

MICHAŁ DROBNIK, TERESA LATOUR

BADANIA WPŁYWU PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH  
W TOKU PRODUKCYJNYM WÓD BUTELKOWANYCH  
NA ICH WŁAŚCIWOŚCI UTLENIAJĄCO-REDUKCYJNE

THE EFFECT OF TECHNOLOGICAL PROCESSES  
IN BOTTLED WATER PRODUCTION ON ITS REDOX PROPERTIES

Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych  
Państwowy Zakład Higieny  
60-821 Poznań, ul. Słowackiego 8/10  
e-mail: mdrobnik@pzh.gov.pl  
Kierownik: dr T. Latour

*Przedmiotem badań było określenie przydatności oznaczania współczynnika redoks  $rH$  do kontroli jakości naturalnej wody mineralnej oraz źródłanej rozlewanej w opakowaniu jednostkowe ze szczególnym uwzględnieniem zastosowanych w procesie technologicznym metod uzdatniania wód – odżelaziania, odmanganiania, filtracji, saturacji.*

WSTĘP

Określenie czynników wpływających na zmianę naturalnych właściwości wody podziemnej w związku z jej wydobywaniem i konfekcjonowaniem jest podstawą dla podejmowania działań zabezpieczających wymaganą jakość wody opakowanej (butelkowanej).

Jednym z czynników kształtujących w znacznym stopniu ostateczny skład chemiczny wody, a tym samym jej właściwości biologiczne jest – potencjał redoks. Zależy on od pH wody oraz stopnia utlenienia pierwiastków wielowartościowych obecnych w wodach podziemnych [m. in. Fe(II)/Fe(III), As(III)/As(V), S(II)/S(VI), Mn(II)/Mn(IV)], a także od zawartości związków organicznych (np. huminy, bituminy), które utleniając się stanowią źródło CO<sub>2</sub>. Zarówno odczyn wody, jak też wielkości potencjału utleniająco-redukcyjnego są wartościami łatwo zmieniającymi się w kontakcie wody ze środowiskiem zewnętrznym.

Celem badań było określenie stopnia zmian potencjału redoks w wodach podziemnych wykorzystywanych do butelkowania z uwzględnieniem różnych etapów procesu technologicznego otrzymywania produktu gotowego do rozlewu. Pomiar dokonywano w warunkach terenowych i laboratoryjnych.

MATERIAŁ I METODYKA

Material

Badania wykonywano w trzech rozlewniach, oznakowanych: I, II i III; rozlewających:  
– 0,037% gazowaną naturalną wodę źródłaną („A”);

- 0,21 % naturalną wodę mineralną ze znaczną zawartością wodorowęglanów oraz wapnia, sodu i magnezu – wysokonasyconą dwutlenkiem węgla („B”);
- 0,13 % naturalną wodę mineralną ze znaczną zawartością wodorowęglanów i wapnia – wysokonasyconą dwutlenkiem węgla („C”).

Próbki do badań w liczbie 5–9-ciu z poszczególnych rozlewni, pochodziły z różnych punktów ciągów produkcyjnych, wskazanych na rycinach 1, 2, 3. (Ryc. 1). (Ryc. 2). (Ryc. 3). Ilość oraz miejsca usytuowania w/w punktów kontrolnych poboru wody, w procesie technologicznego rozlewania wody do opakowań jednostkowych, wynikają z warunków technicznych danej rozlewni.

### Zakres badań i pomiarów

W badanych próbach wody oznaczano; odczyn (pH), właściwości organoleptyczne (barwę, mętność), potencjał redoks ( $E_h$ ), przewodność właściwą, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), zawartość żelaza i manganu, a w szczególnych przypadkach również arsenu i antymonu.

Oznaczenie potencjału redoks wykonywano metodą elektrometryczną za pomocą pH/jonometru mikrokomputerowego typu CI-316 firmy „Elmetron” (Zabrze) i zespolonej-platynowej elektrody redoks typu EPtAgP-323W firmy „Eurosensor” (Gliwice). Aparat kalibrowano stosując bufor redoks 465 mV firmy „Hamilton”.

Pomiary pH wody wykonywano ww. aparatem CI-316 za pomocą zespolonej elektrody pH-metrycznej typu ERH-11 firmy „Hydromet” (Gliwice). W celu wyeliminowania błędów wynikających ze zmiany charakterystyki elektrod pod wpływem różnej temperatury stosowano jej automatyczną kompensację czujnikiem temperatury typu Pt-100, firmy „Elmetron”. Przewodność właściwą wody mierzono konduktometrem typu N5722 firmy „Teleko” (Wrocław) stosując elektrodę typu N5751A. Ponieważ przewodność roztworu zwiększa się ze wzrostem temperatury (w przybliżeniu o ok. 2% przy podwyższeniu temp. o 1°C [3]), pomiary przewodności wykonywano w stałej temperaturze śr.  $18,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Oznaczenie w wodzie chemicznego zapotrzebowania tlenu (utlenialność), zawartości żelaza i manganu, a w miarę potrzeby arsenu i antymonu wykonywano metodami zalecanymi w Polskich Normach z serii Jakość wody [12–16] oraz metodą oznaczania antymonu opracowaną w Zakładzie Tworzyw Uzdrawiskowych PZH [5].

Potencjał utleniająco-redukcyjny, temperaturę i odczyn wody mierzono w terenie przy pobieraniu próbki oraz po 24 godz. w laboratorium. Zgodnie z sugestiami zawartymi w piśmiennictwie [7, 11], pomiar potencjału redoks wykonywany był w szklanym naczyniu przepływowym gwarantującym zachowanie stanu równowagi gazowej wody, charakterystycznej dla badanej warstwy wodonośnej.

Z uwagi na niemożność wykonania w terenie pozostałych oznaczeń, próbki utrwalano: kwasem solnym – do oznaczenia As lub kwasem siarkowym – do oznaczania ChZT i Sb.

### WYNIKI

Temperaturę wody oraz wartości pH i potencjału redoks ( $E_h$ ) zmierzone zaraz po pobraniu wody, w różnych miejscach poboru w ciągu produkcyjnym rozlewania wody, zestawiono w tabeli I. Wyniki oznaczeń wymienionych w zakresie badań, które zostały uzyskane w stabilnych warunkach laboratoryjnych przedstawiono w tabeli II oraz na rycinach 1, 2, 3.

Tabele zawierają również zależność między wartością  $E_h$  i pH określoną jako wartość rH w tzw. jednostkach skali redoks – *Clarka*.

Utlenialność poszczególnych wód wahała się w granicach: dla wody „A” – od 2,5 do 3,6  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ ; dla wody „B” – od 2,5 do 5,0  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$  oraz dla wody „C” – od 2,6 do 3,6  $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ . Utlenialność wód świeżo butelkowanych w stosunku do wartości uzyskanych dla wód przy źródle we wszystkich przypadkach uległa obniżeniu, przy czym największy spadek stwierdzono w wodzie „B” (o 50,0%) a najmniejszy w wodzie „C” (o 13,4%).

Tabela I. Parametry fizyko-chemiczne próbek wód pochodzących z rozlewni I, II, III – wartości uzyskane w warunkach terenowych.  
Physico-chemical parameters of waters from bottling works I, II and III – the values determined in field conditions.

Rozlewnia – woda	Miejsce poboru próbki wody	Temperatura wody [°C]	pH	Potencjał redoks $E_h$ [mV]	rH
I – A	1	10,7	7,88	6,1	15,96
	2	10,7	7,82	23,8	16,43
	3	10,8	7,80	259	24,23
	4	11,1	7,82	283	25,07
	5	12,8	5,40	318	21,40
	6	12,8	5,44	320	21,55
II – B	1	11,2	6,52	63,9	15,17
	2	12,6	7,11	49,4	15,87
	3	12,2	7,79	21,4	16,29
	4	11,3	7,85	125,4	19,88
	5	11,9	7,19	142,7	19,14
	6	10,9	7,71	196,2	21,96
	7	11,2	7,57	183,2	21,25
	8	12,9	7,82	133,4	20,09
	9	13,0	7,60	162,6	20,62
III – C	1	10,0	6,52	146,7	17,93
	2	11,5	7,00	125,4	18,18
	3	11,9	6,95	199,9	20,56
	4	14,2	6,06	207	19,02
	5	14,0	6,07	189,9	18,47

Przewodność właściwa oznaczona w wodzie pobranej w różnych punktach ciągu technologicznego, zmieniała się w większym stopniu w wodzie „B”; w mniejszym w „C” i „A”.

Istotne zmiany stwierdzano także w wartościach współczynnika rH (dla prób wód pobranych z różnych punktów ciągu technologicznego danej rozlewni). W wodzie „A” wartości rH mieściły się w granicach od 15,96 do 25,07 (teren) i od 16,09 do 20,28 (laboratorium); w wodzie „B” od 15,17 do 21,96 (teren) i od 15,97 do 21,09 (lab.); w wodzie „C” od 17,93 do 21,47 (teren) i od 19,98 do 21,06 (lab.). Maksymalne wartości współczynnika rH stwierdzono w próbkach wód pobranych po procesie odżelaziania lub dodatkowo odmanganiania wody, natomiast najmniejsze w próbach wód wprost ze źródła.

W tabeli II zestawiono także wyniki oznaczeń zawartości żelaza, manganu, arsenu i antymonu w próbkach wody pochodzącej z różnych punktów ciągu technologicznego rozlewni I, II i III.

Tabela II. Zawartość oznaczanych składników mineralnych w badanych wodach oraz wartości potencjału redoks w skali *Clarka*  
The contents of mineral components in the waters studied and the redox potential values on the *Clark* scale.

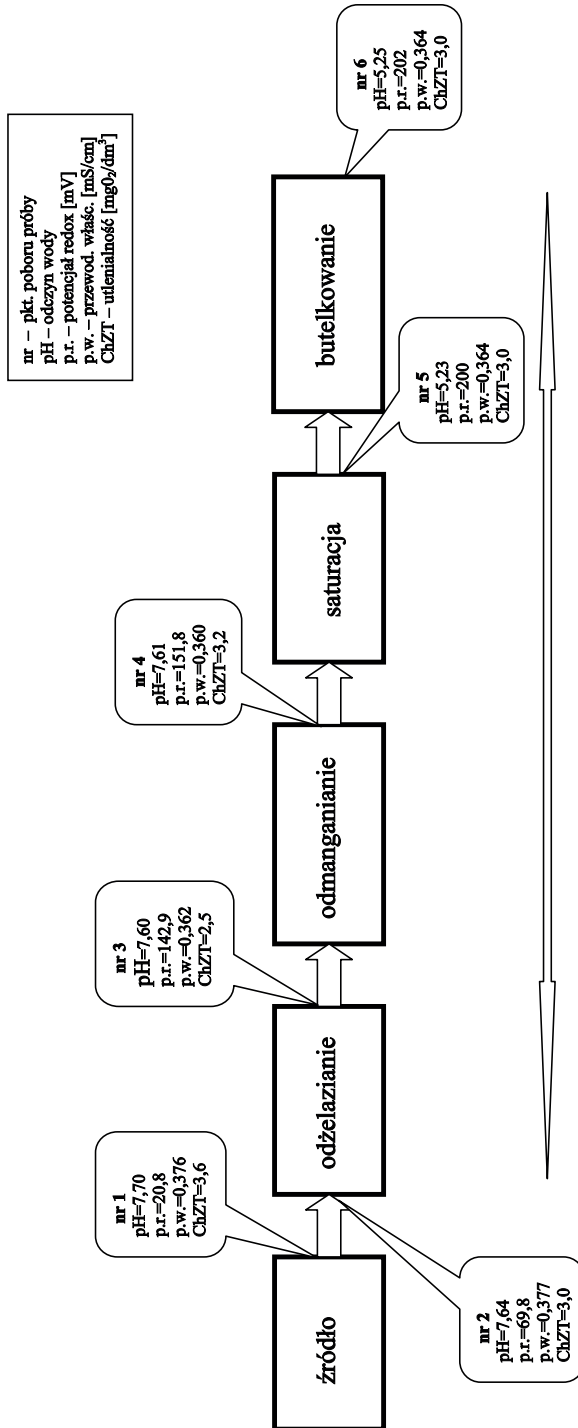
Rozlewnia – woda	Miejsce poboru próbki wody	Zawartość w mg/dm <sup>3</sup>				rH
		Fe	Mn	As	Sb	
I – A	1	1,35	0,13	< 0,010	< 0,005	16,09
	2	1,40	0,09	–	–	17,61
	3	< 0,02	0,05	–	–	19,96
	4	< 0,02	< 0,02	–	–	20,28
	5	< 0,02	< 0,02	< 0,010	< 0,005	17,13
	6	< 0,02	< 0,02	< 0,010	< 0,005	17,23
II – B	1	7,20	0,40	0,035	< 0,005	15,97
	2	0,70	0,78	–	–	20,53
	3	0,60	0,58	0,037	< 0,005	20,89
	4	0,50	0,50	–	–	21,03
	5	0,45	0,58	0,028	< 0,005	21,09
	6	0,15	0,40	–	–	20,66
	7	< 0,02	0,38	< 0,010	< 0,005	20,57
	8	< 0,02	0,26	–	–	18,55
	9	< 0,02	0,28	0,024	< 0,005	17,92
III – C	1	1,90	0,09	0,025	< 0,005	18,98
	2	1,60	0,09	< 0,010	< 0,005	20,97
	3	0,50	0,05	–	–	21,06
	4	< 0,02	0,04	–	–	20,41
	5	< 0,02	< 0,02	< 0,010	< 0,005	19,45

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Poddane badaniom wody mineralne, wysokonasycone dwutlenkiem węgla różnią się znacznie stopniem mineralizacji ogólnej, tj. zawartością rozpuszczonych w wodzie składników stałych. Zgodnie z klasyfikacją przyjętą w rozporządzeniu Ministra Zdrowia [19] są to wody nisko-, średnio- lub wysokozmineralizowane, głównie typu wodorowęglanowo-wapniowego (udział tych składników jonowych wody jest większy od 20 mval%).

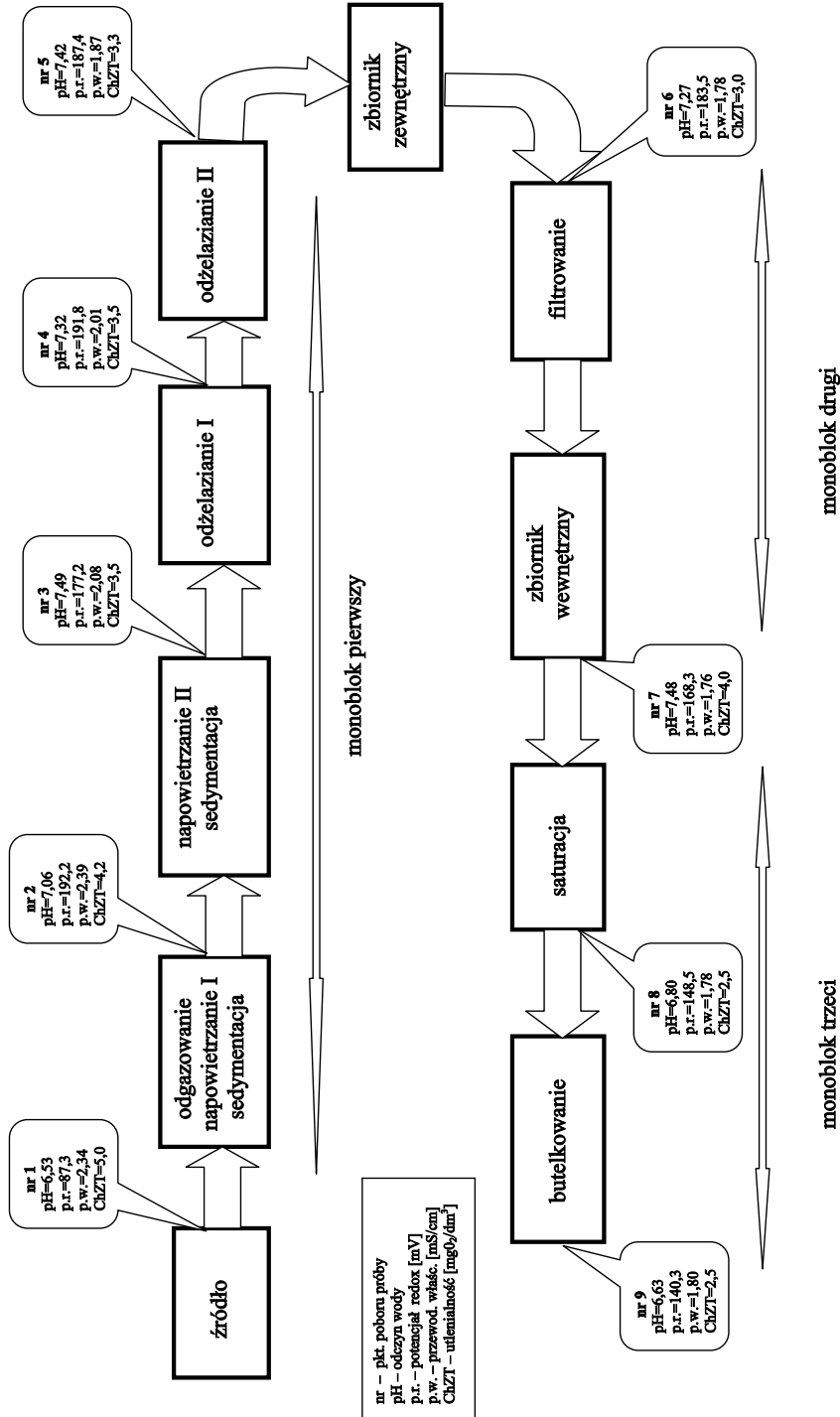
W celu określenia przydatności pomiaru potencjału redoks wraz z innymi parametrami fizyko-chemicznymi określającymi jakość wody dokonano ich pomiarów w próbkach wód m. in.: pobranych bezpośrednio z ujęcia, w punkcie wejścia rurociągu na monoblok, po odżelazieniu lub/i odmanganianiu, na końcu linii rozlewniczej przed butelkowaniem, w wodach świeżo butelkowanych.

Duże znaczenie dla potencjału redoks wód mineralnych ma obecność w nich dwutlenku węgla, który wpływa także na odczyn wody. Wg klasyfikacji podanej w ww. Rozporządzeniu

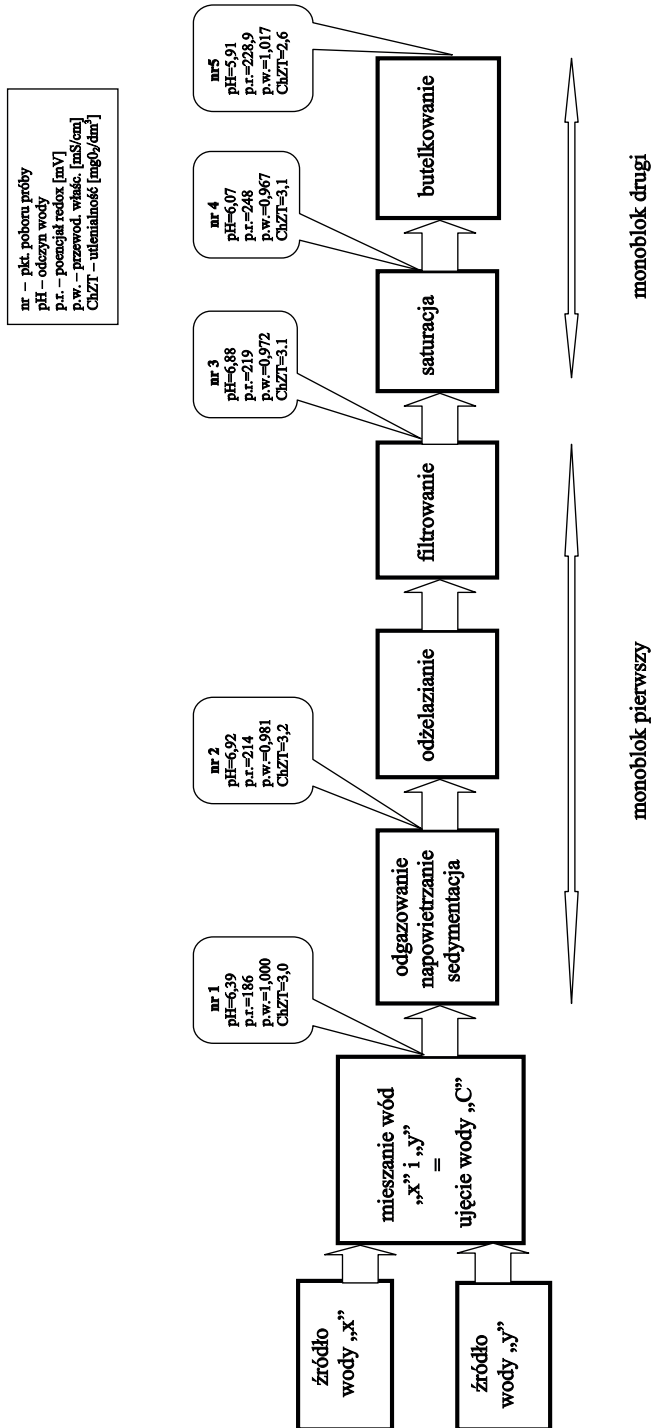


**monoblok**

Ryc. 1. Schemat blokowy procesu butelkowania wody „A” w rozlewni I – z miejscami poboru próbek i parametrami fizykochemicznymi wody.  
 Block scheme of the bottling process of water „A” at the bottling works I, the sites of water intake are marked and the physico-chemical parameters are given.



Ryc. 2. Schemat blokowy procesu butelkowania wody „B” w rozlewni II – z miejscami poboru próbek i parametrami fizykochemicznymi wody.  
 Block scheme of the bottling process of water „B” at the bottling works II, the sites of water intake are marked and the physico-chemical parameters are given.



Ryc. 3. Schemat blokowy procesu butelkowania wody „C” w rozlewni III – z miejscami poboru próbek i parametrami fizykochemicznymi wody.

Block scheme of the bottling process of water „C” at the bottling works III, the sites of water intake are marked and the physico-chemical parameters are given.

dzeniu wody butelkowane wysokonasycone dwutlenkiem węgla, powinny zawierać od 4000 do 6000 mg/dm<sup>3</sup> tego gazu.

Obecność CO<sub>2</sub> w wodzie podziemnej wpływa na utrzymanie w niej niskiego potencjału oksydacyjno-redukcyjnego. W wodach o niskim potencjale redoks, jony żelaza, manganu i innych mikroelementów pozostają w niskim stopniu utlenienia a więc w postaci dobrze przyswajalnej przez organizm.

Z warunków i wymagań sanitarnych dotyczących produkcji naturalnych wód zawartych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia wynika, że w naturalnej wodzie (źródlanej i mineralnej) oraz w wodzie stołowej przeznaczonej do rozlewania w opakowania jednostkowe, najwyższe dopuszczalne stężenie składników uznanych za szkodliwe lub niepożądane wynosi odpowiednio: dla arsenu – 0,01 mg/dm<sup>3</sup>, żelaza (II) – 0,5 mg/dm<sup>3</sup> (dla wód odżelazianych), antymonu – 0,005 mg/dm<sup>3</sup>, manganu – 0,5 mg/dm<sup>3</sup> (dla wód źródłanych) lub 2,0 mg/dm<sup>3</sup> (dla wód mineralnych) oraz utlenialność – 3,0 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, odczyn (pH) – 4,5 do 8,5.

We wszystkich trzech badanych wodach, pobranych bezpośrednio z ujęć (punkty poboru nr 1), stwierdzono wyższą w stosunku do wartości normatywnych zawartość żelaza oraz w przypadku wód „B” i „C” także arsenu. W wodach „A” i „B” stwierdzano ponadto zawyżoną wartość ChZT.

W związku z tym, wszystkie wody z badanych ujęć poddane są procesowi odżelaziania, dopuszczalnemu w procesie przygotowania wody surowej do rozlewania w opakowania jednostkowe. Odżelazianie wody polega na jej napowietrzeniu i filtracji mechanicznej wytrąconego osadu. Takie przygotowanie wody do dystrybucji może wiązać się także z usunięciem z wody składników lotnych (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, Rn) oraz współwytrąceniem składników niepożądanych (arsen, bar mangan).

Usuwanie z wody CO<sub>2</sub> (rozlewnia II i III) musi być kontrolowane aby nie spowodowało znacznego obniżenia zawartości składników pożądaných ze względów zdrowotnych jak wapń czy magnez [10].

W wodach mineralnych żelazo występuje jako rozpuszczony wodorowęglan żelaza (II). Pod wpływem rozpuszczonego w wodzie tlenu wprowadzanego w czasie jej napowietrzania, następuje usuwanie CO<sub>2</sub> z wody, w wyniku czego ulega podwyższeniu odczyn wody i zostaje naruszona równowaga hydrolyzy tego związku prowadząca do powstania w tych warunkach wodorotlenku żelaza (II), który utlenia się do wodorotlenku żelaza (III). Powstający związek o postaci koloidalnej łatwo koaguluje i dzięki procesowi flokulacji wytrąca się z roztworu.

Jony Fe (II) i Fe (III) uczestniczą aktywnie w różnego rodzaju procesach sorpcyjnych. Koloidalne związki żelaza wykazują właściwości adsorpcyjne i to wyraźnie zróżnicowane w zależności od pH roztworu [11]. Wodorotlenki i tlenki żelaza (III) wykazują duże zdolności adsorpcji tlenu [6] i wraz z substancją organiczną stanowią sorbent ograniczający migrację wodną m. in. arsenu (V) tworzącego z nimi trudno rozpuszczalne sole [8, 9, 20].

Usuwanie manganu polega podobnie jak usuwanie żelaza, na utlenieniu Mn (II) do Mn (IV) i wytrąceniu w postaci MnO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O będącej jedną ze stabilnych form manganu [17]; nierozpuszczalną w natlenianej wodzie w zakresie pH spotykanym w wodach mineralnych [2].

Stwierdzone obniżenie wartości ChZT, stężenia żelaza, manganu, arsenu do wartości normatywnych, świadczy o prawidłowym i skutecznym procesie „uzdatniania” wody zastosowanym w rozlewniach.

Obniżenie wartości utlenialności, świadczy o zmniejszeniu zawartości żelaza i zanieczyszczeń organicznych występujących w wodach podziemnych. Mogą być nimi m. in. sub-



stancje humusowe, wśród których dominują frakcje trudno rozpuszczalne w wodzie (kwaśy huminowe i hymatomelanowe oraz ich sole), których stężenie zależy przede wszystkim od rodzaju gleby w zlewni oraz budowy geologicznej warstw wodonośnych [21]. Wg *Ratajczaka* i wsp. [18], obecność substancji organicznej w wodach podziemnych może powodować zmiany hydrogeochemiczne – redukować jony żelaza (III) do żelaza (II), wykazywać działanie peptyzujące na zawiesiny wodorotlenków żelaza.

O zastosowaniu właściwych warunków procesu uzdatniania wody w rozlewni, świadczy również poziom przewodnictwa właściwego wody (w źródle i opakowanej), uznanego za dobry wskaźnik ogólnej mineralizacji wody, a wg *Hema* [8] służącego również do orientacyjnej oceny stężenia anionów: (chlorki, siarczany (VI)) i kationów: (wapń, magnez). Przewodność wody, wynikająca z obecności zanieczyszczeń organicznych jest zwykle nieznaczna [3].

Obserwowane różnice pomiędzy wartościami rH uzyskanymi dla danej wody wynikają z wymuszonej różnicy temperatury pomiaru  $E_h$  wody i czasu jaki upłynął od momentu pobrania próbki wody do pomiaru  $E_h$  (teren, laboratorium) oraz z metod uzdatniania wody zastosowanych w procesie jej rozlewania do opakowań jednostkowych. Stwierdzono, że otrzymane wartości rH dla badanych wód przy źródle mieściły się w granicach określających charakter redukcyjny wody. Odzwierciedlają one warunki tworzenia się wód podziemnych i świadczą o prawidłowej ich izolacji od powierzchni ziemi [4]. W procesie butelkowania warunki układu oksydacyjno-redukcyjnego ulegały zmianie w kierunku utleniających właściwości wody, nie osiągając jednak wartości rH > 25, dla której wg *Clarka* [1] roztwór określony jest jako utleniający.

Po wtórnym procesie nasycania wód dwutlenkiem węgla (rozl. II i III) wartości rH wód ulegały ponownie przesunięciu w kierunku redukcyjnym. Z porównania wartości rH danej wody ze źródła z wodą opakowaną wynika, że właściwości utleniająco-redukcyjne badanych wód nie uległy zmianie.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki stwierdzono, że:

- zastosowane w opisanych rozlewniach procesy produkcji wód związane z usuwaniem składników nietrwałych takich jak związki żelaza, manganu przez traktowanie wód powietrzem oraz nasycanie dwutlenkiem węgla nie powodują istotnych zmian właściwości redoks badanych wód przeznaczonych do konsumpcji;
- określenie wartości współczynnika rH wody może stanowić szybką, tanią i prostą (możliwość wykonania pomiarów w warunkach laboratoryjnych i terenowych) metodę kontroli procesu butelkowania wody, oceniającą skuteczność zarówno izolacji wody podziemnej od środowiska zewnętrznego oraz zastosowanych procesów: odżelaziania, i/lub odmanganiania, filtracji i saturacji dwutlenkiem węgla.

W toku realizacji są badania wody – polegające na określeniu właściwości utleniająco-redukcyjnych gazowanych  $\text{CO}_2$  i niegazowanych wód mineralnych oraz źródłanych rozlewanych w opakowania jednostkowe, podczas magazynowania w różnego rodzaju opakowaniach (szkło, PET) i o różnej pojemności – mające na celu uściślenie zakresu badań przechowalniczych wód wykonywanych dla określenia terminu przydatności danej wody do spożycia.

## WNIOSKI

1. Zastosowane w rozlewniach I, II i III technologie odżelaziania i saturacji wody dwutlenkiem węgla nie powodują zmian właściwości utleniająco-redukcyjnych charakterystycznych dla naturalnej wody pobranej bezpośrednio ze źródła.

2. Stwierdza się przydatność oznaczania współczynnika rH jako wskaźnika zmian właściwości redoks wody naturalnej w związku z jej wydobywaniem i rozlewaniem a także do oceny wpływu warunków produkcji na jakość wody udostępnianej do konsumpcji.

M. Drobnik, T. Latour

#### THE EFFECT OF TECHNOLOGICAL PROCESSES IN BOTTLED WATER PRODUCTION ON ITS REDOX PROPERTIES

##### Summary

The redox potential was measured in selected natural mineral and spring waters of different origin and chemical composition. To analyse the effect of the technological process the samples to be studied were collected at different stages of the bottling process: directly at the intake, at the beginning of the pipeline, after the deironing and/or demanganisation, after filtration, at the end of the pipeline and at the end of the process from the freshly filled bottles.

Along with the redox potential measurements, some physico-chemical parameters of the samples studied were determined: colour, turbidity, conductivity, pH value, susceptibility to oxidation, contents of iron, manganese, antimony and arsenic.

The potentiometric method applied to measure the redox potential was found suitable for the purpose of the study.

##### PIŚMIENNICTWO

1. Clark M. W.: Studies on Oxidation-Reduction. London, 1923.
2. Czajkowski M., Duliński W.: Usuwanie żelaza i manganu z naturalnych wód mineralnych przeznaczonych do butelkowania. Źródło. Krajowa Izba Gospodarcza „Przemysł Rozlewniczy”, 2001, 43–44.
3. Dojlido J., Zerbe J.: Instrumentalne metody badania wody i ścieków. Wyd. Arkady, Wydanie II, W-wa, 1997.
4. Dowgiałło J., Karski A., Potocki I.: Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol. Wyd. I, Warszawa 1969.
5. Drobnik M., Latour T.: Modyfikacja oraz walidacja spektrofotometrycznej metody oznaczania śladowych ilości antymonu w różnego typu wodach mineralnych. Roczn. PZH 2003, 54, 153–161.
6. Górski J.: Kształtowanie się jakości wód podziemnych utworów czwartorzędowych w warunkach naturalnych oraz wymuszonych eksploatacją. Instytut Kształtowania Środowiska, W-wa, 1981.
7. Grochmalicka J.: Właściwości redukcjno-utleniające wód mineralnych ze szczególnym uwzględnieniem kwasu L-askorbowego jako wskaźnika zmian zachodzących w danej wodzie. Praca habilitacyjna. Probl. Uzdrow. Warszawa, 1967, 5 (37), 2–72.
8. Hem J. D.: Study and Interpretation of the Chemical Characteristic of Natural Water. Geol. Surv. Wat. Supp. Pap. 1970, vol. 1473.
9. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Wyd. I, Warszawa 1993.
10. Latour T.: Kryteria oceny i wymagania dotyczące warunków produkcji i jakości wody w opakowaniach jednostkowych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2001, 9, 319–322.
11. Macioszczyk A.: Hydrogeochemia. Wydaw. Geologiczne, Wyd. I, W-wa, 1987.
12. PN-75/C-04594. Woda i ścieki. Badania zawartości arsenu. Oznaczanie arsenu metodą z dwuetylodwutiokarbaminianem srebra.
13. PN-85/C-04578/02. Woda i ścieki. Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą nadmanganianową.

14. PN-90/C-045. Woda i ścieki. Badania zawartości żelaza. Oznaczanie żelaza ogólnego i ogólnego rozpuszczonego metodą spektrofotometryczną z solą dwusodową kwasu batofenantrolinodwusulfonowego lub z 1,10-fenantroliną.
15. PN-91/C-04574. Woda i ścieki. Oznaczanie zawartości antymonu metodą kolorymetryczną z rodaminą B.
16. PN-92/C-04590/03. Woda i ścieki. Badania zawartości manganu. Oznaczanie manganu metodą formaldoxymową.
17. *Polański A; Smulikowski K.*: Geochemia. Wyd. Geol. Wydanie I, W-wa 1969.
18. *Ratajczak T., Witczak S.*: Mineralogia i geochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe. Zeszyt. Nauk. AGH, Geologia, 1983, zesz. 29.
19. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27.12.2000 r. w sprawie szczególnych warunków i wymagań sanitarnych przy produkcji naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych oraz wód stołowych w opakowaniach jednostkowych (Dz. U. Nr 4 poz. 38 z dnia 23.01.2001 r.).
20. *Szmytówna M.*: Balneochemia. Chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce. (Oznaczanie potencjału redoks. *J. Grochmalicka*). PZWL, wyd.. I, Warszawa, 1970, 59–60.
21. *Świdorska-Bróz M.*: Usuwanie substancji humusowych w wodnym środowisku alkalicznym. Ochrona Środowiska Wyd. Oddział Dolnośląskiego PZITS, 1988, 2 (35), 3–5.

Otrzymano: 2002.12.16