

OZNACZANIE BARU W NATURALNYCH WODACH LECZNICZYCH TECHNIKĄ ICP-OES. CZĘŚĆ I. WODY UJMOWANE NA TERENACH UZDROWISK W POLSCE

DETERMINATION OF BARIUM IN NATURAL CURATIVE WATERS BY ICP-OES TECHNIQUE. PART I. WATERS TAKEN ON THE AREA OF HEALTH RESORTS IN POLAND

Sławomir Garboś, Dorota Świącicka

Zakład Higieny Komunalnej
Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, Warszawa

Słowa kluczowe: bar, technika ICP-OES, naturalne wody lecznicze, wymagania legislacyjne
Keywords: barium, ICP-OES technique, natural curative waters, legislative requirements

STRESZCZENIE

Obowiązujące w Polsce najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) baru w naturalnych wodach mineralnych, naturalnych wodach źródłanych oraz wodach stołowych wynosi 1 mg/l, podczas gdy NDS tego pierwiastka w naturalnych wodach leczniczych przeznaczonych do kuracji pitnych i inhalacji wynoszą odpowiednio 1,0 i 10,0 mg/l, przy czym wymagania te odnoszą się do kuracji trwających powyżej 1 miesiąca. Ww. wartości NDS baru w spożywanych wodach zostały wyznaczone z uwzględnieniem aktualnych kryteriów Światowej Organizacji Zdrowia WHO, określających wytyczną dotyczącą najwyższego dopuszczalnego stężenia tego pierwiastka w wodzie przeznaczonej do spożycia na poziomie 0,7 mg/l. W pracy przedstawiono opracowaną i zwalidowaną metodę oznaczania baru techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, którą zastosowano do oznaczeń tego pierwiastka w 45 naturalnych wodach leczniczych pobranych z ujęć znajdujących się na terenach 24 gmin uzdrowiskowych z obszaru całej Polski. Oznaczone stężenia baru zawierały się w zakresie 0,0036 - 24,0 mg/l. Do kuracji pitnych, inhalacji i kąpeli stosowane są wody o stężeniach baru odpowiednio z zakresów: 0,0036 - 0,073 mg/l, 0,0036 - 1,31 mg/l i 0,0036 - 24,0 mg/l (niektóre z analizowanych wód stosowane są jednocześnie do kuracji pitnych, inhalacji i kąpeli). W jedenastu analizowanych wodach zawartość baru była wyższa niż 1 mg/l, lecz wody te zostały głównie dopuszczone do kontaktu zewnętrznego (kąpeli) i w dwóch przypadkach do zabiegów inhalacyjnych (stężenia baru - 1,08 mg/l i 1,31 mg/l). Sposób kwalifikacji wód do odpowiednich zabiegów oparty m.in. na wynikach oznaczeń baru jest adekwatny do wymagań przedstawionych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości.

ABSTRACT

Maximum admissible concentration level (MACL) of barium in natural mineral waters, natural spring waters and potable waters was set at the level of 1 mg/l, while MACL of this element in natural curative waters intended for drinking therapies and inhalations were set at the levels of 1.0 mg/l and 10.0 mg/l, respectively. Those requirements were related to therapies which are applied longer than one month. Above mentioned maximum admissible concentration levels of barium in consumed waters were established after taking into account actual criteria of World Health Organization which determined the guidelines value for this element in water intended for human consumption at the level of 0.7 mg/l. In this work developed and validated method of determination of barium by inductively coupled plasma emission spectrometry technique was applied for determination of this element in 45 natural curative waters sampled from 24 spa districts situated on the area of Poland. Concentrations of barium determined were in the range from 0.0036 mg/l to 24.0 mg/l. Natural curative waters characterized by concentrations of barium in the ranges of: 0.0036 - 0.073 mg/l, 0.0036 - 1.31 mg/l and 0.0036 - 24.0 mg/l, were applied to drinking therapy, inhalations and balneotherapy, respectively (some of waters analyzed were simultaneously applied to drinking therapy, inhalations and balneotherapy). In the cases of 11 natural curative waters exceeding limit of 1 mg/l were observed, however they were classified mainly as waters applied to balneotherapy and

Adres do korespondencji: Sławomir Garboś, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny, Zakład Higieny Komunalnej, 00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24, tel. 22 54 21 391, faks 22 54 21 287, e-mail: sgarbos@pzh.gov.pl

in two cases to inhalation therapies (concentrations of barium - 1.08 mg/l and 1.31 mg/l). The procedure of classification of curative waters for adequate therapies based among other things on barium concentrations meets requirements of the Decree of Minister of Health from 13 April 2006 on the range of studies indispensable for establishing medicinal properties of natural curative materials and curative properties of climate, criteria of their assessment and a specimen of certificate confirmed those properties .

WSTĘP

O składzie chemicznym wód podziemnych decyduje wiele czynników takich jak: zmienność budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych podłoża, klimat, głębokość występowania zasobów wody podziemnej, temperatura, ciśnienie, czas kontaktu wody podziemnej ze skałami podłoża geologicznego, geneza wody, wpływ czynników antropogenicznych oraz związków wody podziemnej z wodami powierzchniowymi i powierzchnią ziemi. Do naturalnych wód leczniczych, zaliczanych do kopalin podstawowych należą nieuzdatniane wody podziemne pochodzące z jednego źródła, nie zanieczyszczone w nadmiernym stopniu pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, o naturalnej zmienności cech fizycznych i chemicznych, zawierające określoną ilość rozpuszczonych składników mineralnych stałych oraz co najmniej jeden swoisty składnik leczniczy w stężeniu warunkującym działanie lecznicze wody. Rozmieszczenie występowania zasobów naturalnych wód leczniczych w Polsce jest nierównomierne. Na jej terenie występują obszary bardzo bogate w naturalne wody podziemne (w tym lecznicze) oraz obszary zupełnie pozbawione tych wód. Źłóża wód leczniczych w Polsce występują w około 70 miejscowościach.

Klasyfikacja wód podziemnych uznawanych za lecznicze oparta na składzie chemicznym została przedstawiona w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. [8].

W Polsce woda podziemna zanim zostanie wykorzystana do celów leczniczych musi charakteryzować się potwierdzonymi właściwościami leczniczymi oraz musi zostać wykluczone negatywne oddziaływanie na organizm ludzki poprzez przeprowadzenie odpowiednich udokumentowanych badań farmakodynamicznych i obserwacji klinicznych. Kuracja pitna tzw. krenoterapia stosowana regularnie może zapobiegać niedoborom mikro- i makroelementów w organizmie lub uzupełniać ich niedobory oraz wywierać korzystne działanie miejscowe na przewód pokarmowy. Jednak nie wszystkie naturalne wody lecznicze nadają się do codziennego spożycia w dowolnych ilościach. Czynnikiem ograniczającym codzienne spożycie jest wysoka mineralizacja ogólna, duże nasycenie dwutlenkiem węgla, wysoka zawartość sodu, bromków, chlorków, siarczanów, jodków i fluorków. Pomimo bezspornie stwierdzonego leczniczego oddziaływania na organizm człowieka m.in. jonów bromkowych, jodkowych, fluorkowych i żelazowych, przy stosowaniu wód zawierających ww.

składniki należy zachować szczególną ostrożność. Powinno się je pić profilaktycznie lub leczniczo jedynie w ilościach zaleconych przez lekarza specjalistę.

Rozpuszczalne związki baru, pochodzące głównie z naturalnych źródeł (wietrzenie skał magmowych i osadowych), dysocjują w środowisku wodnym z wytworzeniem podwójnie naładowanego kationu baru, spożyte w nadmiernych ilościach są toksyczne. Spożycie związków baru, incydentalne lub celowe, może wywoływać nieżyt żołądka i jelit, hipokalcemię, ostre nadciśnienie, arytmie serca, paraliż mięśni szkieletowych, a nawet śmierć [3, 5, 12]. Badania chronicznej toksyczności u ludzi wywołanej spożywaniem pokarmu lub wody zawierających wysokie stężenia baru są głównie oparte na monitorowaniu zaburzeń funkcjonowania układu sercowo-naczyniowego. Głównym źródłem baru wprowadzanego do organizmu człowieka jest żywność (300 - 1770 µg Ba/dzień) [13], jednak w przypadku wód zawierających wysokie stężenia tego pierwiastka (zwłaszcza wód podziemnych) udział w całkowitej dziennej dawce baru przyjmowanej doustnie przez człowieka może być znaczący. W przypadku baru najwyższe dopuszczalne stężenie w wodach do kuracji pitnych i wodach do inhalacji wynoszą odpowiednio 1,0 mg/l i 10,0 mg/l [8], przy czym wymagania dotyczą stosowania kuracji powyżej 1 miesiąca.

Światowa Organizacja Zdrowia WHO określiła wytyczną dotyczącą najwyższego dopuszczalnego stężenia tego pierwiastka w wodzie przeznaczonej do spożycia na poziomie 0,7 mg/l [4]. Wartość NOAEL w przypadku ludzi została wyznaczona na poziomie 0,21 mg/(kg dzień) (zakładane spożycie wody - 2 l/dzień i średnia masa ciała - 70 kg) [13], przy zastosowaniu danych opartych na badaniach [1], w których nie stwierdzono istotnych różnic w obserwowanym ciśnieniu tętniczym u populacji spożywającej wodę o średnim stężeniu baru 7,3 mg/l i populacji spożywającej wodę o stężeniu tego metalu na poziomie 0,1 mg/l. Ze względu na fakt, że wartość NOAEL, przy której nie zaobserwowano żadnego efektu szkodliwego i na objęcie badaniami niewielkiej populacji ludzi podczas ww. badań, w których w efekcie zastosowano wysoki współczynnik niepewności równy 10, wydaje się, że wartość zalecanego najwyższego dopuszczalnego stężenia tego pierwiastka w wodzie przeznaczonej do spożycia została określona na relatywnie niskim poziomie. Wartość ta w przeszłości może ulec podwyższeniu, ale wymagane jest przeprowadzenie dalszych badań epidemiologicznych. z tego też powodu i ze względu na fakt, że obserwowane

stężenia baru w wodzie wodociągowej rzadko przekracza 0,1 - 0,2 mg/l, Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z późniejszymi zmianami [9, 10] i Dyrektywa nr 98/83/WE [2] nie określają najwyższego dopuszczalnego stężenia baru w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Przekroczenie limitu stężenia baru 1 mg/l w naturalnej wodzie mineralnej i źródłanej oraz wodzie przeznaczonej do spożycia potencjalnie może stanowić ryzyko dla zdrowia konsumentów. W związku z tym konieczne jest monitorowanie poziomu stężenia tego pierwiastka w naturalnych wodach mineralnych, naturalnych wodach źródłanych, wodach stołowych oraz naturalnych wodach leczniczych w sposób określony w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku z późniejszymi zmianami [6, 7].

W oparciu o ustawę z dnia 28 lipca 2005 r. o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz o gminach uzdrowiskowych [14] oraz Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. [8] w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości, decyzją Ministra Zdrowia z dnia 9 lipca 2007 r. udzielono Narodowemu Instytutowi Zdrowia Publicznego - Państwowemu Zakładowi Higieny (NIZP-PZH) prawo do wydawania gminom świadectw potwierdzających właściwości lecznicze naturalnych surowców leczniczych na podstawie przeprowadzonych badań. W związku z powyższym Laboratorium Zakładu Higieny Komunalnej (LHK) NIZP-PZH w porozumieniu z Zakładem Tworzyw Uzdrawiskowych NIZP-PZH przeprowadza kompleksowe badania naturalnych wód leczniczych, m.in. pod kątem oznaczania zawartości baru.

Celem pracy było oznaczenie baru w naturalnych wodach leczniczych pobranych z ujęć uzdrowisk znajdujących się na terenie Polski za pomocą opracowanej i zwalidowanej metody oznaczania baru techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Uzyskane wyniki oznaczeń tego pierwiastka w wodach leczniczych sklasyfikowanych do określonych zabiegów - kuracji pitnych, inhalacji i kąpeli, odniesiono do odpowiadających najwyższych dopuszczalnych stężeń, w celu potwierdzenia spełnienia wymagań przedstawionych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. [8].

MATERIAŁY I METODY

Zawartość baru oznaczano w naturalnych wodach leczniczych pobranych z 45 ujęć pochodzących z 24

gmin uzdrowiskowych z terenu Polski. Oznaczenia wykonano za pomocą optycznego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej z półprzewodnikowym detektorem ze wstrzykiwaniem ładunku CID (ang.: *Charge Injection Device*) - IRIS Advantage Duo ER/S (Thermo Jarrell Ash, USA). Charakterystykę układu wprowadzania próbki spektrometru ICP-OES i niektóre parametry aparaturowe stosowane do badań przedstawiono w Tabeli 1. Do oznaczeń zastosowano linię baru 455,403 nm (rzęd 74).

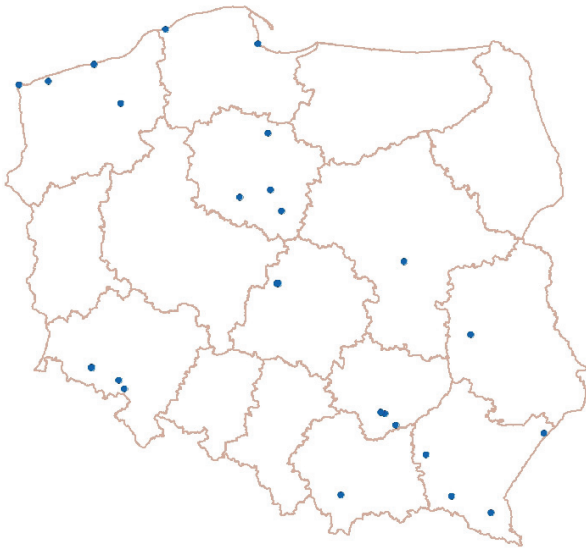
Tabela 1. Charakterystyka układu wprowadzania próbki spektrometru ICP-OES i parametry aparaturowe stosowane do oznaczeń baru
The characteristics of sample introduction system of ICP-OES spectrometer and operating conditions applied for barium determinations

Układ wprowadzania próbki/ parametr	Typ/Wartość
Częstotliwość wzbudzenia	27,12 MHz
Moc wzbudzenia	1150 W
Rodzaj palnika	Kwarcowy palnik Duo o geometrii poziomej
Rodzaj komory mgielnej	Cyklonowa
Rodzaj nebulizera	Szklany, koncentryczny
Szybkość przepływu argonu:	
▪ plazmowego	15 l/min
▪ pomocniczego	1 l/min
▪ interfejsu optyki	4 l/min
▪ przemywającego optykę	4 l/min
▪ omywającego detektor	80 jedn.
Cisnienie nebulizera	26 psi
Szybkość pompowania:	
▪ próbki	110 obr./min
▪ ścieków	110 obr./min
Czas integracji linii emisyjnej Ba 455,403 {74} nm	30 s
System obserwacji plazmy ICP	Radialny
Czas płukania	60 s
Liczba powtórzeń/próbkę	3

Do sporządzania roztworów kalibracyjnych baru stosowano wielopierwiastkowy podstawowy roztwór wzorcowy (materiał odniesienia - CertiPUR ICP Multi-element Standard Solution IV, Merck, Niemcy) o stężeniu 1 g/l i wodę dejonizowaną uzyskaną w systemie Simplicity 185 (Millipore, USA). Dokładność oznaczenia kontrolowano przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia: CRM TMDA-51.3 "A high level fortified standard for trace elements" (Environment Canada) o zawartości baru - 0,0753 mg/l i SRM 1643e "Trace Elements in Water" (National Institute of Standards & Technology, USA) o zawartości baru - 0,5442 mg/l.

Naturalne wody mineralne do badań były pobierane po zastosowaniu swobodnego wypływu z ujęcia przez 10 minut, zakwaszane ultraczystym stężonym kwasem azotowym (0,5 ml 60% kwasu azotowego UltraPUR

firmy Merck na 100 ml próbki) i transportowane do laboratorium. Punkty pobierania próbek naturalnych wód leczniczych zostały przedstawione na mapie - Ryc. 1.



Ryc. 1. 24 miejscowości uzdrowiskowe, z których pobierano próbki naturalnych wód leczniczych.
24 health resorts where natural curative waters were sampled.

WYNIKI I DYSKUSJA

Przeprowadzono walidację metody oznaczania baru w obecności matrycy wody mineralnej techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej. Pełny schemat walidacji i opis parametrów walidacyjnych przedstawiono w poprzedniej pracy Świącickiej i wsp. [11]. Parametry analityczne charakteryzujące zwalidowaną metodę oznaczania baru w wodach mineralnych techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej przedstawiono w Tabeli 2. Uzyskano granicę wykrywalności baru - 0,0023 mg/l, która jest dużo niższa od wymaganej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [6] - 0,25 mg/l. Do kalibracji stosowano funkcje kalibracyjne zależności sygnału od stężenia analitu oparte na ważonej regresji liniowej I stopnia ($y=ax+b$). Uzyskane precyzyje w warunkach powtarzalności na poziomach stężeń baru - 0,02 mg/l, 0,1 mg/l i 0,9 mg/l wynosiły odpowiednio 1,7%, 1,1% i 1,2%. Były one niższe od wymaganej precyzji przedstawionej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [6] - 12,5%. Akceptowalny zakres poprawności metod ilościowego oznaczania Ba określony jest w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia [6] na poziomie $\pm 25\%$. Podczas kontroli poprawności oznaczeń przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia opisanych w Tabeli 2 stwierdzono, że opracowana metoda spełnienia ww. wymagania.

Tabela 2. Parametry analityczne charakteryzujące zwalidowaną metodę oznaczania baru w wodzie techniką ICP-OES

Analytical parameters characterized validated method for determination of barium in water by ICP-OES technique

Parametr	Bar	Wymagania dotyczące analiz składników określonych w załączniku nr 1 do Rozp. Ministra Zdrowia - bar [6]
Granica wykrywalności LOD ($5\sigma_{sl. \text{ próba}}$ kryterium) [mg/l]	0,0023	$\leq 0,25$
Granica oznaczalności LOQ ($9\sigma_{sl. \text{ próba}}$ kryterium) [mg/l]	0,0042	-
Współczynniki korelacji wykresów kalibracyjnych uzyskane w trakcie walidacji	$\geq 0,9995$	-
Zakres roboczy [mg/l]	0,0042 – 1,0	-
Powtarzalność [%]	1,7 [c(Ba) = 0,02 mg/l ^a] 1,1 [c(Ba) = 0,1 mg/l ^a] 1,2 [c(Ba) = 0,9 mg/l ^a]	$\leq 12,5\%^b$
Średni odzysk uzyskany dla analiz wód mineralnych [%]	$97 \pm 4,5$	-
Względna niepewność rozszerzona ($k=2$; $P=95\%$) [%]	14	-
Poprawność [%]	-3,6 [TMDA-51.3; c(Ba) = 0,0753 mg/l ^c] -2,5 [SRM 1643e; c(Ba) = 0,5442 mg/l ^c]	$\leq 25\%^d$

^a w nawiasach kwadratowych podano poziom stężenia Ba, przy którym wyznaczano względne odchylenie standardowe powtarzalności.

^b Przyjęto wartość dopuszczalną - 12,5% (dwukrotnie mniejszą od 25%), ze względu na określenie w Rozporządzeniu MZ [6] dopuszczalnej precyzji na poziomie 25% jako dwukrotności względnego odchylenia standardowego.

^c w nawiasach kwadratowych podano nazwę zastosowanego CRM i poziom stężenia Ba, przy którym wyznaczano poprawność.

^d Określenie podane w Rozporządzeniu MZ [6] - dokładność.

Przeprowadzono analizy naturalnych wód leczniczych pobranych z 24 gmin uzdrowiskowych z terenu całej Polski, przy czym łącznie zbadano wody pobrane z 45 ujęć. Wyniki oznaczeń baru w naturalnych wodach leczniczych stosowanych do zabiegów - kuracji pitnych, inhalacji i kąpieli przedstawiono w Tabeli 3. Oznaczone

stężenia baru zawierały się w zakresie 0,0036 - 24,0 mg/l. Do kuracji pitnych, inhalacji i kąpeli stosowane są wody o stężeniach baru odpowiednio z zakresów: 0,0036 - 0,073 mg/l, 0,0036 - 1,31 mg/l i 0,0036 - 24,0 mg/l (szereg analizowanych wód stosowanych jest jednocześnie do kuracji pitnych, inhalacji i kąpeli).

Tabela 3. Wyniki oznaczeń zawartości baru w naturalnych wodach leczniczych stosowanych do odpowiednich kuracji.

Results of determination of barium in curative waters applied for adequate treatments.

Uzdrowisko (nr) / ujęcie (nr)	Typ kuracji ^a	Stężenie baru ± SD ^b [mg/l]
1/1	K, P	0,0305 ± 0,00020
1/2	K, P	0,0279 ± 0,00020
2	K, P	0,0695 ± 0,00030
3	K, I	0,50 ± 0,023
4/1	I	1,31 ± 0,0040
4/2	K, I	1,08 ± 0,0050
4/3	K	11,8 ± 0,0010
4/4	K	24,0 ± 0,14
5	K, P, I	0,0510 ± 0,00060
6/1	K, P, I	0,0036 ± 0,00030
6/2	K, P, I	0,0060 ± 0,00020
6/3	K, P, I	0,0060 ± 0,00020
7/1	P	0,0716 ± 0,00010
7/2	P, I	0,0502 ± 0,00040
7/3	P	0,0340 ± 0,00020
7/4	P	0,0468 ± 0,00020
8/1	P	0,059 ± 0,0020
8/2	P	0,073 ± 0,0010
9	P	0,0489 ± 0,00030
10/1	I	0,159 ± 0,0013
10/2	K	4,25 ± 0,010
10/3	K	0,649 ± 0,0015
10/4	P	0,174 ± 0,0010
11	I	0,436 ± 0,0020
12/1	I	1,49 ± 0,010
12/2	K	12,4 ± 0,20
13	I	0,115 ± 0,00040
14	K	0,0296 ± 0,00020
15	K	0,104 ± 0,00080
16	K	0,26 ± 0,013
17	K	0,0067 ± 0,00080
18	K	0,0220 ± 0,00020
19/1	K	0,574 ± 0,0010
19/2	K	3,86 ± 0,016
20/1	K	0,534 ± 0,0012
20/2	K	0,744 ± 0,0032
20/3	K	0,48 ± 0,012
20/4	K	0,807 ± 0,0019
20/5	K	0,795 ± 0,0035
21/1	K	3,41 ± 0,0080
21/2	K	2,80 ± 0,0040
21/3	K	2,85 ± 0,0040
22	K	0,0586 ± 0,00020
23	K	0,0151 ± 0,00020
24	K	0,0121 ± 0,00030

^a K - woda przeznaczona do kąpeli; P - woda przeznaczona do kuracji pitnych; I - woda przeznaczona do inhalacji.

^b Prezentowana precyzja pomiaru. Oszacowana niepewność rozszerzona wynosiła 14 %.

Niektóre naturalne wody lecznicze, które powinny być stosowane w określonej ilości podczas terminowej kuracji pitnej, po konsultacji z odpowiednim lekarzem specjalistą, są również dostępne dla miejscowej ludności zamieszkującej miejscowości uzdrowiskowe. Codzienne spożywanie ww. wód może stanowić istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi ze względu na możliwość występowania w nich toksycznych pierwiastków, w tym baru, w stężeniach powyżej najwyższych dopuszczalnych zawartości ustanowionych przepisami prawnymi.

Niska świadomość ludności o zagrożeniach wynikających z niekontrolowanego spożywania naturalnych wód leczniczych wynika z przeświadczenia o jedynie leczniczych właściwościach ww. wód, jak również z braku informacji o ich składzie chemicznym i związanymi z nim ograniczeniami w odniesieniu do dopuszczalnej ilości możliwej do pobrania dziennie do spożycia. w związku z powyższym konieczne jest monitorowanie poziomu stężeń szeregu pierwiastków (w tym baru) w tego typu wodach i rzetelne informowanie konsumentów o ograniczeniach dotyczących maksymalnej dziennej ilości spożywanej naturalnej wody leczniczej, która często traktowana jest jako woda codziennego użytku.

WNIOSKI

- Opracowana metoda oznaczania baru techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej spełnia wymagania dotyczące maksymalnych dopuszczalnych - granic wykrywalności (0,25 mg/l), precyzji (12,5%) i poprawności (25%) - określonych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych.
- Oznaczone stężenia baru w analizowanych naturalnych wodach leczniczych pobranych z 45 ujęć pochodzących z 24 gmin uzdrowiskowych z terenu Polski, zawierały się w zakresie 0,0036 - 24,0 mg/l. Do kuracji pitnych, inhalacji i kąpeli stosowane są wody o stężeniach baru odpowiednio z zakresów: 0,0036 - 0,073 mg/l, 0,0036 - 1,31 mg/l i 0,0036 - 24,0 mg/l.
- Sposób kwalifikowania wód do odpowiednich zabiegów oparty m.in. na wynikach oznaczeń baru jest adekwatny do wymagań przedstawionych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości.
- W przypadkach udostępniania dla ludności zamieszkującej miejscowości uzdrowiskowe ujęć

naturalnych wód leczniczych konieczne jest rzetelne informowanie konsumentów o ograniczeniach dotyczących maksymalnej dziennej ilości spożywanej naturalnej wody leczniczej, która często traktowana jest jako woda codziennego użytku.

PIŚMIENNICTWO

1. *Brenniman G.R., Kojola W.H., Levy P.S., et al.*: High barium levels in public drinking water and its association with elevated blood pressure. *Arch Environ Health* 1981, 36(1), 28-32.
2. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. L 330/32-54.
3. *Downs J.C., Milling D., Nichols C.A.*: Suicidal ingestion of barium-sulfate-containing shaving powder. *Am. J. Forensic Med. Pathol.*, 1995, 16, 56-61.
4. Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition, Vol. 1. Recommendations. World Health Organization, Geneva, 2004.
5. *Jourdan S., Bertoni M., Sergio P., et al.*: Suicidal poisoning with barium chloride. *Forensic Sci. Int.* 2001, 15, 263-265.
6. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 roku w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz. U. Nr 120, poz. 1256.
7. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 17 grudnia 2004 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz. U. Nr 276, poz. 2738.
8. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości. Dz. U. Nr 80, poz. 565.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. Nr 61, poz. 417.
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. Nr 72, poz. 466.
11. *Świącicka D., Garboś S.*: Aspekty metodyczne i legislacyjne monitoringu zawartości chloranów(III)/(V) w wodzie przeznaczonej do spożycia. *Analityka* 2006, 2, 26-32.
12. *Tenenbein M.*: Severe cardiac dysrhythmia from barium acetate ingestion. *Pediatr. Emerg. Care* 1985, 1, 34-36.
13. U.S. EPA. Toxicological review of barium and compounds. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). Washington DC. 2005. EPA/635/R-05/001 (www.epa.gov/iris).
14. Ustawa z dnia 28 lipca 2005 r. o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz o gminach uzdrowiskowych. Dz. U. Nr 167, poz. 1399.

Otrzymano: 3.10.2010

Zaakceptowano do druku: 17.12.2010