jest danych doświadczalnych dotyczących zarówno występowania, jak i jego znaczenia dla organizmu. Brak jest informacji na temat form występowania i stopni utlenienia selenu w wodach naturalnych. Niewystarczające są także dane doświadczalne dotyczące zarówno sumarycznej zawartości tego pierwiastka w różnych rodzajach żywności i w całodobowych dietach ludności w Polsce, jak i interakcji selenu z innymi składnikami pożywienia.

Stosunkowo mało prac poświęcono opracowaniu optymalnych warunków oznaczania selenu oraz odpowiednich procedur postępowania. W dotychczas opublikowanych pracach nie położono nacisku także na badania wpływu towarzyszących składników na wyniki oznaczania selenu. W wielu opublikowanych pracach nie dokonano pełnej analizy błędów popełnionych podczas oznaczania tego mikroelementu.

W ramach tej pracy podjęto szerokie badania doświadczalne zmierzające do określenia zawartości selenu w różnych rodzajach napojów.

## MATERIAŁ I METODY

### Wybór i charakterystyka badanych próbek

Badaniami doświadczalnymi objęto próbki wód mineralnych, barwionych napojów i soków owocowych. Wszystkie badane próbki zakupiono w punktach handlu detalicznego na terenie kraju, a w szczególności na terenie miasta i regionu Łodzi. Spośród badanych w niniejszej pracy próbek napojów, większość stanowiły barwione napoje: żółte, czerwone i pomarańczowe. Pozostałe próbki były bezbarwne.

Obiektem szczegółowych badań były 23 próbki wód gazowanych i niegazowanych, takich, jak Muszynianka, Galicjanka, Evita, Mazowszanka, Multi Vita, Kryniczanka, Krynica Zdrój, Sparking Water, Woda Sodowa Fructom, Nałęczowianka, Jurajska, Perła Krynicy, Cristal, Wielka Pieniawa, Krakowianka, Ostromecko, Ostromecko citron, Evian, Oda, Słowianka, Staropolanka, Piwniczanka i Zdroje Grodziska. Wśród badanych próbek były także soki owocowe i warzywne, takie jak: Kubuś, Smakuś, Tarczyn, Dr Witt, Hortex, Fortuna, Dick Black, Prof. Zdrówko, Vita, Expol, Sonda, Garden, Fresko-MisSut, Bahama-Tuatta, Juice Alvalle, Skipper-Tirol-Milch i Juice Bowl-Loza.

Badaniami objęto również próbki barwionych napojów, takich jak: Coca-Cola, Pepsi Cola, Mr. Jim's, Hellena, Hoop Top, Tęcza, Alfa Vita, Frugo, Och, Tarczyn, Tymbark, Szał, Soker, OwoMoc, 7up i Cappy.

### Fizykochemiczne metody badań

W badaniach doświadczalnych śladowe ilości selenu w roztworach mineralizatów badanych próbek oznaczano niezależnymi metodami instrumentalnymi, takimi jak:

- absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) z zastosowaniem spektrofotometru firmy australijskiej GBC Avanta Ver 1.3.1;
- elektronowa spektrofotometria absorpcyjna (UV/VIS) z użyciem spektrofotometru UV/VIS HP – 8453 firmy Hewlett Packard (Niemcy);
- spektrofluorymetria (SF) za pomocą Fluorescence Spectrophoto, typu F-2000, produkcji Hitachi (Japonia).

Badane próbki napojów uprzednio mineralizowano z użyciem aparatu mikrofalowego Maxidigest MX 350, Prolabo (Francja). Odczytów absorbancji (A) badanych roztworów dokonywano przy długości fali świetlnej  $\lambda = 196$  nm (AAS) lub  $\lambda = 420$  nm (UV/VIS), lub  $\lambda = 327/371$  nm (SF). Jako odczynnik reagującego użyto 3,3' – diaminobenzydynę (DAB). Do ekstrakcji utworzonego barwnego (żółtego) piazoselenolu wykorzystano, z pomyślnym rezultatem, toluen. Zasadę oznaczania selenu przedstawiono w publikacji MASŁOWSKIEJ, GAWŁOSKIEJ (1999). Charakterystykę metod oznaczania selenu w środkach spożywczych opisano w publikacji GAWŁOSKIEJ, MASŁOWSKIEJ (1998).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W wyniku wykonanych badań doświadczalnych wykazano, że najwięcej selenu zawierają:

- 6 spośród 32 badanych próbek naturalnych wód mineralnych, zarówno gazowanych, jak i niegazowanych, takich jak: Muszynianka (2,25 i 2,41  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), Nałęczowianka (2,34 i 2,47  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) oraz Oda (3,11 i 3,14  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ );
- 5 spośród 24 badanych barwionych napojów, takich jak: Mr. Jim's orange (4,02  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), Coca-Cola (3,31  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), Hellenia (3,35  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – winogrono, 3,25  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – gruszka oraz 2,26  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – tonik);
- 7 spośród 29 badanych naturalnych soków warzywno-owocowych, takich jak: Dr Witt (3,51  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  2 marchwiowy, 3,50  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – grejpfrutowy), Hortex (3,09  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – marchwiowy, 3,51  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – wieloowocowy i 3,94  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – wieloowocowy z witaminami) oraz Kubuś (3,26  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – marchwiowy i 3,02  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  – marchwiowo-brzoskwińowo-jabłkowy).

Na podstawie danych doświadczalnych wykazano, że najmniej selenu zawierały następujące próbki wód: woda mineralna Evita (niegazowana 0,64  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  i gazowana 0,48  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), napój Tęcza, oranżada (2,56  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), soki owocowe Dick Black (2,46  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Stwierdzono bardzo niską zawartość selenu w sokach z Turcji, Finlandii, Hiszpanii, Australii i Włoch, co wiąże się z bardzo niską zawartością tego pierwiastka w napojach i produktach żywnościowych w niektórych krajach Europy, takich jak: Finlandia, Australia i Szwecja. Wykonane w niniejszej części pracy badania doświadczalne pozwalają wyciągnąć ogólny wniosek, że w badanych naturalnych wodach mineralnych, napojach barwionych i naturalnych sokach owocowych zawartość selenu była niska. Pomimo wielu zaleceń specjalistów (*Seminarium* 1998) na etykietach gotowych napojów wciąż brak jest deklarowanej przez producentów zawartości selenu. Jedyny wyjątek stanowi woda mineralna Muszynianka, w przypadku której producent, tj. Spółdzielnia Pracy Postęp w Krynicy, deklaruje zawartość 0,002 mg Se  $\cdot$  l<sup>-1</sup> (2,00  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). W badaniach doświadczalnych wykonanych w niniejszej pracy, z użyciem nowoczesnych aparatów, wykazano, że woda mineralna Muszynianka zawiera selen w ilości 2,25  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (woda niegazowana) oraz 2,15  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (woda gazowana). Porównując ww. wartości z podanymi przez producenta, stwierdza się, że są one wyższe o 0,25  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (11,1%) w wodzie niegazowanej oraz o 0,15  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (6,9%) w wodzie gazowanej.

W Polsce dotychczas nie prowadzono systematycznych badań nad zawartością selenu w napojach, w tym także w wodach mineralnych i sokach owocowych. W latach 60. SIKOROWSKA (1965) wykonała badania nad zawartością selenu w wodach wodociągowych Polski. Autorka w 64 badanych wodach nie wykryła obecności selenu, co mogło być związane ze stosowaniem wówczas mało czułych metod oraz mało doskonałej aparatury. Określona przez Sikorowską maksymalna zawartość selenu w wodach wodociągowych wynosiła 4  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . W pozostałych badanych wodach zawartość selenu była niska i bardzo zróżnicowana. Porównując wyni-

ki badań doświadczalnych uzyskanych w ramach niniejszej pracy z publikowanymi wcześniej, np. przez Sikorowską, można zauważyć, że w ostatnich latach nastąpił wyraźny spadek zawartości selenu w wodach. W ramach obszernych badań doświadczalnych wykonanych w Zespole Chemii Bionieorganicznej i Analitycznej Instytutu Podstaw Chemii Żywności PŁ (MASŁOWSKA, DUDA 1985, MASŁOWSKA 1993) z wykorzystaniem różnych metod, w tym również metody polarograficznej, określono zawartość selenu w wodach wodociągowych ( $2,4 \text{ ng Se} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) i w napojach, np. oranżadzie ( $2,5 \text{ ng Se} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Oznaczona w pracy zawartość selenu w oranżadzie wynosi natomiast  $3,92 \text{ } \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ . W 1994 r. ARRUDA i in. (1994) oznaczyli zawartość selenu w sokach owocowych wyprodukowanych we Włoszech i uzyskali następujące wyniki: sok ananasowy  $14,6 \text{ } \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ ; naturalny sok pomarańczowy  $30,6 \text{ } \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ ; sok jabłkowy  $57,0 \text{ } \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ ; sok pomidorowy  $157,9 \text{ } \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$  i sok brzoskwiniowo-jabłkowy  $47,4 \text{ } \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ . Porównując uzyskane wyniki otrzymane w niniejszej rozprawie z podanymi przez ARRUDĘ i in., stwierdza się, że są one ok. 10-krotnie niższe, co jest spowodowane niską zawartością selenu w glebach, wodach, a co się z tym wiąże – w produktach spożywczych wyprodukowanych w Polsce.

W badanych produktach nie stwierdzono zwiększonej ilości selenu. Doświadczalnie wykazano, że zawartość selenu w naturalnych wodach mineralnych jest niska – średnio tylko  $2,57 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , a w napojach barwionych jest nieco wyższa i wynosi średnio  $3,17 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Najwyższa jest w sokach owocowych i wynosi  $3,50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Oznaczona zawartość selenu w badanych próbkach napojów maleje w szeregu: soki owocowe > napoje barwione > naturalne wody mineralne.

Wykonane badania doświadczalne wykazały, że w wodach mineralnych dostępnych na rynku krajowym zawartość selenu jest bardzo niska ( $0,74\text{--}3,92 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Niska zawartość selenu w napojach najczęściej wynika z tego, że wyroby te wyprodukowano z użyciem wody pochodzącej z terenów ubogich w selen.

Porównując uzyskane wyniki dotyczące zawartości selenu w wodach pitnych z normami dotyczącymi tych wód, np. z normami WHO/FAO/IAEA ( $0,010 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) i Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej ( $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) (PN.CO4 624/01–1976, Rozporządzenie MZiOS z dn. 3.05.1990 r., Rozporządzenie MZiOS z dn. 8.07.1997 r., Rozporządzenie MZiOS z dn. 27.12.2000 r., Rozporządzenie MZiOS z dn. 29.04.2004 r.), stwierdza się, że w badanych w tej pracy wodach nie zostały przekroczone dopuszczalne ilości tego pierwiastka i że są one niższe o ok. 26% od określonych dopuszczalnych norm. Niska zawartość selenu może powodować występowanie chorób związanych z niedoborem tego pierwiastka. Brak selenu lub jego niedostateczny poziom w organizmie człowieka prowadzi do zaburzeń procesu tworzenia paznokci, kardiomiopatii, zawału mięśnia sercowego, dystrofii i zwłóknienia trzustki oraz osłabienia odporności (UMIŃSKA 1990, WOŹNIAK 1997, BADORA 2000, ZAGRODZKI 2000). Przewlekłe narażenie na selen wywołuje z kolei niedokrwistość, zaburzenia żołądkowo-jelitowe (biegunka, nudności, wymioty), zanik narządów mięsnych, zeszywnienie kończyn, artretyzm, wypadanie włosów, nerwowość, swędzenie skóry, metaliczny smak w ustach, ostrą

próchnicę zębów, ślinotok, ślepotę, osłabienie, zmęczenie, czosnkowy zapach potu i oddechu oraz inne (DANCH 1991, PYRZYŃSKA 2000, ZAGRODZKI 2000, ŁONIEWSKI 2001, MICKE 2005).

Oceniając efektywność i parametry wykorzystanych w badaniach doświadczalnych metod fizykochemicznych, takich jak: spektrofotometria (UV/VIS), spektrofluorymetria (SF) i metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), należy je uznać za odpowiednio dobrane i dające wiarygodne wyniki. Metoda AAS pozwoliła określić zawartość selenu w napojach barwionych ( $3,49 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) i w wodach mineralnych (niegazowanych  $2,00 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  i gazowanych  $2,45 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Badając wody mineralne, najwyższą zawartość selenu oznaczono w wodzie mineralnej Muszynianka. Określono ją trzema niezależnymi metodami: metodą UV/VIS (średnio  $2,40 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), metodą SF (średnio  $2,30 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) i metodą AAS (średnio  $2,10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy oraz danych dotyczących zawartości selenu w krajach zasobnych i ubogich w selen można przyjąć, że Polska należy do krajów o średnim poziomie selenu.

## WNIOSKI

Na podstawie danych doświadczalnych wykazano, że zawartość selenu w badanych próbkach maleje w szeregu:

soki ( $3,50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) > napoje barwione ( $3,17 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) > wody mineralne ( $2,57 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), czyli najmniej selenu do diety wnoszą wody mineralne.

Wykazano, że badane napoje wyraźnie różnią się zawartością selenu, która zmienia się od  $3,50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  do  $2,57 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Stwierdzono, że zawartość selenu w badanych próbkach jest bardzo niska. Jedynie w kilku badanych próbkach napojów zawartość selenu jest wyższa. Należą do nich :

- wody naturalne: Muszynianka, Nałęczowianka, Oda;
- napoje barwione: Mr. Jim's orange, Coca-Cola, Hellenia;
- soki: Dr Witt, Hortex, Kubuś.

Stwierdzono, że w żadnej z badanych próbek nie zostały przekroczone dozwolone ilości tego pierwiastka, określone przez Światową Organizację Zdrowia (WHO/FAO/IAEA) na poziomie  $0,010 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) w wodach pitnych.

## PIŚMIENNICTWO

ARRUDA MARCO A.Z., GALLEGRO M., VALCARCEL M. 1994. *Determination of selenium in fruit juices by flow injection electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*. J. Anal. Atom. Spectrom., 9: 657-662.

BADORA A. 2000. *Selen pierwiastek znany i nieznan*. J. Elementol., 5(3) : 214-221.

- BRYŁKA J., JĘDRZEJCZAK R., WERYŃSKA M. 1998. *Badanie zawartości selenu w dietach studentów*. Żywność, Żywnienie a Zdrowie, 1 : 66-72.
- DANCH A. 1991. *Selen – trucizna czy mikroelement?* Problemy , 9 : 20-21.
- GAWŁOSKA A., MASŁOWSKA J. 1999. *Występowanie, rola biologiczna oraz charakterystyka metod oznaczania selenu w środkach spożywczych*. Zesz. Nauk. PŁ Chemia Spoż. i Biotech., 802 (60): 31-51.
- ŁONIEWSKI I. 2001. *Rola selenu w reumatoidalnym zapaleniu stawów*. Terapia, 6 : 108.
- MASŁOWSKA J., GAWŁOSKA A. 1999. *Ocena zawartości selenu w naturalnych wodach mineralnych dostępnych na rynku w Polsce*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość., 3(20): 109-120.
- MASŁOWSKA J., DUDA J. 1985. *Polarograficzna metoda oznaczania śladowych ilości selenu w wodach pitnych i napojach*. Bromat. Chem. Toksykol., 1(18) : 11-16.
- MASŁOWSKA J. 1993. *Woda mineralna w Piaskach z ujęć odwodnień KWB „Bełchatów”*. Węgiel Brunatny, 67: 9-11.
- MICKE O., BUNTRE J., BRUNS F., SCHULLER P., GLATZE M., SCHONEKAES K.G., KISTERS K., MUCHE R. 2005. *Selen w onkologii – pozycja obecna i perspektywa*. J. Elementol., 10(1) : 201-210.
- PN-CO4 624/01 – 1976.
- PYRZYŃSKA K. 2000. *Związki selenu w środowisku naturalnym*. Wiad. Chem., 54(1/2) : 139-150.
- Rozporządzenie MZiOS z dn. 3.05.1990 r. w sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze.*
- Rozporządzenie MZiOS z dn. 8.07.1997 r. w sprawie warunków sanitarnych przy produkcji i w obrocie naturalnych wód mineralnych, mineralnych wód mieszanych, naturalnych wód źródłowych oraz wód stołowych.*
- Rozporządzenie MZiOS z dn. 27.12. 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub używkach.*
- Rozporządzenie MZiOS z dn. 29.04. 2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłowych i wód stołowych.*
- SIKOROWSKA C. 1965. *Selen w wodach wodociągowych w Polsce*. Roczn. PZH, 1:11.
- UMIŃSKA R. 1990. *Selen w środowisku człowieka*. Roczn. PZH, 1(2) : 25-34.
- WESOŁOWSKI M. , ULEWICZ B. 2000. *Selen – pierwiastek śladowy , niezbędny dla człowieka, występowanie, znaczenie biologiczne i toksyczność*. Farm. Pol., 56(21) : 1004-1019.
- Wody mineralne, źródlane i zmineralizowane*. Seminarium, Kraków, 10-11.11.1998.
- WOŹNIAK J. 1997. *Selen – pierwiastek życia*. Wiad. Ziel., 10 : 14-16.
- ZAGRODZKI P. 2000. *Selen w żywieniu człowieka*. Bromat. Chem. Toksykol., 3: 209-214.
- ZAGRODZKI P. 2000. *Selen w żywieniu człowieka. Cz. II. Suplementacja selenem – implikacje biochemiczne*. Bromat. Chem. Toksykol., 4 : 295-298.

**Agnieszka Gawłowska-Kamocka**

## **SELEN W ARTYKUŁACH SPOŻYWCZYCH**

### **Cześć 1. Napoje**

Słowa kluczowe: selen, metody spektralne, naturalne wody mineralne, napoje barwione, soki owocowe.

## Abstrakt

W krajowych naturalnych wodach mineralnych, napojach barwionych i sokach owocowych oznaczono śladowe zawartości selenu, wykorzystując 3 niezależne metody spektralne: 1) metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), 2) metodę spektrofotometrii absorpcyjnej (UV-VIS), 3) metodę spektrofluorymetryczną (SF). W żadnej z badanych próbek napojów nie wykazano zwiększonej ilości selenu. Zawartość selenu w badanych próbkach maleje w następującym szeregu: soki owocowe > napoje barwione > naturalne wody mineralne. Zawartość selenu w badanych różnych próbkach wód nie przekracza wartości  $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ , rekomendowanej przez Światową Organizację Zdrowia.

**SELENIUM IN FOOD PRODUCTS. PART I. BEVERAGES**

Key words: selenium, spectral methods, natural mineral waters, coloured beverages, juices.

## Abstract

The aim of this study was evaluation of the content of selenium in natural mineral waters, juices and coloured beverages. In this work, the author determined trace quantities of selenium in food by three independent methods: 1) atomic absorption spectrometry (AAS), 2) spectrophotometry (UV-VIS), 3) spectrofluorometry (SF). None of the analysed samples contained elevated levels of selenium. The content of selenium in the examined samples decreases in the following order: juices > coloured beverages > natural mineral waters. The level of selenium did not exceed the WHO recommended amount of  $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  in any of the analysed samples of water.