

MICHAŁ DROBNIK, TERESA LATOUR

BADANIA PORÓWNAWCZE POZIOMU WYKŁADNIKA WODOROWEGO rH
NATURALNEJ WODY ŹRÓDLANEJ NASYCONEJ CO₂ I NIEGAZOWANEJ,
PRZECHOWYWANEJ W RÓŻNYCH OPAKOWANIACH JEDNOSTKOWYCH

THE COMPARATIVE STUDIES OF THE HYDROGEN ION EXPONENT (rH) LEVEL IN
A NATURAL SPRING CARBONATED WATER AND UNSATURATED SPRING WATER
IN COURSE OF THE WATER PRESERVATION IN SINGLE PACKINGS

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 zbadanie wartości wykładnika wodorowego rH naturalnej wody źródlanej (nasyconej CO₂ i niegazowanej, butelkowanej w różnego typu i wielkości opakowania jednostkowe) w aspekcie kontroli jakości zdrowotnej oraz optymalizacji okresu przydatności wody do codziennego użycia w celach spożywczych.

WSTĘP

Naturalne wody źródlane są wodami podziemnymi o niskim stopniu mineralizacji, przeznaczonymi do powszechnego spożycia. Charakteryzują się stałością składu chemicznego, obecnością pierwiastków śladowych, czystością pod względem mikrobiologicznym [24].

Jednym ze wskaźników odzwierciedlającym stan fizyko-chemiczny anionów, kationów i cząsteczek niezdysonowanych obecnych w wodzie jest jej potencjał redoks.

Wielkość tego potencjału zależy m. in. od odczynu wody, stopnia utlenienia wielowartościowych pierwiastków, które występować mogą w wodzie na różnych poziomach utlenienia (żelazo, arsen, siarka, mangan, jod, azot), obecności związków organicznych typu huminianów, bituminów.

Obecnie pomiary potencjału redoks wykorzystywane są m. in. do oceny prawidłowości zachodzących procesów przy chlorowaniu wody w wodociągach, w procesach samooczyszczania wody lub w procesach biochemicznych oczyszczania ścieków [12].

Celem pracy było sprawdzenie przydatności wykładnika wodorowego rH – będącego funkcją potencjału redoks i odczynu (pH) – do oceny jakości naturalnej wody źródlanej, (nasyconej CO₂ i niegazowanej), butelkowanej w różnego rodzaju i wielkości opakowania jednostkowe – w czasie jej przechowywania (w terminie przydatności wody do spożycia oraz poza terminem).

Praca stanowi kontynuację badań dotyczących wpływu procesu butelkowania naturalnych wód mineralnych i naturalnych wód źródłanych w opakowania jednostkowe na potencjał oksydacyjno-redukcyjny tych wód [5, 6].

MATERIAŁ I METODY

Do badań użyto naturalną wodę źródlaną zawierającą 364,5 mg/dm³ składników mineralnych (w tym 229,9 mg wodorowęglanów, 20,78 mg siarczanów, 4,7mg chlorków, 67,72 mg wapnia, 11,82 mg magnezu, 6,50 mg sodu i 1,0 mg potasu);

- **niegazowaną**, rozlewana w opakowania z tworzywa sztucznego typu PET o pojemności 0,5 dm³, 5 dm³ i 10 dm³ oraz w szklane o poj. 0,33 dm³, 1,0 dm³
- **gazowaną** (sztucznie nasyconą CO₂), rozlewana w opakowania szklane o poj. 0,33 dm³, 1,0 dm³ oraz PET o poj. 0,5 dm³.

Opakowana zamknięte były zakrywkami (metalowymi lub plastikowymi) gwintowanymi z pierścieniem zabezpieczającym.

Wykonano następujące oznaczenia:

- **potencjału utleniająco-redukcyjnego (E_n)** – metodą elektrometryczną za pomocą pH/jonometru mikrokomputerowego typu CI-316 firmy „Elmetron” (Zabrze) i zespolonej platynowej elektrody redoks typu EPtAgP-323W, firmy „Eurosensar” (Gliwice).
- **odczytu (pH)** – wykonywano aparatem CI-316 za pomocą zespolonej elektrody pH – metrycznej typu ERH-11 firmy „Hydromet” (Gliwice) z jednoczesnym udziałem czujnika temperatury typu PT-100 firmy „Elmetron”.
- **przewodnictwa elektrycznego właściwego** – mierzonego konduktometrem typu N5722 firmy „Teleko” (Wrocław) stosując elektrodę typu N5751A.
- **chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT)**, zawartości w wodzie **żelaza** oraz **manganu** – oznaczanych przy zastosowaniu procedur analitycznych zawartych w Polskich Normach [20–22].

Szczegółowe opisy oznaczeń zamieszczone zostały we wcześniejszej pracy [5].

Pomiary ww. parametrów fizyko-chemicznych danej wody wykonywano w warunkach laboratoryjnych:

- po 24 godz. od momentu butelkowania wody;
- w cyklu kwartalnym w okresie czasu podanym na etykiecie opakowania **określającym termin przydatności** spożycia wody;
- w cyklu miesięcznym **po deklarowanych terminach przydatności** wód do spożycia, przy czym przedłużenie czasu obserwacji wynosiło od 4 do 6 m-cy.

W przeprowadzonym doświadczeniu cykl pomiarów wybranych parametrów fizyko-chemicznych wody butelkowanej* w opakowania z wyboru (typu PET i szklane – mniejsze objętości) lub z konieczności (PET – 5 i 10 dm³ – zgodnie z przepisami w duże opakowania tj. > 2 dm³ mogą być butelkowane tylko wody niegazowane) wynikał z 12 miesięcznych okresów przydatności do spożycia wody, podanych przez producenta na podstawie badań przechowalniczych (obejmujących cechy organoleptyczne oraz wymagania mikrobiologiczne) [28] i przedstawionych na etykiecie opakowania.

Z uwagi na szeroki asortyment butelkowanych wód i możliwości technologiczno-produkcyjne rozlewni, próby świeżo rozlanej wody w różne opakowania pochodziły z najbliższego (najkrótszego) okresu kalendarzowego.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy zastosowaniu testu *t-Studenta*, przyjmując prawdopodobieństwo hipotezy zerowej dla $P \leq 0,05$, przy 5–7 próbkach dla danego rodzaju i wielkości opakowania [7].

* dystrybucja wody może odbywać się w butelkach szklanych lub mających świadectwa jakości opakowaniach z tworzyw sztucznych [23, 24]

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wartości badanych parametrów fizyko-chemicznych wody ujmowanej bezpośrednio ze źródła wynosiły: $\text{pH} = 7,30$; $E_h = 296 \text{ mV}$, $\text{ChZT} = 3,6 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, stężenie żelaza $1,45 \text{ mg Fe(II)}/\text{dm}^3$ i manganu $0,14 \text{ mg}/\text{dm}^3$, przewodnictwo elektryczne właściwe $0,420 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$.

Zawarte w tabeli I wartości parametrów fiz.-chem. uzyskane w badanej wodzie niegazowanej i gazowanej świeżo butelkowanej w różne opakowania pod względem rodzaju i wielkości stanowiły dane wyjściowe do badań porównawczych i pełniły funkcję odniesienia w obliczeniach statystycznej znamienności.

Średnia wartość pH wody nasyconej dwutlenkiem węgla wynosiła $5,23 \pm 0,23$, wody niegazowanej $7,47 \pm 0,09$, a potencjału utleniająco-redukcyjnego odpowiednio $374 \pm 6 \text{ mV}$ i $328 \pm 11 \text{ mV}$. Obliczona wartość rH, wiążąca odczyn wody z jej potencjałem redoks, wynosiła odpowiednio dla ww. typu wody średnio $22,94 \pm 0,32$ oraz $25,84 \pm 0,25$ w 42 stopniowej skali redoks.

Wartość przewodnictwa elektrycznego właściwego dla wszystkich prób wody świeżo butelkowanej wynosiła średnio $0,379 \pm 0,003 \text{ mScm}^{-1}$, a utlenialność $2,9 \pm 0,1 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$. W wodzie nie stwierdzono w ilościach ponadnormatywnych obecności zarówno żelaza jak i manganu. Powyższe wyniki wskazują, że woda odpowiada wymaganiom określonym w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia dotyczącym jakości wód rozlewanych w opakowania jednostkowe [24].

Z tabeli II, w której przedstawiono zakresy wartości potencjału redoks oraz odczynu (pH) wody (w całym przedziale czasowym badań) wynika, że zmiany statystycznie znamienne (w stosunku do wartości uzyskanych w wodzie świeżo opakowanej) występowały w większości badanych próbach.

Na podstawie obliczonych wartości „ $t_{0,05}$ ” rozkładu normalnego przy określonej liczbie stopni swobody wynika, że większe zmiany zarówno w wartościach pH jak i E_h obserwowano w wodzie „po terminach jej przydatności do spożycia” zwłaszcza w wodzie niegazowanej. Zaznaczyć należy, że wyniki badań odnośnie wody nienasyconej dwutlenkiem węgla obarczone są większym procentowym współczynnikiem zmienności aniżeli wody nasyconej CO_2 .

W celu określenia kierunku i charakteru obserwowanych zmian, na rycinach 1 i 2 przedstawiono dla poszczególnych typów wody rozlanej w różnego typu opakowania jednostkowe, średnie wartości wykładnika wodorowego rH wody, przyjmując jako zmienną niezależną czas jaki upłynął od momentu zabutelkowania danej wody.

Z ryciny 1 wynika, że wartości wykładników wodorowych wody nasyconej CO_2 niezależnie od rodzaju opakowania, w ciągu 16 m-cy obserwacji ulegały stopniowemu zmniejszaniu przy czym granice spadku wynosiły $2,2 - 2,4$ jednostki wg *Clarka*. Następnie wielkości rH nieznacznie zwiększały się osiągając końcowe wartości mieszczące się w przedziale $20,8 - 21,7 \text{ j}$.

W badanej wodzie niegazowanej (ryc. 2), butelkowanej w opakowania szklane ($0,33$ i $1,0 \text{ dm}^3$) i typu PET ($0,5 \text{ dm}^3$), w okresie przydatności wody do spożycia obserwowano zmiany (co do kierunku i natężenia) o podobnym jak wyżej charakterze. Po tym czasie stwierdzono stopniowy ok. 5% wzrost rH tego typu wody. W wodzie rozlewanej w PET-y o pojemności $5,0$ oraz $10,0 \text{ dm}^3$ obserwowane zmiany były wolniejsze z uwagi na to, że wartości rH w porównaniu z ww. wodą uzyskano dopiero po 1,5 roku od momentu zabutelkowania.

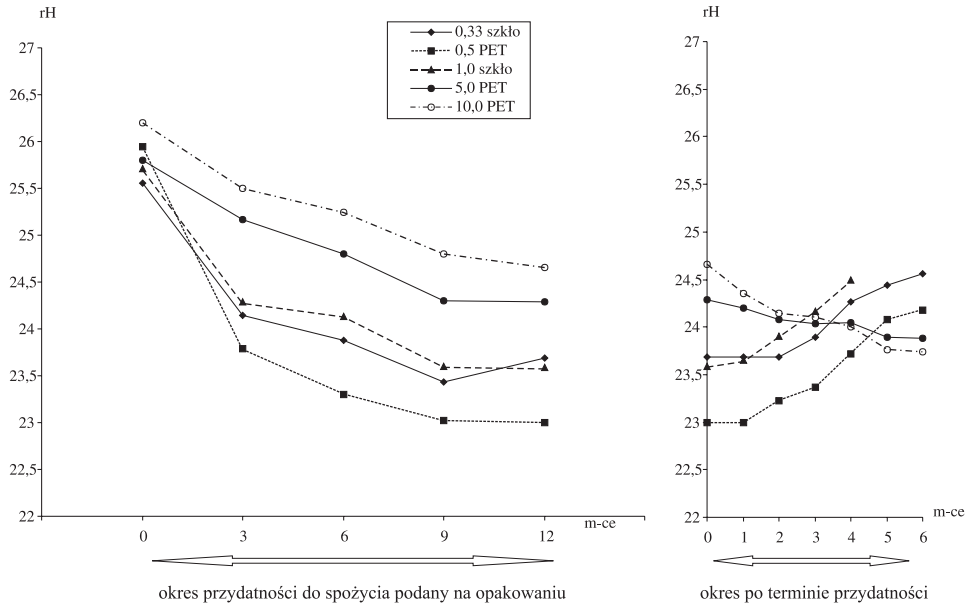
Tabela I. Podstawowe właściwości fizyko-chemiczne wody butelkowanej (świeżej – po rozlaniu) (wartości średnie i odchylenia standardowe)
 The basic physical and chemical properties of bottled water (soon after the pouring) (mean values and standard deviations)

Woda	Opakowanie wody		pH	Potencjał redoks E_h [mV]	Przewodnictwo elektryczne właściwe [mScm ⁻¹]	rH	Utlenialność [mgO ₂ /dm ³]	Zawartość w mg/dm ³	
	pojemność [dm ³]	rodzaj						żelazo	mangan
gazowana CO ₂	0,33	szkło	5,13 ± 0,02	373 ± 10	0,378 ± 0,026	22,69 ± 0,38	2,8 ± 0,2	< 0,02	< 0,02
	0,5	PET	5,50 ± 0,04	369 ± 7	0,377 ± 0,006	23,30 ± 0,29	2,9 ± 0,1	„	„
	1,0	szkło	5,07 ± 0,03	381 ± 8	0,382 ± 0,014	22,84 ± 0,34	2,8 ± 0,1	„	„
niegazowana	0,33	szkło	7,56 ± 0,12	318 ± 21	0,377 ± 0,040	25,55 ± 0,82	2,9 ± 0,1	„	„
	0,5	PET	7,54 ± 0,04	326 ± 9	0,375 ± 0,029	25,95 ± 0,38	3,0 ± 0,0	„	„
	1,0	szkło	7,48 ± 0,18	323 ± 11	0,379 ± 0,022	25,71 ± 0,72	2,9 ± 0,1	„	„
	5,0	PET	7,44 ± 0,08	328 ± 18	0,380 ± 0,013	25,80 ± 0,76	2,7 ± 0,2	„	„
	10,0	PET	7,34 ± 0,10	346 ± 12	0,382 ± 0,018	26,20 ± 0,60	2,9 ± 0,0	„	„

Tabela II. Odczyn i potencjał utleniająco-redukcyjny wody w trakcie jej przechowywania (wartości średnie i odchylenia standardowe)
 The hydrogen ion activity and reduction potential in course the water preservation (mean values and standard deviations)

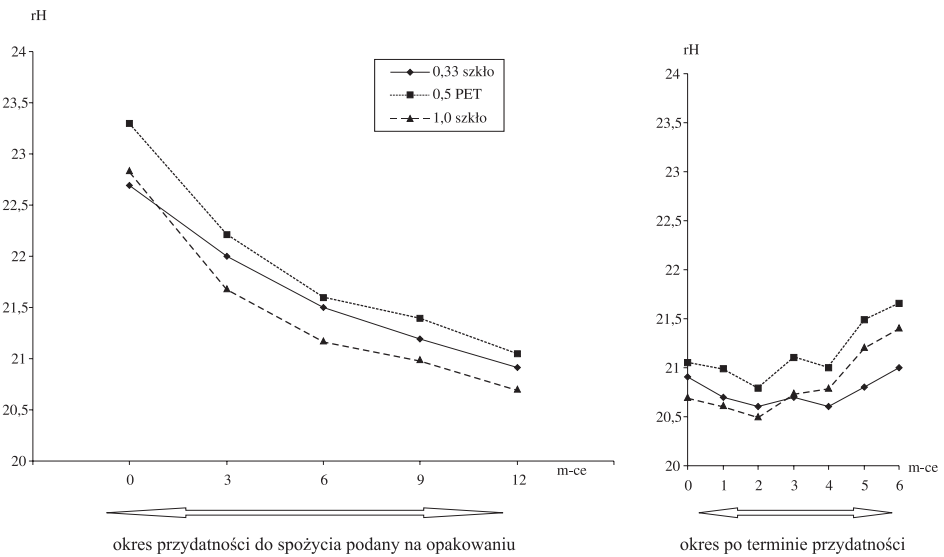
Woda	Opakowanie wody		Zakres pH				Zakres potencjału redoks [mV]			
	pojemność [dm ³]	rodzaj	w terminie spożycia	po terminie spożycia	w terminie spożycia	po terminie spożycia	w terminie spożycia	po terminie spożycia	w terminie spożycia	po terminie spożycia
gazowana CO ₂	0,33	szkło	5,04* ± 0,02	5,13 ± 0,01	5,03* ± 0,03	5,10 ± 0,04	325* ± 4	373 ± 9	313* ± 6	316* ± 5
	0,5	PET	5,16* ± 0,05	5,40* ± 0,03	5,16* ± 0,02	5,22* ± 0,03	322* ± 10	375 ± 7	313* ± 8	339* ± 4
	1,0	szkło	4,90* ± 0,02	5,07 ± 0,01	4,92* ± 0,03	5,04 ± 0,02	327* ± 6	381 ± 8	315* ± 6	340* ± 7
niegazowana	0,33	szkło	7,25* ± 0,09	7,64 ± 0,11	6,96* ± 0,06	7,08* ± 0,07	268* ± 8	308 ± 10	293* ± 13	312 ± 11
	0,5	PET	7,48 ± 0,12	7,80* ± 0,16	6,70* ± 0,08	7,15* ± 0,15	241* ± 14	311 ± 18	288* ± 14	297* ± 19
	1,0	szkło	7,20* ± 0,05	7,62 ± 0,09	6,18* ± 0,04	7,18* ± 0,06	276* ± 9	314* ± 10	337* ± 7	304* ± 11
	5,0	PET	7,14* ± 0,18	7,44 ± 0,26	6,54* ± 0,09	6,96* ± 0,16	300* ± 16	328 ± 12	324* ± 15	311* ± 16
	10,0	PET	7,34 ± 0,06	7,82* ± 0,14	6,85* ± 0,08	7,96* ± 0,16	299* ± 18	317* ± 21	301* ± 8	262* ± 14

* – różnice statystycznie znaczne dla $P \leq 0,05$



Ryc. 1. Zachowanie się poziomu wykładnika wodorowego rH w wodzie butelkowanej nasyconej CO₂ w czasie jej przechowywania

The alteration of the hydrogen ion exponent (rH) level in a bottled water saturated CO₂ in course of the water preservation



Ryc. 2. Zachowanie się poziomu wykładnika wodorowego rH w wodzie butelkowanej niegazowanej w czasie jej przechowywania

The alteration of the hydrogen ion exponent (rH) level in a bottled unsaturated water in course of the water preservation

Podkreślić należy, że w końcowym etapie badań uzyskana średnia wartość wykładnika wodorowego niegazowanej wody butelkowanej (niezależnie od rodzaju i wielkości opakowania) osiągnęła poziom rH wody surowej ujętej bezpośrednio ze źródła.

DYSKUSJA

Już w starożytności ludy wschodnie, odróżniały do picia wodę „żywą” tj. wodę pobraną wprost ze źródła oraz wodę „martwą” czyli „odstałą” [10]. Obecnie mówi się o zjawisku „starzenia się” wody, określając w ten sposób całość zjawisk zachodzących w różnych wodach w czasie ich przechowywania.

Zjawiska te obejmują zmiany m.in.: • wartościowości oligopierwiastków tj. pierwiastków podgrup metali ciężkich zwłaszcza żelaza, manganu, miedzi a przez to zmianę ich aktywności biologicznej i zdolności wejścia do związku metalo-organicznego; • potencjału redukcyjno-utleniającego wód; • stężeń gazów rozpuszczonych w wodzie.

Wśród czynników, które wpływają na właściwości redoksove wody ważne są przede wszystkim jej składniki mogące występować w różnym stopniu utlenienia a ponadto wg *Haissinsky'ego* [11] produkty radiolizy wody, w wyniku których powstaje wodór, nadtlenek wodoru, rodnik nadtlenowy i tlen.

Na potencjał oksydacyjno-redukujący wody użytej do doświadczeń mogą wpływać np. układy oparte na reakcjach redoksowych żelaza, manganu, obecność dwutlenku węgla, który rozpuszczony w wodzie wpływa na jej odczyn, żywe organizmy, które w naturalnej wodzie nie są w stanie równowagi termodynamicznej ze względu na swój wzrost i życiowe procesy.

Z uwagi na to, że wody o różnym typie (składzie chemicznym i stopniu mineralizacji) wykazują niejednakowe skłonności do zmian potencjału elektrodowego spowodowane np. częściowym wydzielaniem się rozpuszczonych składników gazowych oraz występowaniem różnych procesów redoksowych, do badań użyto wodę źródlaną pochodzącą z jednego źródła.

Wodę prosto z ujęcia (0,036% woda niskozmineralizowana z przewagą wodorowęglanu wapnia, zawierająca m. in. ponadnormatywną ilość żelaza, wykazująca podwyższoną dozwoloną wartość ChZT) przed rozlaniem w opakowania jednostkowe poddawano procesowi odżelaziania przez napowietrzanie.

O prawidłowości i skuteczności przeprowadzonego procesu „uzdatniania” wody [2, 14] oprócz zmniejszenia stężenia żelaza świadczą także mniejsze wielkości ChZT (mówiące o niewystępowaniu w nich w ilościach ponadnormatywnych związków typu organicznego np. humusowych) oraz pozostającej na niezmiennym poziomie w całym przedziale czasowym prowadzenia badań – wartości przewodnictwa elektrolitycznego, odzwierciedlającego zawartość w wodzie zdysocjowanych składników mineralnych.

Odczyn wód słabozmineralizowanych zależy od procentowego udziału w nich: CO_2 , H_2CO_3 oraz jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} [3, 17]. Odczyn (pH) badanej świeżo butelkowanej wody gazowanej (powstałej w wyniku nasycenia wody w saturatorach – dwutlenkiem węgla) był średnio o 2,24 jednostki pH niższy od odczynu wody niegazowanej. Związane jest to z zawartością CO_2 w wodzie niskozmineralizowanej, posiadającej małą pojemność buforową [16]. *Lescoeur* zwraca uwagę na współlistnienie w wodzie równowagi kwasowo-zasadowej, jak i równowagi między obecnymi w niej substancjami utleniającymi i redukującymi, a więc między wartościami pH i E_h [18].

Wartości potencjału redoks mieszczą się dla różnych wód podziemnych wg *Macioszczyk* [19] w zakresie od „+0,8” do „-4” V, określając warunki tworzenia się tych wód i łatwo ulegają zmianom w kontakcie wody ze środowiskiem zewnętrznym, z którego tlen odgrywa rolę najistotniejszą.

W wyniku zastosowania procesu napowietrzania w przygotowaniu badanej wody do rozlewania, zmianie ulegają jej właściwości utleniające – średnia wartość współczynnika redoks rH – jako funkcji potencjału utleniająco-redukującego i odczynu wody (pH) – wzrosła średnio o 1,4 jednostki w skali redoks wg *Clarka* [1], w stosunku do rH wody, ujętej bezpośrednio ze źródła, osiągając wartość $rH > 25$, (śr. 25,8), przyjętą przez *Souciego* [25] jako granicę określającą warunki utleniające.

Obecność jak i wielkość stężenia CO_2 w wodzie wpływa w sposób zasadniczy na utrzymanie w układzie niskiego potencjału oksydacyjno-redukcyjnego [9]. Po nasyceniu dwutlenkiem węgla wody uzdatnionej średnia wartość rH uległa zmianie w kierunku redukującym (zmniejszenie rH o 2,9 jedn.), znajdując się w obszarze, w którym woda nie posiada właściwości redukujących ($rH < 17$), jak też utleniających.

W czasie przechowywania badanej wody, wartości rH ulegały w różnym tempie stopniowemu zmniejszaniu. Po terminach przydatności wody do spożycia obserwowano zahamowanie tego trendu spadkowego – osiągnięte wartości rH były stałe lub ulegały wzrostowi; dotyczy to zwłaszcza wody niegazowanej rozlanej w opakowania o małej pojemności bez względu na rodzaj opakowania.

Początkowe różne poziomy wykładnika wodorowego rH oraz obserwowane w trakcie przechowywania zmiany tego wykładnika tłumaczyć można m. in. czynnikami fizycznymi (nieuszczelnienie zamknięcia opakowania [26], przenikalność gazu przez ściany – dot. opak. PET [8]), czynnikami chemicznymi (oddziaływanie CO_2 , O_2) czy też mikrobiologicznymi [19].

Nasycenie wody dwutlenkiem węgla, w stopniu prowadzącym do powstania badanej wody tzw. wysokonasyczonej (zawierającej wg przepisów od 4000 do 6000 $\text{mg CO}_2/\text{dm}^3$), mimo ułatwienia się CO_2 powoduje, że ilość jego pozostająca w opakowaniu jest wystarczająca i zabezpiecza wodę przed dopływem tlenu, stanowiąc pewnego rodzaju barierę ochronną – nie następuje naruszenie stanu równowagi i wytrącanie węglanów. Proces ten nie ma miejsca w wodzie niegazowanej opakowanej szczególnie w PET, której skład może ulegać zmianie w wyniku oddziaływania powietrza.

Na podstawie piśmiennictwa wiadomo, że na procesy chemiczne w wodach podziemnych wpływają również różnego rodzaju bakterie (np. żelaziste, manganowe), które rozwijają się w tych wodach w ściśle określonych warunkach termicznych, redoks, zakwaszenia i mineralizacji [4, 19, 27].

W wodach podziemnych powszechnie występują bakterie żelaziste, powodujące przechodzenie Fe(II) na wyższy poziom utlenienia i stanowią naturalną mikroflorę. Na ogół uważa się, że rozwój tych bakterii w niewielkim stopniu zależy od stężenia żelaza w wodzie. Mogą one bujnie rozwijać się zarówno przy stężeniu żelaza rzędu $0,02 \text{ mg}/\text{dm}^3$ jak i przy $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Przy stężeniach ponad $14 \text{ mg Fe}/\text{dm}^3$ bakterie żelaziste nie rozwijają się [13]. Obszar występowania bakterii żelazistych ograniczony jest wartościami $\text{pH} = 2,5 - 10,0$ oraz $E_h = 0,1 - 0,9 \text{ V}$.

Woda analizowana w niniejszym doniesieniu, obejmuje swym zasięgiem ww. zakresy zarówno pod względem odczynu wody jak i potencjału utleniająco-redukcyjnego.

Badania wód wykonywane zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia [24] (w celu sprawdzenia czystości mikrobiologicznej wody) nie obejmują rutynowych badań za-

wartości bakterii np. żelazistych. W związku z tym nie należy wykluczyć obecności tych bakterii i ich wpływu na wartość potencjału redoks wody, tym bardziej, że nie jest stosowane (w myśl ww. rozporządzenia) promieniowanie ultrafioletowe w odniesieniu do samej wody w trakcie jej ujmowania, odżelaziania i rozlewania w opakowania jednostkowe.

Różne poziomy wykładników wodorowych wody niegazowanej rozlanej w opakowania o różnej wielkości (zwłaszcza 5 i 10 dm³ PET) – wynikać mogą także z proporcji objętości wody do powierzchni całkowitej danego opakowania. Wg obliczeń wynoszą one odpowiednio: dla 1,0 dm³ szkło i 0,5 dm³ PET – 1,32; dla 0,33 dm³ szkło – 1,10 a więc są porównywalne. W przypadku zastosowania opakowań wykonanych z tworzyw sztucznych o pojemności 5 i 10 dm³, proporcje te wynoszą 2,82 i 3,75 co powoduje, że występująca wymiana gazowa jest wolniejsza – stąd uzyskiwane minimalne wartości rH tej wody stwierdzone są po dłuższym czasie obserwacji.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono zmiany (o podobnym charakterze), w niektórych oznaczanych parametrach fiz.-chem. wody użytej do badań wynikające z jej długotrwałego przechowywania, przy czym bardziej zaznaczone one były w wodzie niegazowanej rozlanej zwłaszcza w mniejsze opakowania.

W powiązaniu z danymi przedstawionymi przez *Kucharskiego* [15] dotyczącymi polskiego rynku naturalnych wód mineralnych i źródłanych rozlewanych w opakowania jednostkowe, przy stałe rosnącym udziale wód niegazowanych w stosunku do wód gazowanych oraz wód butelkowanych do opakowań z tworzyw sztucznych w stosunku do opakowań szklanych – należy stwierdzić, że istnieje konieczność wzbogacenia metod analitycznych wspomagających stosowane badania przechowalnicze wody do określania terminu przydatności do konsumpcji wody opakowanej bez jej zmian jakościowych.

Konkludując, badania porównawcze wykładników wodorowych wody świeżo butelkowanej i wody w trakcie jej przechowywania pozwalają na ocenę aktywności fizjologicznej danej wody oraz uchwycenie zmian zachodzących w czasie.

Określenie wartości wykładnika rH stanowić może dodatkowy, prosty, tani oraz szybki sposób kontrolowania jakości wody rozlewanej w opakowania jednostkowe w trakcie jej magazynowania, transportu, dystrybucji w odpowiednich warunkach (temperatura, światło).

WNIOSKI

1. Obserwowane zmiany odczynu i potencjału redoks przechowywanej naturalnej wody źródłanej zależą zwłaszcza od obecności CO₂ a także rodzaju i wielkości opakowania jednostkowego.

2. Wartość współczynnika redoks rH wody źródłanej pozwala na kontrolę jej jakości w trakcie przechowywania w opakowaniach jednostkowych m. in. z uwzględnieniem nie/szczelności mechanicznej zamknięcia opakowania lub budowy wewnątrz-przestrzennej tworzywa sztucznego, która nie stanowi bariery dla CO₂ lub O₂.

3. Określenie wykładnika wodorowego rH może być przydatne w badaniach przechowalniczych służących wyznaczeniu terminu przydatności do spożycia wody butelkowanej w opakowanie szklane jak i z tworzywa sztucznego typu PET.

M. Drobnik, T. Latour

THE COMPARATIVE STUDIES OF THE HYDROGEN ION EXPONENT (rH) LEVEL IN A NATURAL SPRING CARBONATED WATER AND UNSATURATED SPRING WATER IN COURSE OF THE WATER PRESERVATION IN SINGLE PACKINGS

Summary

Redox properties of the low mineralized unsaturated and saturated natural spring water determined with the aid of hydrogen ion exponent (rH). There was marked: redox potential, hydrogen ion activity (pH), electrical conductivity, and also consument oxygen (ChZT) for the bottled water in the glass or plastic containers of various sizes during preservation of the water, taking into consideration the utility limits as well as after the limited utility period.

The sort of packing, its size and the water preservation period in the packing essentially influence the values of the hydrogen index in the examined water.

Statistically important changes of pH values and E_h appeared in the most of examined samples. The essential changes were confirmed in unsaturated especially in the PET type containers. The conclusion was: the determination of hydrogen ion exponent (rH) of the water may be applied to the water quality control during the preservation in a single packing.

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. Ciężkowski W.: Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Poradnik metodyczny. Wyd. WTN, Wydanie I, Wrocław 2002.
4. Dowgiałło J., Karski A., Potocki I.: Geologia surowców balneologicznych Wyd. Geologiczne, Wydanie I, W-wa 1969.
5. Drobnik M., Latour T.: Badania wpływu procesów technologicznych w toku produkcyjnym wód butelkowanych na ich właściwości utleniająco-redukcyjne. Roczn. PZH 2003, 54, 275–286.
6. Drobnik M., Latour T.: Badania właściwości utleniająco-redukujących butelkowanej naturalnej wody źródłanej związane z jej produkcją i przechowywaniem w opakowaniach jednostkowych. Bromat. Chem. Toksykol. – w druku.
7. Freund J.E.: Podstawy nowoczesnej statystyki. PWE, Wydanie I, W-wa 1968.
8. Gertig H.: Żywność a zdrowie. PZWŁ, Wyd. I, W-wa, 1996.
9. Grochmalicka J.: Właściwości redukcyjno-utleniające wód mineralnych ze szczególnym uwzględnieniem kwasu L-askorbowego jako wskaźnika zmian zachodzących w danej wodzie. Praca habilitacyjna. Probl. Uzdrow. W-wa, 1976, 5 (37), 2–72.
10. Gübeli-Litscher O.: Chemische Untersuchung von Mineralwässern. Innsbruck, 1948.
11. Haissinsky M.: La chimie nucleiare et ses applications. Paris, 1957, 397.
12. Hermanowicz W., Dożańska W., Dojlido J., Kozirowski B.: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady, Wydanie I, W-wa 1976.
13. Hoffmann M.: Metodyka badań geologicznych na potrzeby magazynowania podziemnego oraz sztucznego zasilania wód podziemnych. Wyd. Geol. W-wa 1978.
14. Kostrzewa E., Gabryelewicz B., Konarczak T.: Niektóre zagadnienia uzdatniania wód podziemnych. Wyd. PZITS, Wrocław 1995, 4 (59), 19–22.
15. Kucharski M.: Naturalne wody mineralne i źródlane w opakowaniach jednostkowych. Źródło. Kraj. Izba Gospod. „Przemysł Rozlewniczy”, 2000, 22–23.
16. Latour T.: Kryteria oceny i wymagania dotyczące warunków produkcji i jakości wody w opakowaniach jednostkowych. Gaz, Woda, Techn, Sanitar. 2001, 9, 319–322.

17. *Latour T.*: Wody z zawartością dwutlenku węgla. Aspekty geochemiczne, biologiczne i technologiczne. Wody mineralne i napoje. Źródło. Krajowa Izba Gospodarcza „Przemysł Rozlewniczy”, 2001, 26–29.
18. *Lescoeur L.*: Une conception électronique de la thérapeutique hydrominérale. Kongressbericht der ISMH, München 1953, 95.
19. *Macioszczyk A.*: Hydrogeochemia. Wydaw. Geologiczne. Wydanie I, W-wa 1987.
20. PN-85/C-04578/02. Woda i ścieki. Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą nadmanganianową.
21. 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.
22. PN-92/C-04590/03. Woda i ścieki. Badania zawartości manganu. Oznaczanie manganu metodą formaldoxymową.
23. Recommended International Code of Hygiene Practice for the Collecting, Processing and Marketing of Natural Mineral Waters. Codex Alimentarius vol. K 1990.
24. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18.04.2003 r. w sprawie szczególnych warunków oraz wymagań w zakresie przestrzegania zasad higieny w procesie produkcji lub obrotu naturalnymi wodami mineralnymi i naturalnymi wodami źródłanymi (Dz. U. Nr 89 poz. 842).
25. *Souci S.W.*: Handbuch der Lebensmittelchemie, 1941, 3, 48–54.
26. *Sziwa D., Latour T., Czajka K.*: Badania zmian zachodzących w wodach opakowanych w trakcie ich przechowywania w zależności od rodzaju wody, rodzaju opakowania i obecności lub stopnia nasycenia dwutlenkiem węgla. Sprawozdanie z działalności PZH, 2001, 208–209.
27. *Turoboyski L.*: Hydrobiologia techniczna. PWN, Wydanie I, W-wa 1979.
28. *Wojtasik A., Ratkowska B.*: Wody mineralne w żywieniu człowieka. Źródło. Krajowa Izba Gospodarcza „Przemysł Rozlewniczy”, 2001, 30–35.

Otrzymano: 2003.08.08