

Składam serdeczne podziękowania

Pani prof. dr hab. inż. Żanecie Polkowskiej
za czas poświęcony w trakcie realizacji pracy doktorskiej,
wszechstronną i życzliwą pomoc,
wsparcie, wyrozumiałość oraz cierpliwość

Panu prof. dr hab. inż. Jackowi Namieśnikowi
za cenne wskazówki w trakcie redagowania prac
oraz motywację do działania

Pracownikom i Doktorantom
Katedry Chemii Analitycznej
za miłą i serdeczną atmosferę pracy

W szczególny sposób pragnę podziękować
Rodzinie
za ogromne wsparcie w każdej sytuacji

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW WYSTĘPUJĄCYCH W TEKŚCIE	4
WSTĘP	6
I CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	8
1.1 ZNACZENIE WODY W LUDZKIM ORGANIZMIE.....	8
1.2 SPOŻYCIE WÓD BUTELKOWANYCH.....	10
1.3 RODZAJE WÓD BUTELKOWANYCH.....	11
1.3.1 NATURALNA WODA MINERALNA.....	11
1.3.2 WODA ŹRÓDLANA	12
1.3.3 WODA STOŁOWA	13
1.3.4 WODA LECZNICZA	13
1.4 WYBRANE SPOSOBY KLASYFIKACJI WÓD PODZIEMNYCH	14
1.5 WYMAGANIA JAKOŚCIOWE DLA NATURALNYCH WÓD MINERALNYCH, WÓD ŹRÓDLANYCH ORAZ WÓD STOŁOWYCH.....	16
1.5.1 PARAMETRY ORGANOLEPTYCZNE.....	16
1.5.2 PARAMETRY MIKROBIOLOGICZNE.....	17
1.5.3 PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE	18
1.6 POZIOMY ZAWARTOŚCI SKŁADNIKÓW NIEORGANICZNYCH W WODACH BUTELKOWANYCH NA ŚWIECIE	19
1.7 ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ WÓD BUTELKOWANYCH.....	31
1.7.1 OBSZAR UJĘCIA WODY	32
1.7.2 EKSPLOATACJA UJĘCIA WODY	34
1.7.3 PROCESY UZDATNIA WODY	35
1.7.4 MATERIAŁ OPAKOWANIA ORAZ WARUNKI DYSTRYBUCJI.....	37
1.7.4.1 Szkło	37
1.7.4.2 PET	38
1.8 PROBLEMY, WYZWANIA I ROZWIĄZANIA ZWIĄZANE Z ANALITYKĄ WÓD Z WYKORZYSTANIEM CHROMATOGRAFII JONOWEJ	45
1.8.1 MOŻLIWOŚCI I OGRANICZENIA CHROMATOGRAFII JONOWEJ	45
1.8.2 PODSTAWY TEORETYCZNE TECHNIK WIELOWYMIAROWYCH	46
1.8.3 PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ DWUWYMIAROWEJ CHROMATOGRAFII JONOWEJ W ANALITYCE WÓD	47
II CEL PRACY	52
III CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	54
3.1 STOSOWANE ODCZYNNIKI I APARATURA POMIAROWA.....	54

3.2	PRZYGOTOWANIE NACZYŃ LABORATORYJNYCH WYKORZYSTYWANYCH W CZASIE BADAŃ	55
3.3	STOSOWANE METODYKI OZNACZANIA WYBRANYCH ANALITÓW W PRÓBKACH WÓD BUTELKOWANYCH.....	55
3.3.1	OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WYBRANYCH ANIONÓW ORAZ KATIONÓW Z WYKORZYSTANIEM CHROMATOGRAFII JONOWEJ	55
3.3.2	OPRACOWANIE NOWEJ METODYKI WYKORZYSTUJĄCEJ DWUWYMIAROWĄ CHROMATOGRAFIĘ JONOWĄ DO OZNACZANIA ANIONÓW W PRÓBKACH WÓD LECZNICZYCH.....	58
3.3.2.1	Konfiguracja elementów dwuwymiarowego układu chromatograficznego	58
3.3.2.2	Przygotowanie wzorców	60
3.3.2.3	Dobór parametrów pracy układu oraz optymalizacja warunków rozdzielania analitów	60
3.3.2.3.1	Wycinanie pików	60
3.3.2.3.2	Temperatura pracy kolumn chromatograficznych.....	62
3.3.2.3.3	Program elucji	62
3.3.2.4	Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych metodyki analitycznej	63
3.3.3	OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TOC Z WYKORZYSTANIEM MINERALIZACJI UTLENIAJĄCEJ.....	66
3.4	OCENA WPŁYWU WYBRANYCH CZYNNIKÓW ZEWNĘTRZNYCH NA POTENCJALNE ZMIANY SKŁADU RÓŻNEGO TYPU WÓD BUTELKOWANYCH	67
3.4.1	CHARAKTERYSTYKA PRÓBEK WÓD BUTELKOWANYCH.....	67
3.4.2	WYBRANE CZYNNIKI ZEWNĘTRZNE	68
3.4.3	POZIOMY ZAWARTOŚCI OZNACZONYCH ANIONÓW I KATIONÓW	69
3.4.3.1	Bezpośrednio po otwarciu opakowań.....	69
3.4.3.1	Po ekspozycji próbek na działanie wybranych czynników zewnętrznych	93
3.4.4	POZIOMY ZAWARTOŚCI OZNACZONEJ WARTOŚCI TOC	99
3.4.4.1	Bezpośrednio po otwarciu opakowań.....	99
3.4.4.2	Po ekspozycji próbek na działanie czynników zewnętrznych	103
3.4.5	KORELACJE POMIĘDZY ANALITAMI OZNACZONYMI W PRÓBKACH WÓD BUTELKOWANYCH	106
3.5	OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ANIONÓW Z WYKORZYSTANIEM DWUWYMIAROWEJ CHROMATOGRAFII JONOWEJ W RZECZYWISTYCH PRÓBKACH WÓD LECZNICZYCH.....	110
IV	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	112
	STRESZCZENIE.....	113
	ABSTRACT.....	114
	LITERATURA.....	115
	DOROBEK NAUKOWY.....	120
	ZAŁĄCZNIK.....	122

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW WYSTĘPUJĄCYCH W TEKŚCIE

Skrót/ Akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
AMPA	Aminomethylphosphonic Acid	Kwas aminometylofosfonowy
AP	Alkylphenols	Alkilofenole
CD	Conductometric Detector	Detektor konduktometryczny
CV	Coefficient of Variation	Współczynnik zmienności
<i>p,p'</i> – DDD	1,1-dichloro-2,2-bis(4chlorophenyl) ethane	1,1-dichloro-2,2bis(4chlorofenylo) etan
<i>p,p'</i> – DDE	1,1-dichloro-2,2-bis(4chlorophenyl) ethylene	1,1-dichloro-2,2bis(4chlorofenylo) etylen
<i>p,p'</i> – DDT	1,1,1-trichloro-2,2-bis(4chlorophenyl) ethane	1,1,1-trichloro-2,2bis(4chlorofenylo) etan
DBAA	Dibromoacetic acid	Kwas dibromooctowy
DCAA	Dichloroacetic acid	Kwas dichlorooctowy
EFSA	European Food Safety Authority	Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności
EPA	Environmental Protection Agency	Agencja Ochrony Środowiska
FCM	Food Contact Materials	Materiały przeznaczone do kontaktu z żywnością
GV	Guideline Value	Wartość wytyczna
α – HCH	α - Hexachlorocyclohexane	α – Heksachlorocykloheksan
β – HCH	β - Hexachlorocyclohexane	β – Hexachlorocykloheksan
γ – HCH	γ - Hexachlorocyclohexane	γ – Hexachlorocykloheksan
δ – HCH	δ - Hexachlorocyclohexane	δ – Hexachlorocykloheksan
HDPE	High Density Polyethylene	Polietylen o dużej gęstości
IAS	Intentionally Added Substances	Związki dodane celowo
IBWA	International Bottled Water Association	Międzynarodowe Stowarzyszenie Wody Butelkowanej
IC-MS	Ion Chromatography – Mass Spectrometry	Chromatografia jonowa w połączeniu ze spektrometrią mas
IC-MS-MS	Ion Chromatography - Tandem Mass Spectrometry	Chromatografia jonowa w połączeniu z tandemową spektrometrią mas
ILSI	International Life Science Institute	Międzynarodowy Instytut Nauk Przyrodniczych
LOD	Limit of Detection	Granica wykrywalności
LOQ	Limit of Quantification	Granica oznaczalności
MAC	Maximum Admissible Concentration	Najwyższe dopuszczalne stężenie
MBAA	Monobromoacetic acid	Kwas monobromooctowy
MCAA	Monochloroacetic acid	Kwas monochlorooctowy
MCL	Maximum Contaminant Level	Najwyższy dopuszczalny poziom zanieczyszczeń
MDL	Method Detection Limit	Granica wykrywalności metodyki
MQL	Method Quantitation Limit	Granica oznaczalności metodyki
NDIR	Nondispersive Infrared sensor	Niedispersyjny analizator podczerwieni
NIAS	Non Intentionally Added Substances	Związki dodane w sposób niezamierzony
Nwm	Natural Mineral Water	Naturalna woda mineralna

Skrót/ Akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
PA	Polyamide	Poliamid
PCV	Polyvinyl chloride	Polichlorek winylu
PET	Poly(ethylene terphthalate)	Poli(tereftalanu etylenu)
PFBuS	Perfluorobutane sulfonate	Sulfonian perfluorobutanowy
PFDA	Perfluorodecanoic acid	Kwas perfluorodekanowy
PFDODA	Perfluorododecanoic acid	Kwas perfluorododekanowy
PFDS	Perfluorodecane sulfonate	Sulfonian perfluorodekanowy
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	Kwas perfluoroheptanowy
PFHxA	Perfluorohexanoic acid	Kwas perfluoroheksanowy
PFHxS	Perfluorohexane sulfonate	Sulfonian perfluoroheksanowy
PFNA	Perfluorononanoic acid	Kwas perfluorononanowy
PFOA	Perfluorooctanoic acid	Kwas perfluorooctanowy
PFOS	Perfluorooctane sulfonate	Sulfonian perfluorooctanowy
PFOSA	Perfluorooctane sulfonamide	Sulfonoamid perfluorooctanowy
PFTDA	Perfluorotetradecanoic acid	Kwas perfluorotetradekanowy
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	Kwas perfluoroundekanowy
SODIS	Solar Water Disinfection	Słoneczna dezynfekcja wody
SQ	Standard of Quality	Standard jakości
TCAA	Trichloroacetic Acid	Kwas trichlorooctowy
TDS	Total Dissolved Soil	Całkowita liczba składników mineralnych
THM	Trihalomethanes	Trihalogenometany
THPFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	Kwas perfluorooctanosulfonowy
TOC	Total Organic Carbon	Całkowity węgiel organiczny
UE	European Union	Unia Europejska
UV	Ultraviolet Radiation	Promieniowanie ultrafioletowe
WHO	World Health Organization	Światowa Organizacja Zdrowia
WL	Therapeutic Water	Woda lecznicza
WWA	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
WŻ	Spring Water	Woda źródlana

WSTĘP

Naturalne wody mineralne są częścią europejskiego dziedzictwa kulturowego. Jedne z pierwszych w Europie, zachowanych do dziś, wzmianek na temat korzystnego ich działania sięgają roku 460 roku p.n.e., a ich autorstwo przypisuje się Hipokratesowi. W starożytnym Rzymie dużą rolę odgrywały termy, czyli łaźnie, w których przebywanie miało ogromne znaczenie nie tylko ze względów higienicznych i prozdrowotnych, ale także było ważną częścią kultury i życia społecznego. Zwyczaj rozlewania wód ze źródeł sięga czasów rzymskich. Przewożono je wówczas w beczkach lub amforach, by móc leczyć ludzi w odległych zakątkach całego imperium [1].

Praktyki te kontynuowano w wieku XVI, wykorzystując do tego celu butelki i naczynia gliniane. Wówczas to naturalne wody mineralne z miast takich jak *Spa* w Belgii, *Vichy* we Francji czy *Ferrarelle* we Włoszech znane były w całej Europie. Co ciekawe, w większości tych miast nadal znajdują się uzdrowiska, które cieszą się dużym uznaniem i stałym zainteresowaniem. To właśnie tym kurortom przypisuje się początki przemysłu rozlewniczego. Jego tradycja zaś, wywodzi się z zainteresowania możliwością kontynuacji rozpoczętej przez kuracjuszy terapii, również po opuszczeniu uzdrowiska, w warunkach domowych [1].

Kolebką rozlewnictwa wód mineralnych w Polsce jest Beskid Sądecki. Pierwsza rozlewnia wód powstała w Krynicy-Zdroju w 1806 roku. Kolejne: w Krościenku n/Dunajcem (1829 r.), Iwoniczu-Zdroju (1856 r.), Szczawnicy (1860 r.) i Wysowej-Zdroju (1860 r.). Polski potencjał rozlewniczy bardzo ucierpiał w wyniku I i II wojny światowej. Gwałtowny rozwój rynku wód butelkowanych nastąpił dopiero na początku lat 90-tych. Powstało wówczas wiele rozlewni prywatnych, spółdzielcze natomiast były przejmowane przez rozmaite spółki [2].

W dużej mierze, intensywny rozwój rozlewnictwa związany jest z początkami powstającego w Polsce rynku PET. Butelki wykonane z PET pojawiły się na w Polsce na przełomie 1989/1990 roku, w efekcie zmian gospodarczych spowodowanych otwarciem rynku. Szereg ich zalet, takich jak: lekkość, transparentność, wysoka wytrzymałość, odporność na tłuczenie sprawił, że zostały dostrzeżone przez producentów i zaczęły wypierać butelki wykonane ze szkła. Początkowo gotowe butelki wyłącznie importowano, jednak ze względu na wysokie koszty transportu producenci zaczęli rozważać możliwość ich produkcji w Polsce. Pierwszą rozdmuchiarkę do preform uruchomiono w 1992 roku. Początkowo preformy pochodziły wyłącznie z importu, ich produkcję w Polsce rozpoczęła marka Alpla w roku 1994. Natomiast w roku 1995 firma Elana zapoczątkowała produkcję granulatu PET

i od tego czasu, niemal od zera, powstawał w Polsce rynek PET, którego wielkość aktualnie szacowana jest na 150 tys. ton rocznie [3].

Obecnie zainteresowanie wodą butelkowaną stale rośnie. W Polsce średnie roczne spożycie wody butelkowanej na mieszkańca w 2013 roku wyniosło 83 litry i było mniejsze, niż w innych krajach o podobnych warunkach klimatycznych. Dla przykładu, w Niemczech osiągnęło ono 144 l, w Czechach 110 l, zaś na Słowacji 92 l na mieszkańca. Może to sugerować, że na polskim rynku ciągle jest miejsce na wzrost popytu na wody butelkowane [4].

Stale rosnąca popularność wód butelkowanych sprawia, że niezwykle istotne staje się analizowanie nie tylko ich składu mineralnego, ale przede wszystkim zawartości ewentualnych zanieczyszczeń, ze szczególnym uwzględnieniem związków organicznych. Wody butelkowane, w tym aspekcie, są szczególnym przypadkiem, ponieważ poza pierwotnymi zanieczyszczeniami organicznymi pochodzącymi z obszaru ujęcia, istnieje możliwość zanieczyszczenia ich wtórnie, w trakcie procesów rozlewniczych i uzdatniających lub w wyniku nieprawidłowych warunków transportu i przechowywania [5].

W ostatnich latach można zauważyć zwiększony wzrost zainteresowania badaniami, nad możliwością migracji produktów, których domniemanym źródłem jest materiał opakowania, ulegający degradacji pod wpływem czynników zewnętrznych. Wyniki tych badań są niezwykle istotne, nie tylko z punktu widzenia konsumentów w tradycyjnym rozumieniu, ale także z uwagi na fakt powszechnego wykorzystywania butelek PET, w procesie dezynfekcji słonecznej (SODIS) w krajach rozwijających się. Jest to prosta, tania i efektywna metoda stosowana w celu pozbycia się z wody mikroorganizmów patogenicznych, polegająca na ekspozycji butelek z wodą na kilkunastogodzinne działanie promieni słonecznych oraz bardzo wysokiej temperatury [6, 7]

I CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1.1 Znaczenie wody w ludzkim organizmie

Zawartość wody w ludzkim organizmie zależna jest od wielu czynników: płci, aktywności fizycznej, temperatury otoczenia oraz wilgotności powietrza - i zmienia się w ciągu całego życia. Ciało człowieka najwięcej wody zawiera w okresie płodowym oraz w pierwszych miesiącach życia. Płyny ciała stanowią prawie 60% ogólnej masy ciała kobiety i około 70% masy ciała mężczyzny. W praktyce różnica ta wiąże się nie tylko z różnym zapotrzebowaniem na wodę, ale pociąga za sobą również szereg innych konsekwencji, na przykład odmienną tolerancję na trucizny.

Woda jest niezbędna w każdej czynności życiowej organizmu i bierze udział we wszystkich procesach biologicznych i fizycznych, m.in.:

- umożliwia formowania kęsów w jamie ustnej,
- pośredniczy w transporcie i przyswajaniu substancji odżywczych,
- nawilża wdychane powietrze,
- uczestniczy w procesach oddychania oraz przemianie pożywienia w energię,
- usuwa zbędne produkty przemiany materii,
- rozcieńcza trucizny,
- ochrania narządy wewnętrzne,
- amortyzuje stawy,

to tylko nieliczne przykłady [8].

Dzienne zapotrzebowanie dorosłego człowieka na wodę mieści się w granicach od 30 do 50 ml na kilogram masy ciała i zależy przede wszystkim od aktywności fizycznej, rodzaju przyjmowanej żywności, temperatury otoczenia oraz wilgotności powietrza. Wartość ta waha się od 2 litrów u osoby o masie ciała 50 kg i małej aktywności fizycznej do 12 litrów i więcej u osoby o masie ciała 90 kg przy wyťažonej aktywności fizycznej. W wysokiej temperaturze człowiek w stanie spoczynku może tracić nawet pół litra wody na godzinę. W tej sytuacji do utrzymania równowagi wodnej konieczne jest przyjmowanie odpowiedniej ilości wody i soli mineralnych, zwłaszcza chlorku sodu (nawet do 30 g dziennie). Przy dużej aktywności fizycznej, związanej z wykonywaniem pracy zawodowej, uprawianiem sportu, a także przy zwiększonej temperaturze otoczenia lub w trakcie przebywania na dużych wysokościach straty wody są większe, niż przy wykonywaniu codziennych czynności, dlatego muszą być one uzupełniane przez odpowiednio zwiększoną konsumpcję płynów. Dzienne zapotrzebowanie na wodę wzrasta również w przypadku kobiet w ciąży (około 30 ml

dziennie) ze względu na formowanie się płodu oraz powstawanie wód płodowych. W przypadku kobiet karmiących piersią, zapotrzebowanie to jest większe i powinno wynosić 650 – 700 ml dziennie dla zachowania prawidłowego bilansu płynów [8].

W normalnych warunkach pobieranie płynów jest regulowane przez uczucie pragnienia, które jednak z reguły pozostaje w tyle za zapotrzebowaniem organizmu na wodę. Odstęp czasu, który upływa od pojawienia się pragnienia i podjęcia odpowiednich działań (wypicia napoju, jego strawienia, przebiegu procesu metabolizmu i uzupełnienia zapotrzebowania organizmu na wodę) jest na tyle długi, że zagraża wystąpieniem objawów odwodnienia.

W przypadku, gdy zasoby wody nie zostaną w porę uzupełnione, woda przemieszcza się z komórek do przestrzeni pozakomórkowej w celu wyrównania stężeń. Następstwem tego jest odwodnienie wewnątrzkomórkowe, którego objawami jest upośledzone wydzielanie śliny i wysychanie jamy ustnej, rozdrażnienie, bezsenność, zaczerwienienie skóry, utrata apetytu, osłabienie sił fizycznych oraz zaburzenia koordynacji ruchów. Zmniejszeniu ulega wówczas ilość moczu oraz wydalanych produktów przemiany materii (mocznik, kreatynina i inne) które powodują zatrucie organizmu. W dłuższym czasie zbyt niski poziom diurezy może prowadzić do kamicy nerkowej, na skutek przepływu przez nerki bardzo zagęszczonego moczu. Przy zbyt niskiej podaży płynów ograniczona zostaje także ilość wydalanego potu, co przy wysokiej temperaturze otoczenia może być przyczyną przegrzania organizmu [9].

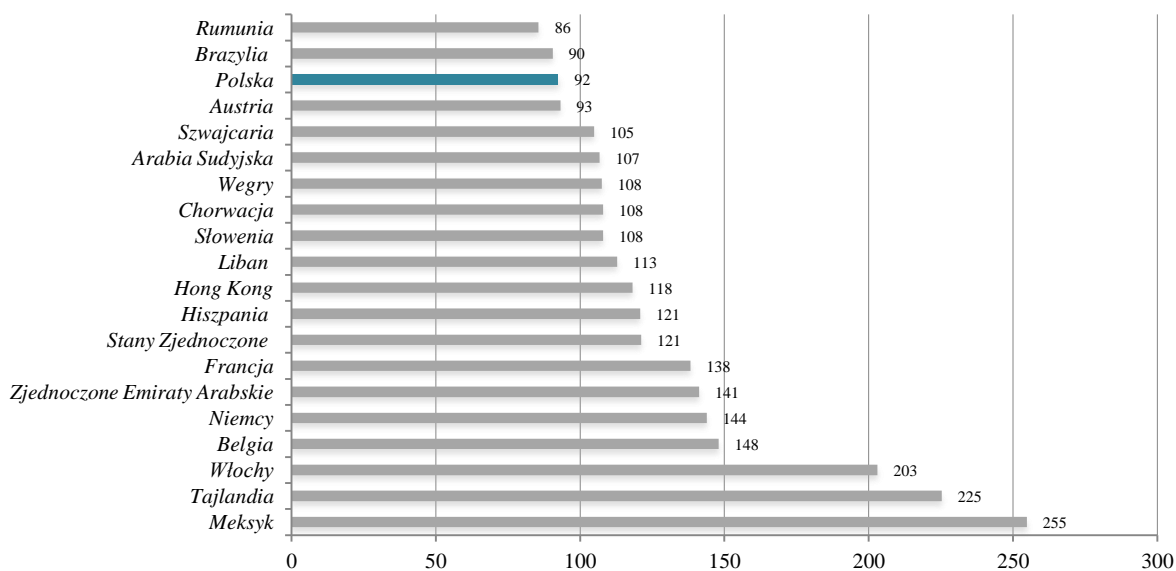
Utrata 3% wody powoduje uczucie zmęczenia, ból głowy oraz zawroty głowy i udar cieplny. Przy utracie 10% wody odwodnienie zagraża życiu. Szczególnie narażone na odwodnienie są małe dzieci oraz osoby starsze, ze względu na fakt, iż po pięćdziesiątym roku życia odczuwanie pragnienia ulega stałemu zmniejszeniu się w miarę upływu lat. Do znacznego deficytu wody w organizmie dochodzi w przypadku wystąpienia takich zaburzeń w funkcjonowaniu organizmu, jak biegunka, wymioty, wysoka gorączka, obfite pocenie oraz cukrzyca. W zależności od ubytku wody wyróżnia się odwodnienie niewielkie (utrata 5% wody), umiarkowane (utrata 10% wody) oraz poważne (utrata 15% wody). Za regulację bilansu wodnego, poza ośrodkiem pragnienia, odpowiedzialny jest układ pokarmowy oraz krwionośny i nerki. Funkcje dodatkowe spełnia układ oddechowy oraz skóra [9].

Ze względu na duże różnice w zawartości poszczególnych składników mineralnych w komercyjnie dostępnych wodach butelkowanych, zrozumienie potencjalnie pożytecznych i szkodliwych skutków ich wpływu staje się ważnym aspektem przy wyborze typu wody butelkowanej. Picie wody mineralnej jest bardzo łatwym sposobem na uzupełnienie niedoboru składników mineralnych (na przykład wapnia, magnezu, jodu, fosforu czy żelaza)

[10]. Woda jest niezwykle istotny składnikiem diety każdego z nas, a pomimo tego zwykle pomijana jest w większości piramid żywieniowych. Każdy rodzaj żywności zawiera jakiś procent wody, jednak ona sama, ze względu na swój indywidualny profil składników odżywczych, może zostać uznana za żywność [11].

1.2 Spożycie wód butelkowanych

Wody butelkowane są produktem spożywczym, który z roku na rok cieszy się coraz większą popularnością wśród konsumentów z różnych grup wiekowych. Rynek wód jest najdynamiczniej rozwijającą się gałęzią całego sektora napojów bezalkoholowych. Światowa konsumpcja w roku 2014 przekroczyła 260 milionów litrów. Według najnowszego raportu IBWA (International Bottled Water Association) już w 16 państwach, z światowego rankingu, średnie roczne spożycie w przeliczeniu na osobę przekracza 100 litrów. Natomiast w przypadku krajów z czołówki rankingu (Meksyk, Tajlandia oraz Włochy) wartość ta przekracza 200 litrów [12, 13]. Porównanie średniego spożycia wody butelkowanej, przypadające na statystycznego mieszkańca, dla wybranych krajów świata przedstawiono na rysunku 1:



Rysunek 1. Średnie roczne spożycie wody butelkowanej dla wybranych krajów świata w litrach na osobę w roku 2014 [13].

Stale rosnąca popularność wód sprzedawanych w opakowaniach jednostkowych jest efektem wielu czynników. Za najistotniejszy z nich uważana jest dostępność. Wodę w butelce można kupić dziś nie tylko w każdym sklepie z żywnością, ale także w przeważającej większości punktów usługowych. Ciekawe jest to, że popyt na wodę butelkowaną jest

zupełnie niezależny od jakości wody wodociągowej. Świadczyć może o tym fakt, iż największa sprzedaż wód butelkowanych odnotowywana jest w krajach wysoko rozwiniętych, w których to woda wodociągowa, w większości, charakteryzuje się wysoką, a nawet bardzo wysoką jakością [14].

Produkt ten swój sukces bez wątpienia zawdzięcza skutecznym zabiegom marketingowym, których głównym zadaniem jest zniechęcanie konsumentów do korzystania z wody wodociągowej poprzez sugerowanie, że wody w opakowaniach są zdecydowanie lepszej jakości. Jednocześnie picie wody z butelki, utożsamianie jest z prowadzeniem higienicznego trybu życia, dbaniem o zdrowie, kondycję fizyczną oraz urodę, nie zaś wyłącznie z zaspokajaniem pragnienia [15].

Ponadto, nie bez znaczenia są indywidualne preferencje oraz rosnąca świadomość konsumentów związana z korzyściami, jakie daje regularne spożywanie naturalnych wód mineralnych. Woda butelkowana często wybierana jest jako alternatywa dla wody wodociągowej ze względu na jej nieakceptowany przez wielu ludzi smak oraz zapach, będący efektem ubocznym stosowania metod uzdatniających wykorzystujących środki chemiczne. [16].

1.3 Rodzaje wód butelkowanych

1.3.1 Naturalna woda mineralna

W Polsce, zgodnie z ustawą o bezpieczeństwie żywności i żywienia z dnia 25 sierpnia 2006 roku (Dz.U. 2006 Nr 171 poz. 1225), naturalna woda mineralna, to *„woda podziemna wydobywana jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi, różniąca się od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi pierwotną czystością pod względem chemicznym i mikrobiologicznym oraz charakterystycznym stabilnym składem mineralnym, a w określonych przypadkach także właściwościami mającymi znaczenie fizjologiczne, powodującymi korzystne oddziaływanie na zdrowie ludzi”* [17].

Aktualne obowiązująca definicja powstała w roku 2010, w efekcie ujednoczenia przepisów krajowych z wymaganiami unijnymi, w oparciu o dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2009/54/WE z dnia 18 czerwca 2009 roku w sprawie wydobywania i wprowadzania do obrotu naturalnych wód mineralnych [18, 19]. Mimo, że od poprzedniej definicji różnią ją zaledwie trzy wyrazy - „w określonych przypadkach” - w zasadniczy sposób zmieniły one jej znaczenie. Do roku 2010 każda naturalna woda mineralna miała wykazywać korzystnie oddziaływanie na zdrowie ludzi, co wynikało z faktu zawartości

składników mineralnych na określonym poziomie. Wprowadzona zmiana spowodowała, że każda woda podziemna, spełniająca określone warunki pierwotnej czystości, rozlewana do butelek może być nazwana naturalną wodą mineralną, niezależnie od stopnia mineralizacji. W praktyce oznacza to, że spośród wszystkich wód butelkowanych dostępnych na rynku, tylko wybrane będą charakteryzowały się taką ilością składników mineralnych, które mogą mieć znaczenie fizjologiczne powodujące korzystne oddziaływanie na zdrowie ludzi.

Różnice w równoległe funkcjonujących definicjach mają swoje źródło w początkach przemysłu rozlewniczego. Przepisy dotyczące wód butelkowanych stosowane w Unii Europejskiej oparte są na określeniach, jakie stosowano we Francji w XIX wieku, kiedy rozpoczęto tam butelkować przemysłowo wody wydobywane spod ziemi. Wody te nazywano wodami mineralnymi, nawiązując do ich pochodzenia z podziemnych pokładów wodonośnych. Nie zwracano wówczas uwagi na poziom zawartych w wodzie składników mineralnych i nazwę tę stosowano niezależnie od poziomu mineralizacji wody. Podobne nazewnictwo wody wydobywanej spod ziemi stosowano też w innych krajach zachodnioeuropejskich, opierając na się łacińskim czasowniku „*minare*”, co znaczy „kopać” [20].

Natomiast w krajach Europy Środkowej nazewnictwo dotyczące wód podziemnych ukształtowało się na podstawie ustaleń przyjętych na Międzynarodowym Kongresie Balneologicznym w Nauheim, w Niemczech, 26 września 1911 roku. Przyjęto wówczas, że pod pojęciem wód mineralnych rozumie się takie wody, których zawartość rozpuszczalnych substancji stałych wynosi więcej niż 1000 mg w 1 kg wody. W Polsce nazewnictwo ustalone w Nauheim przyjęło się jeszcze przed wojną, wypierając stosowaną wcześniej nazwę „wody kruszcowe”. Oficjalnie wprowadzono je w roku 1954 na I Ogólnopolskim Zjeździe Balneologicznym w Inowrocławiu [20].

1.3.2 Woda źródłana

Poza naturalną wodą mineralną, oferowaną w opakowaniach jednostkowych, jest woda źródłana, którą w/w ustawa definiuje jako: *„wodę podziemną wydobywaną jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi, pierwotnie czystą pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, nieróżniącą się właściwościami i składem mineralnym od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określonej w przepisach ustawy z dnia 7 czerwca 2001 roku o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków”* [17, 21].

1.3.3 Woda stołowa

Trzecią kategorią wód zdefiniowanych w w/w rozporządzeniu jest woda stołowa, która jest produktem powstałym przez dodanie:

a) naturalnej wody mineralnej lub soli mineralnych zawierających co najmniej jeden składnik mający znaczenie fizjologiczne, np.: sód, magnez, wapń, chlorki, siarczany, wodorowęglany lub węglany do wody źródlanej albo

b) wody źródlanej lub soli mineralnych, o których mowa w punkcie a)

do naturalnej wody mineralnej [17].

1.3.4 Woda lecznicza

Odrębną kategorią wód oferowanych w opakowaniach jednostkowych są wody lecznicze. Zgodnie z polskim prawodawstwem, wody lecznicze zaliczane są do kopalin, dlatego też podlegają one regulacjom prawa geologicznego i górniczego. Zgodnie z Dz.U. 2011 Nr 163 poz. 981 wodami leczniczymi określa się obecnie wody: *„podziemne nie zanieczyszczone pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, odznaczające się naturalną zmiennością cech fizycznych i chemicznych o zawartości rozpuszczonych składników mineralnych stałych, nie mniej niż 1000 mg/dm³ (wody mineralne) lub jednego z wymienionych poniżej składników (wody swoiste):*

- ✓ jonu żelazawego – nie mniej niż 10 mg/dm³ (żelaziste),
- ✓ jonu fluorkowego – nie mniej niż 2 mg/dm³ (fluorkowe),
- ✓ jonu jodkowego – nie mniej niż 1 mg/dm³ (jodkowe),
- ✓ siarki dwuwartościowej – nie mniej niż 1 mg/dm³ (siarkowe),
- ✓ kwasu metakrzemowego – nie mniej niż 70 mg/dm³ (krzemowe),
- ✓ radonu – nie mniej niż 74 Bq/dm³ (radoczynne)
- ✓ dwutlenku węgla niezwiązanego – nie mniej niż 250 mg/dm³ (kwasowęglowe i szczawy)” [22].

Wody lecznicze są wykorzystywane powszechnie do celów balneoterapeutycznych w uzdrowiskach oraz sanatoriach. Najpowszechniej wykorzystywane są do kuracji pitnych, nazywanych w balneologii krenoterapią. Metoda ta wywiera bezpośrednie działanie miejscowe na przewód pokarmowy, a pośrednio wpływa również na funkcjonowanie całego organizmu. W zależności od zawartości poszczególnych składników mineralnych stosowanej wody i ich wzajemnych proporcji, kuracja może poprawić metabolizm, łagodzić dolegliwości żołądkowe, pomaga też leczyć nerki oraz walczyć z cukrzycą. Poza krenoterapią, innymi,

powszechnie stosowanymi metodami terapeutycznymi w balneologii, są kąpiele oraz inhalacje [23].

Spośród wielu rodzajów wód uznanych za lecznicze, tylko nieliczne są pakowane i oferowane w sprzedaży detalicznej. Związane jest to przede wszystkim z małą wydajnością źródeł, z których są one pozyskiwane. Butelkowane wody lecznicze najczęściej pochodzą z renomowanych uzdrowisk, które mają wieloletnią tradycję w zakresie ich stosowania. Ich sprzedaż detaliczna umożliwia pacjentom kontynuację kuracji leczniczej stosowanej w uzdrowisku lub sanatorium, bądź też prowadzenie jej w warunkach domowych. Ze względu na swój specyficzny charakter, wody lecznicze najczęściej sprzedawane są w aptekach i specjalistycznych punktach sprzedaży. Produkty te oferowane są w opakowaniach w formie ciemnozielonych lub ciemnobrązowych butelek o pojemności od 0,5 do 1,5 l, wykonanych ze szkła lub tworzywa sztucznego oraz w opakowaniach kartonowych o pojemności 5 l.

Wymagania, jakim powinna sprostać woda lecznicza, określa 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. 2006 nr 80 poz. 565) [24].

1.4 Wybrane sposoby klasyfikacji wód podziemnych

Skład wody podziemnej w znacznym stopniu zależy od rodzaju oraz budowy skał, z którymi ma ona bezpośredni kontakt. Rozmaitość minerałów tworzących skorupę ziemską, ilość procesów hydrogeochemicznych (sorpcyjne, utlenianie i redukcja, ługowanie, wietrzenie, hydroliza) a także parametrów (ciśnienie, temperatura) mających wpływ na ich przebieg sprawia, iż różnorodność naturalnych wód mineralnych jest bardzo duża [25]. Powoduje to duże trudności w stworzeniu jednolitego i uniwersalnego systemu klasyfikacji wód, nawet w przypadku, gdy pod uwagę bierze się jedynie ich skład. Dlatego, zarówno w hydrologii, jak i balneologii, wyróżnić można kilka sposobów klasyfikacji wód, w zależności od wybranego parametru charakterystycznego [26].

Jednym z powszechniej stosowanych w celach komercyjnych parametrów jest TDS, czyli całkowita liczba składników mineralnych, zgodnie z którą możemy wyróżnić kilka stopni ogólnej mineralizacji wód (Tabela 1a). Woda występująca w przyrodzie jest roztworem wieloskładnikowym, w którym rozpuszczone substancje nieorganiczne nazywane są domieszkami. Do podstawowych składników wód mineralnych, których zawartość decyduje o stopniu mineralizacji, należą aniony: chlorkowy, wodorowęglanowy i siarczanowy

oraz kationy: sodowy, potasowy, wapniowy i magnezowy. W zależności od tego, który ze składników występuje na określonym poziomie stężeń, możemy wyróżnić odpowiednio wody: chlorkowe, wodorowęglanowe, sodowe, wapniowe, magnezowe itd. (Tabela 1b).

Uzupełnieniem tej klasyfikacji jest wprowadzenie tak zwanych składników swoistych, zwanych również specyficznymi, którymi są pierwiastki lub związki chemiczne o potwierdzonym działaniu leczniczym (Tabela 1c). Do najbardziej znanych należą: żelazo, brom, jod, mangan, dwutlenek węgla [27].

Niektóre ze składników wody, w zależności od tego, na jakim poziomie stężeń występują, nadają jej specyficzne właściwości. Na tej podstawie można wyróżnić wody o różnym stopniu twardości, zasoleniu czy nasyceniu dwutlenkiem węgla (Tabela 1d, e, f).

Ze względu na temperaturę wyróżniamy wody zimne oraz wody termalne, wśród termalnych dodatkowo możemy wyróżnić wody letnie, ciepłe oraz gorące (Tabela 1g).

Tabela 1. Wybrane sposoby klasyfikacji wód podziemnych

Rodzaj wody	Parametr	Jednostka	Literatura
<i>a) Podział naturalnych wód mineralnych ze względu na stopień mineralizacji</i>			
Bardzo niskozmineralizowana	TDS < 50		
Niskozmineralizowana	TDS 50 – 500	[mg/l]	[28]
Średnizmineralizowana	TDS 500 – 1500		
Wysokozmineralizowana	TDS >1500		
<i>b) Podział naturalnych wód mineralnych za względu na zawartość wybranych składników podstawowych</i>			
Chlorkowe	chlorki > 200		
Wodorowęglanowe	wodorowęglany > 600		
Siarczanowe	siarczany >200	[mg/l]	[28]
Sodowe	sód > 200		
Wapniowe	wapń >150		
Magnezowe	magnez > 50		
<i>c) Podział naturalnych wód mineralnych za względu na zawartość wybranych składników swoistych</i>			
Żelaziste	żelazo > 1		
Bromkowe	brom > 5		
Jodkowe	jod > 1		
Manganowe	mangan > 1	[mg/l]	[28]
Szczawowe	CO ₂ >250		
Fluorkowe	fluor > 1		
Siarczkowe	siarka > 1		
Arsenowe	arsen > 0,7		
<i>d) Podział wód ze względu na stopień zasolenia</i>			
Słodkie	Cl ⁻ <5		
Lekko słone	Cl ⁻ 5 – 30		
Słonawe	Cl ⁻ 30 –150	[mg/l]	[28]
Bardziej słone	Cl ⁻ 150 – 300		
Słone	Cl ⁻ 300 – 1000		
Mineralne	Cl ⁻ 1000 – 10000		

Rodzaj wody	Parametr	Jednostka	Literatura	
<i>e) Podział wód ze względu na stopień twardości</i>				
Bardzo miękka	$Ca^{2+} + Mg^{2+} 0 - 0,5$	[mq/l]	[28]	
Miękka	$Ca^{2+} + Mg^{2+} 0,5 - 1$			
Średnio twarda	$Ca^{2+} + Mg^{2+} 1 - 2$			
Twarda	$Ca^{2+} + Mg^{2+} 2 - 4$			
Bardzo twarda	$Ca^{2+} + Mg^{2+} > 4$			
<i>f) Podział wód ze względu na stopień nasycenia CO₂</i>				
Nie nasycone	brak CO ₂	[mg/l]	[28]	
Niskonasycone	CO ₂ < 1500			
Średnionasycone	CO ₂ 1500 – 4000			
Wysokonasycone	CO ₂ 4000 – 6000			
<i>g) Podział wód ze względu na temperaturę</i>				
Zimne	< 20	[°C]	[8]	
Termalne	Letnie			20 – 30
	Ciepłe			30 – 40
	Gorące			> 40

1.5 Wymagania jakościowe dla naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych oraz wód stołowych

Wody w opakowaniach zaliczane są do środków spożywczych, dlatego podlegają regulacjom ustawy z 2006 roku o bezpieczeństwie żywności i żywienia (z późniejszymi zmianami [17, 18]). Szczegółowe wymagania dotyczące kwestii parametrów jakościowych oraz technologicznych dla tych produktów określają od 1997 roku kolejne rozporządzenia ministra zdrowia. Wprowadzane do nich zmiany związane były z nowelizacją w/w ustawy, a także z koniecznością wdrażania dyrektyw europejskich dotyczących naturalnych wód mineralnych [19, 29]. Aktualnie obowiązujące rozporządzenia ministra zdrowia w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych szczegółowo określa wyznaczniki jakościowe, które można zaliczyć do trzech kategorii parametrów:

- organoleptycznych,
- mikrobiologicznych,
- fizykochemicznych [30].

1.5.1 Parametry organoleptyczne

Określone w w/w rozporządzeniu parametry organoleptyczne: smak, zapach barwa oraz mętność, chociaż w niewielkim stopniu wpływają na jakość wody pod względem zdrowotnym, określone są głównie z uwagi na odczucia konsumentów. Pozytywne, bądź negatywne wrażenia smakowe wody w dużej mierze zależą od kwestii indywidualnych i z reguły mają charakter subiektywny. Jednak, to głównie w oparciu o nie, konsumenci

dokonują wyboru określonego produktu [31]. W tabeli 2 zebrano najwyższe dopuszczalne wartości dla parametrów organoleptycznych, określonych dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi.

Tabela 2. Wymagania organoleptyczne określone dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

Wskaźnik jakości	Najwyższa dopuszczalna wartość	Jednostka	Literatura
Smak	niewyczuwalny obcy	–	[30]
Zapach	niewyczuwalny obcy	–	
Barwa	15	[mg/l]	
Mętność	3	[mg/l]	

W znacznym stopniu za smak wody odpowiedzialne są wybrane jej składniki, które jeżeli występują w określonym stężeniu, nadają im specyficzny charakter. Przykładowo smak:

- kwaśny - nadaje wodzie znaczna zawartość dwutlenku węgla;
- słony - wykazują wody z dużą zawartością chlorków;
- gorzki - wyczuwa się przy picciu wody zawierającej siarczany;
- alkaliczny - w przypadku wód z dużą zawartością wodorowęglanów;
- metaliczny - smak nadają wodzie związki żelaza i jodu [32].

Powszechnie praktykowanym w rozlewniach wód zabiegiem, mającym na celu w sposób korzystny zmodyfikować smak wody, zwłaszcza alkaliczny lub gorzki, jest nasycanie jej dwutlenkiem węgla [33].

1.5.2 Parametry mikrobiologiczne

Najważniejszą cechą wód w opakowaniach, z punktu widzenia bezpieczeństwa zdrowotnego, jest ich stan mikrobiologiczny [34]. Zgodnie z w/w rozporządzeniem, w Polsce, tak jak w pozostałych krajach UE, źródłem wody butelkowanej może być jedynie pierwotnie czysta woda głębinowa. Charakteryzuje się ona stosunkowo niską zawartością węgla organicznego, a także występowaniem mikroorganizmów autochtonicznych, nie mających praktycznie żadnego wpływu na zdrowie przeciętnego konsumenta oraz organoleptycznymi cechami wody [35, 36].

W wodzie surowej z ujęcia, nie mogą występować żadne mikroorganizmy chorobotwórcze lub wskazujące na kontakt z zanieczyszczeniem. Dotyczy to zarówno bakterii grupy coli, bakterii typu fekalnego, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium perfringens*, jak i też pasożytów i innych drobnoustrojów chorobotwórczych. W przypadku stwierdzenia ich

obecności w badaniach kontrolnych lub w ramach nadzoru sanitarnego czy reklamacji, wodę taką wycofuje się z rynku [37].

W gotowym produkcie (przechowywanym w temperaturze 4 °C), po 12 godzinach od momentu butelkowania, wzrost ogólnej liczby bakterii nie może przekroczyć wartości 100 w 1 ml wody (przy zachowaniu warunków hodowli: temperatura inkubacji 20 – 22 °C, czas inkubacji: 72 godzin) oraz 20 w 1 ml wody (w temperaturze prowadzenia inkubacji 37 °C przez okres 24 godzin). Ponadto próbka wody o objętości 250 ml musi być wolna od drobnoustrojów chorobotwórczych, takich jak *Escherichia coli* oraz *Pseudomonas aeruginosa* [38].

1.5.3 Parametry fizykochemiczne

Do najliczniejszej grupy wyznaczników jakościowych zawartych w przytoczonym rozporządzeniu zaliczają się parametry fizykochemiczne. Wyróżnić wśród nich można takie, które określają ogólny stan wody, bądź też są kryterium w klasyfikacji (pH, przewodność, temperatura, radoczynność, składniki podstawowe i swoiste) oraz potencjalnie toksyczne i niepożądane (wybrane pierwiastki i związki organiczne).

Zarówno w woda surowa z ujęcia, jak i gotowy produkt muszą być wolne od składników potencjalnie toksycznych pochodzenia naturalnego, w stężeniu uznawanym za szkodliwe dla zdrowia, jak również od związków pochodzenia antropogenicznego, infiltrujących ze środowiska zewnętrznego lub wprowadzonych do wody w związku z jej ujmowaniem i rozlewem do opakowań. Regulacje krajowe dotyczące wymagań stawianych wodom butelkowanym, najczęściej opracowane są w oparciu o przepisy międzynarodowe, te zaś o wartości wytyczne określone przez uznane organizacje międzynarodowe (WHO, FDA, IBWA EPA) [39, 40]. W tabeli 3 przedstawiono porównanie wymagań obowiązujących w krajach Unii Europejskiej oraz sprecyzowanych przez w/w organizacje dla wybranych parametrów fizykochemicznych

Tabela 3. Porównanie wymagań chemicznych dla wód pitnych i butelkowanych, określonych przez polskie i europejskie przepisy prawa oraz wybrane organizacje międzynarodowe.

Parametr	Polska [30] (2011)	ECC [19] (2009)	WHO [41] (2011)	EPA [42] (2009)	IBWA [43] (2009)	FDA [44] (2014)	Jednostka
	Butelkowana (MAC)	Butelkowana (MAC)	Pitna (GV)	Pitna (MCL)	Butelkowana (SOQ)	Butelkowana (SOQ)	
<i>Nieorganiczne</i>							
Amon	–	–	–	–	–	–	[mg/l]
Antymon	0,005	0,005	0,02	0,006	0,006	0,006	[mg/l]
Arsen	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	[mg/l]

Parametr	Polska [30] (2011)	ECC [19] (2009)	WHO [41] (2011)	EPA [42] (2009)	IBWA [43] (2009)	FDA [44] (2014)	Jednostka
	Butelkowana (MAC)	Butelkowana (MAC)	Pitna (GV)	Pitna (MCL)	Butelkowana (SOQ)	Butelkowana (SOQ)	
Azotany	10	50	50	10	10	10	[mg/l]
Azotyny	0,1	0,1	0,2	1	1	1	[mg/l]
Bar	1	–	0,7	2	1	2	[mg/l]
Beryl	–	–	–	0,004	0,004	0,004	[mg/l]
Bor	5	1	0,5	–	–	–	[µg/l]
Chlor	–	–	–	–	250	250	[mg/l]
Chrom	0,05	0,05	–	0,1	0,05	0,1	[mg/l]
Cyjank	0,07	0,07	0,07	0,2	0,1	0,1	[mg/l]
Cynk	–	–	–	–	5	5	[mg/l]
Fluor	5	5	1,5	4,0	–	–	[mg/l]
Glin	–	–	–	–	0,2	0,2	[µg/l]
Kadm	0,003	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	[mg/l]
Mangan	0,5	0,5	0,4	–	0,05	0,05	[mg/l]
Molibden	–	–	0,07	–	–	–	[mg/l]
Miedź	1	1	2	1,3	1	1	[mg/l]
Nikiel	0,02	0,02	0,07	–	0,1	0,1	[mg/l]
Ołów	0,01	0,01	0,01	0,015	0,005	0,005	[mg/l]
Rtęć	0,001	0,001	0,006	0,002	0,001	0,002	[mg/l]
Selen	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,05	[mg/l]
Siarczany	–	–	–	–	250	250	[mg/l]
Sód	–	–	–	–	–	–	[mg/l]
Srebro	–	–	–	–	0,025	0,1	[mg/l]
Tal	–	–	–	0,002	0,002	0,002	[mg/l]
Uran	–	–	0,015	0,03	0,03	0,03	[mg/l]
Żelazo	–	–	–	–	0,3	0,3	[mg/l]
<i>Organiczne</i>							
Akrylamid	–	–	0,0005	–	–	–	[mg/l]
Benzen	–	–	0,01	0,005	0,001	0,005	[mg/l]
Fenole	–	–	–	–	0,001	0,001	[mg/l]
Pestycydy	0,5	–	–	–	–	–	[µg/l]
WWA	0,1	–	–	–	–	–	[µg/l]
<i>Środki dezynfekcyjne oraz ich produkty uboczne</i>							
Bromiany	0,003	–	0,01	0,01	0,01	0,01	[mg/l]
Bromopochodne metanu	0,001	–	–	–	–	–	[mg/l]
Chloryny	–	–	5	0,1	0,1	4,0	[mg/l]
Chlorany	–	–	0,7	1	1	1	[mg/l]
Kwasy haloctowe	–	–	–	0,06	0,06	0,06	[mg/l]
Ozon rozp.	0,05	–	–	–	–	–	[mg/l]
THM	–	–	1	0,08	0,01	0,08	[mg/l]

1.6 Poziomy zawartości składników nieorganicznych w wodach butelkowanych na świecie

Doniesienia w literaturze fachowej, podejmującej tematykę oceny jakości wód butelkowanych, skupiają się głównie na oznaczeniach poziomu zawartości składników

nieorganicznych, ze szczególnym uwzględnieniem tych, które występują w formie jonowej [45]. Dostępne w literaturze informacje na temat oznaczonych poziomów zawartości związków nieorganicznych, obecnych w próbkach wód butelkowanych sprzedawanych na świecie, zebrano w tabeli 4. Przedstawione dane pokazują, jak szeroki jest zakres parametrów oznaczanych w wodach mineralnych, a tym samym, jak duża jest różnorodność wód występujących w przyrodzie. Wynika to bezpośrednio ze specyfikacji geologicznej terenu, z którego woda jest wydobywana oraz pośrednio z regulacji prawnych obowiązujących w danym kraju .

Tabela 4. Literaturowe przykłady zawartość składników nieorganicznych oznaczonych w próbkach wód butelkowanych na świecie.

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
A Sante USA m	Ca	4 [mg/l]	[46]
	Mg	1 [mg/l]	
	Na	160 [mg/l]	
Abbey Well Anglia lm	Ca	54 [mg/l]	[46]
	Mg	36 [mg/l]	
	Na	45 [mg/l]	
Aberfoyle Kanada s, pl	Ag	<MDL	[47]
	Al	4 [µg/l]	
	As	<MDL	
	Ca	0,05 [mg/l]	
	Cd	0,2 [µg/l]	
	Cl	49,77 [mg/l]	
	Co	1 [µg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	1 [µg/l]	
	Fe	0,001 [µg/l]	
	Hg	14 [µg/l]	
	K	1,82 [mg/l]	
	Mg	24,5 [mg/l]	
	Mn	< 0,1 [µg/l]	
	Mo	< 0,7 [µg/l]	
	Na	23 [mg/l]	
Pb	<MDL		
SO ₄ ²⁻	79,69 [mg/l]		
Th	<MDL		
Zn	27 [µg/l]		
Adobe Springs USA s	Ca	3 [mg/l]	[46]
	Mg	96 [mg/l]	
	Na	5 [mg/l]	
Aix les Banes Francja m	Ca	72 [mg/l]	[48]
	Mg	38 [mg/l]	
	Na	14 [mg/l]	
Alhambra USA s	Ca	1 [mg/l]	[46]
	Mg	1 [mg/l]	
	Na	4 [mg/l]	
Apollinaris Niemcy	Ca	2,7 – 89 [mg/l]	[46, 49]
	Cl	3660 [µg/l]	
mm,g	HCO ₃ ⁻	31778 [µg/l]	
	K	893 [µg/l]	
	Mg	5,9 – 104 [µg/l]	
	Na	23 – 425 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	78,1 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	1023 [µg/l]	
Aproz Szwajcaria mm	Ca	454 [mg/l]	[46]
	Mg	67 [mg/l]	
	Na	8 [mg/l]	
Aqua di Nepi Włochy lm	Ca	72 [mg/l]	[46]
	Mg	26 [mg/l]	
	Na	32 [mg/l]	
Aqua Fabia Włochy lm	Ca	124 [mg/l]	[46]
	Mg	5 [mg/l]	
	Na	15 [mg/l]	
Aqua Panna Włochy lm, ng	Ca	15 [mg/l]	[46, 49]
	Mg	5 [mg/l]	
	Na	3 [mg/l]	
	Ca	912 [µg/l]	
	Cl	241 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1975 [µg/l]	
	K	22,1 [µg/l]	
	Mg	302 [µg/l]	
	Na	355 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	69,7 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	229 [µg/l]	
Aquafina USA p, pl	Ag	1,1 ± 1,9 [µg/l]	[47, 48]
	Al	1,3 ± 2,9 [µg/l]	
	As	11,9 ± 9,1 [µg/l]	
	Ca	0,06 ± 0,04 [mg/l]	
	Cd	1 ± 1,9 [µg/l]	
	Cl	3,9 ± 1,116 [mg/l]	
	Co	2 ± 1,5 [µg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	0,6 ± 0,8 [µg/l]	
	Fe	0,1 ± 0,4 [µg/l]	
	Hg	3 ± 5,1 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	K	0,05 ± 0,05 [mg/l]	
	Mg	0,02 ± 0,03 [mg/l]	
	Mn	<MDL	
	Mo	2,3 ± 4,7 [µg/l]	
	Na	4,28 ± 8,62 [mg/l]	
	Pb	0,3 ± 0,7 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	0,24 ± 0,21 [mg/l]	
	Th	2,3 ± 2,9 [µg/l]	
	U	0,7 ± 0,8 [µg/l]	
	Zn	0,9 ± 0,7 [µg/l]	
Aqua-Pura Anglia Im	Ca	53 [mg/l]	[46]
	Mg	7 [mg/l]	
	Na	27 [mg/l]	
Arrowhead USA s	Ca	20 [mg/l]	[46, 48]
	Mg	3,5 – 5 [mg/l]	
	Na	3 – 12,1 [mg/l]	
Azur Niemcy m	Ca	177 [mg/l]	[48]
	Mg	29,9 [mg/l]	
	Na	176 [mg/l]	
Badoit Francja mm	Ca	200 [mg/l]	[46]
	Mg	100 [mg/l]	
	Na	160 [mg/l]	
Ballygowan Irlandia Im	Ca	114 [mg/l]	[46]
	Mg	16 [mg/l]	
	Na	15 [mg/l]	
Baraka Egipt 1,5 L	Ag	<MDL	[50]
	Al	2,71 [mg/l]	
	As	<MDL [mg/l]	
	Ba	59,7 [mg/l]	
	Be	<MDL	
	Ca	20,7 [mg/l]	
	Cd	<MDL	
	Co	0,02 [mg/l]	
	Cr	8,92 [mg/l]	
	Cu	4,63 [mg/l]	
	Fe	79 [mg/l]	
	Hg	0,01 [mg/l]	
	K	21,2 [mg/l]	
	Mg	23,3 [mg/l]	
	Mn	<MDL	
	Mo	1,86 [mg/l]	
	Na	67,2 [mg/l]	
	Ni	0,53 [mg/l]	
	P	<MDL [mg/l]	
	Pb	0,02 [mg/l]	
	Sb	0,28 [mg/l]	
	Se	<MDL [mg/l]	
	Si	17,2 [mg/l]	
	Ti	60,8 [mg/l]	
	Tl	<MDL	
	V	2,51 [mg/l]	
	Zn	4,85 [mg/l]	
Black Mountain USA	Ca	25 [mg/l]	
	Mg	1 [mg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
s	Na	8 [mg/l]	
Boario Włochy Im	Ca	124 [mg/l]	[46]
	Mg	41 [mg/l]	
	Na	6 [mg/l]	
Bongpyong Korea ng	Ca	386 [µg/l]	[49]
	Cl	174 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1011 [µg/l]	
	K	15,2 [µg/l]	
	Mg	124 [µg/l]	
	Na	291 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	120 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	38,5 [µg/l]	
Brecon Carreg Anglia Im	Ca	48 [mg/l]	[46]
	Mg	17 [mg/l]	
	Na	6 [mg/l]	
Bru Belgia Im	Ca	23 [mg/l]	[46]
	Mg	23 [mg/l]	
	Na	10 [mg/l]	
Buxton Anglia Im	Ca	55 [mg/l]	[46]
	Mg	19 [mg/l]	
	Na	24 [mg/l]	
Caddo Valley USA s	Ca	36 [mg/l]	[46]
	Mg	3 [mg/l]	
	Na	2 [mg/l]	
Calistoga USA m	Ca	7 [mg/l]	[46]
	Mg	1 [mg/l]	
	Na	150 [mg/l]	
Canada Geese Kanada m	Ca	282 [mg/l]	[46]
	Mg	10 [mg/l]	
	Na	36 [mg/l]	
Canadian Spring Kanada s	Ca	11 [mg/l]	[46]
	Mg	3 [mg/l]	
	Na	2 [mg/l]	
Canterbury USA s, pl	Ag	<MDL	[47]
	Al	<MDL	
	As	<MDL	
	Ca	0,05 [mg/l]	
	Cd	< 0,2 [µg/l]	
	Cl	5,7 [mg/l]	
	Co	< 0,4 [µg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	1 [µg/l]	
	Fe	0,001 [µg/l]	
	Hg	0,01 [µg/l]	
	K	1,79 [mg/l]	
	Mg	16 [mg/l]	
	Mn	1 [µg/l]	
	Mo	1 [µg/l]	
	Na	1,61 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	5,84 [mg/l]	
	Th	<MDL	
	U	<MDL	
	Zn	0,01 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
Carolina Mountain USA	Ca	6 [mg/l]	[46]
	Mg	<MDL	
	Na	5 [mg/l]	
Chaudfontaine Belgia	Ca	65 [mg/l]	[48]
	Mg	18 [mg/l]	
	Na	44 [mg/l]	
Chiltern Anglia	Ca	114 [mg/l]	[46]
	Mg	1 [mg/l]	
	Na	8 [mg/l]	
Chojung Korea	Ca	597 [µg/l]	[49]
	Cl	480 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1488 [µg/l]	
	K	35,9 [µg/l]	
	Mg	220 [µg/l]	
	Na	938 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	225 [µg/l]	
Clairval Kanada	Ca	20 [mg/l]	[46]
	Mg	7 [mg/l]	
	Na	13 [mg/l]	
Claudia Włochy	Ca	104 [mg/l]	[46]
	Mg	22 [mg/l]	
	Na	56 [mg/l]	
Cobb Mountain USA	Ca	5 [mg/l]	[46]
	Mg	2 [mg/l]	
	Na	4 [mg/l]	
Contrex Francja	Ca	467 [mg/l]	[46]
	Mg	84 [mg/l]	
	Na	7 [mg/l]	
Cristalp Szwajcaria	Ca	115 [mg/l]	[46]
	Mg	40 [mg/l]	
	Na	20 [mg/l]	
Crodo Lisiel Włochy	Ca	60 [mg/l]	[46]
	Mg	2 [mg/l]	
	Na	6 [mg/l]	
Crodo Valle d'Oro Włochy	Ca	510 [mg/l]	[46]
	Mg	51 [mg/l]	
	Na	2 [mg/l]	
Crystal Geysers USA	Ag	1 ± 1,1 [µg/l]	[46, 47]
	Al	3 ± 4,2 [µg/l]	
	As	<MDL	
	Ca	18,92 ± 2 [mg/l]	
	Cd	2 ± 2,8 [µg/l]	
	Cl	49,77 [mg/l]	
	Co	1 ± 1,4 [µg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	< 0,2 [µg/l]	
	Fe	0,001 ± 0,001 [µg/l]	
	Hg	14 [µg/l]	
	K	1,13 ± 0,25 [mg/l]	
	Mg	3 – 24,5 [mg/l]	
	Mn	< 0,1 [µg/l]	
Mo	< 0,7 [µg/l]		
Na	23 – 160 [mg/l]		

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	79,69 [mg/l]	
	Th	<MDL	
	U	<MDL	
	Zn	27 [µg/l]	
Crystal Geysers Alpiny USA	Ca	<MDL	[46]
	Mg	6 [mg/l]	
	Na	13 [mg/l]	
Crystal springs USA	Ag	50 ± 27 [µg/l]	[47]
	Al	0,2 ± 0,5 [µg/l]	
	As	12 ± 10,7 [µg/l]	
	Ca	4,43 ± 8,58 [mg/l]	
	Cd	3 ± 3,6 [µg/l]	
	Cl	6,87 ± 5,06 [mg/l]	
	Co	0,8 ± 1,5 [µg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	< 0,2 [µg/l]	
	Fe	0,8 ± 0,5 [µg/l]	
	Hg	3 ± 2,9 [µg/l]	
	K	0,52 ± 0,53 [mg/l]	
	Mg	2,75 ± 4,48 [mg/l]	
	Mn	5,5 ± 3,7 [µg/l]	
Mo	5 ± 8,0 [µg/l]		
Na	1,21 ± 0,95 [mg/l]		
Pb	0,5 ± 1 [µg/l]		
SO ₄ ²⁻	2,58 ± 4,57 [mg/l]		
Th	4,8 [µg/l]		
U	1,5 ± 0,6 [µg/l]		
Zn	1,3 ± 0,5 [µg/l]		
Dannon Kanada	Ag	0,3 ± 0,6 [µg/l]	[47]
	Al	2,7 ± 2,5 [µg/l]	
	As	<MDL	
	Ca	21,95 ± 22,45 [mg/l]	
	Cd	<MDL	
	Cl	48,76 ± 35,27	
	Co	1,7 ± 1,5 [µg/l]	
	Cr	0,3 ± 0,5 [µg/l]	
	Cu	0,7 ± 0,6 [µg/l]	
	Fe	0,001 ± 0,001 [µg/l]	
	Hg	12 ± 16,5 [µg/l]	
	K	1,09 ± 0,91 [mg/l]	
	Mg	7,10 ± 2,84 [mg/l]	
	Mn	<MDL	
Mo	<MDL		
Na	23,52 ± 18,23 [mg/l]		
Pb	0,3 ± 0,5 [µg/l]		
SO ₄ ²⁻	20,40 ± 7,24 [mg/l]		
Th	<MDL		
U	0,7 ± 1,1 [µg/l]		
Zn	8 ± 8,7 [µg/l]		
Dasani USA	Ag	0,2 ± 0,4 [µg/l]	[47, 48]
	Al	2,6 ± 4,2 [µg/l]	
	As	6,5 ± 6,3 [µg/l]	
	Ca	0,08 ± 0,12; 10 [mg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Cd	0,7 ± 1,6 [µg/l]	
	Cl	8,38 ± 0,68 [mg/l]	
	Co	1,5 ± 1,4 [µg/l]	
	Cr	0,4 ± 0,9 [µg/l]	
	Cu	0,5 ± 0,6 [µg/l]	
	Fe	0,4 ± 0,6 [µg/l]	
	Hg	20 ± 29,8 [µg/l]	
	K	12,89 [mg/l]	
	Mg	3,10 ± 0,77 [mg/l]	
	Mn	2 ± 7 [µg/l]	
	Mo	2,7 ± 3,5 [µg/l]	
	Na	12,89 ± 31,21 [mg/l]	
	Pb	0,3 ± 0,5 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	14,29 ± 0,99 [mg/l]	
	Th	3,0 ± 6,5 [µg/l]	
	U	2,5 ± 6,5 [µg/l]	
	Zn	3,8 ± 10,7 [µg/l]	
Deep Rock USA s	Ca	0,5 [mg/l]	
	Mg	60 [mg/l]	[48]
	Na	<MDL	
Deer Park USA s	Ca	1 – 26,5 [mg/l]	
	Mg	1 – 2,6 [mg/l]	[46, 48]
	Na	1 – 1,1 [mg/l]	
Delta Egipt pl 1,5 L	Ag	<MDL	
	Al	3,51 [mg/l]	
	As	<MDL	
	Ba	11, [mg/l]	
	Be	0,02 [mg/l]	
	Ca	27,2 [mg/l]	
	Cd	0,02 [mg/l]	
	Co	0,04 [mg/l]	
	Cr	10,4 [mg/l]	
	Cu	2,65 [mg/l]	
	Fe	40,1 [mg/l]	
	Hg	0,01 [mg/l]	
	K	4,06 [mg/l]	
	Mg	11,5 [mg/l]	[50]
	Mn	0,33 [mg/l]	
	Mo	0,88 [mg/l]	
	Na	34,5 [mg/l]	
	Ni	0,88 [mg/l]	
	P	20,7 [mg/l]	
	Pb	0,06 [mg/l]	
Sb	0,1 [mg/l]		
Se	<MDL [mg/l]		
Si	17,1 [mg/l]		
Ti	80,4 [mg/l]		
Tl	<MDL [mg/l]		
V	7 [mg/l]		
Zn	9,26 [mg/l]		
Dongwon Korea ng	Ca	783 [µg/l]	
	Cl	150 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1318 [µg/l]	[49]
	K	30,1 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Mg	156 [µg/l]	
	Na	274 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	47,2 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	358 [µg/l]	
Duke Belgia s	Ca	10 [mg/l]	
	Mg	6 [mg/l]	[48]
	Na	5 [mg/l]	
Eau de Source —Oliviers Francja m	Ca	157 [mg/l]	
	Mg	21 [mg/l]	[48]
	Na	14 [mg/l]	
Elumgol Korea g	Ca	194 – 262 [µg/l]	
	Cl	170 – 184 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	983 – 1096 [µg/l]	
	K	16,1 – 18,3 [µg/l]	[49]
	Mg	29,4 – 39,3 [µg/l]	
	Na	1006 – 1017 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	90,2 – 100 [µg/l]	
SO ₄ ²⁻	128 – 137 [µg/l]		
Evian Francja s, pl	Ag	<MDL	
	Al	0,006 [µg/l]	
	As	<MDL	
	Ca	0,05 [mg/l]	
	Cd	< 0,2 [µg/l]	
	Cl	18 [mg/l]	
	Co	1 [mg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	< 0,2 [µg/l]	
	Fe	1,09 [µg/l]	[47]
	Hg	51 [µg/l]	
	K	27,3 [mg/l]	
	Mg	1 – 24 [mg/l]	
	Mn	5 [µg/l]	
	Na	6,38 [mg/l]	
Pb	<MDL		
SO ₄ ²⁻	2,29 [mg/l]		
Th	<MDL		
U	4 [µg/l]		
Zn	8 [µg/l]		
Faller USA lm ,m	Ca	78 [mg/l]	
	Mg	23–24 [mg/l]	[46, 48]
	Na	5–5,5 [mg/l]	
Fabio Włochy ng	Ca	1963 – 2066 [µg/l]	
	Cl	203 – 205 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	6554 – 6572 [µg/l]	
	K	26,3 – 27,4 [µg/l]	[49]
	Mg	1095 – 1135 [µg/l]	
	Na	304 – 305 [µg/l]	
NO ₃ ⁻	60,2 – 61 [µg/l]		
SO ₄ ²⁻	133 – 135 [µg/l]		
Fachingen Niemcy mm	Ca	113 [mg/l]	
	Mg	62 [mg/l]	[46]
	Na	500 [mg/l]	
Ferrarelle Włochy	Ca	408 [mg/l]	
	Mg	23 [mg/l]	[46]

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
mm	Na	50 [mg/l]	
Fiji Fidzi s	Ca	17 [mg/l]	
	Mg	13 [mg/l]	[48]
	Na	<MDL	
Fiuggi Włochy lm	Ca	15 [mg/l]	
	Mg	5 [mg/l]	[46]
	Na	6 [mg/l]	
Font Vella Hiszpania lm	Ca	26 [mg/l]	
	Mg	5 [mg/l]	[46]
	Na	12 [mg/l]	
Fonter Hiszpania lm	Ca	35 [mg/l]	
	Mg	7 [mg/l]	[46]
	Na	11 [mg/l]	
Fountainhead USA s, pl	Ag	67,8 ± 161,3 [µg/l]	
	Al	4,7 ± 5,6 [µg/l]	
	As	9,7 ± 11,4 [µg/l]	
	Ca	3,1 ± 4,74 [mg/l]	
	Cd	1,3 ± 2,2 [µg/l]	
	Cl	4,7 ± 0,92 [mg/l]	
	Co	1 ± 0,8 [µg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	0,5 ± 0,8 [µg/l]	
	Fe	0,001 ± 0,0006 [µg/l]	
	Hg	24,7 ± 28 [µg/l]	[47]
	K	1,3 ± 0,19 [mg/l]	
	Mg	0,34 ± 0,04 [mg/l]	
	Mn	<MDL	
	Mo	2,8 ± 3,1	
	Na	5,33 ± 0,45 [mg/l]	
	Pb	0,2 ± 0,4 [µg/l]	
SO ₄ ²⁻	14,56 ± 1,53 [mg/l]		
Th	2,2 ± 3,0 [µg/l]		
U	2,3 ± 2,7 [µg/l]		
Zn	2,2 ± 1,0 [µg/l]		
Georgia Mountain USA s	Ca	2 [mg/l]	
	Mg	<MDL	[46]
	Na	<MDL	
Gerolsteiner Niemcy g	Ca	2610 – 2991 [µg/l]	
	Cl	127 – 135 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	7262 – 7353 [µg/l]	
	K	10,5 – 11,6 [µg/l]	
	Mg	1319 – 1447 [µg/l]	[49]
	Na	144 – 161 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	171 – 182 [µg/l]	
SO ₄ ²⁻	167 – 184 [µg/l]		
Gerolsteiner Sprudel Niemcy mm	Ca	347–364 [mg/l]	
	Mg	108–113 [mg/l]	[46, 48]
	Na	119–129 [mg/l]	
Glenpatrick Spring Irlandia lm	Ca	112 [mg/l]	
	Mg	15 [mg/l]	[46]
	Na	12 [mg/l]	
Goldemb USA s, pl	Ag	0,12 [µg/l]	
	Al	<MDL	[47]
	As	4 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Ca	0,05 [mg/l]	
	Cd	5 [µg/l]	
	Cl	6,13 [mg/l]	
	Co	<MDL	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	< 0,2 [µg/l]	
	Fe	0,001 [µg/l]	
	Hg	75 [µg/l]	
	K	0,258 [mg/l]	
	Mg	3,2 [mg/l]	
	Mn	1 [µg/l]	
	Mo	2 [µg/l]	
	Na	2,06 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	12,94 [mg/l]	
	Th	2 [µg/l]	
	U	1 [µg/l]	
	Zn	3 [µg/l]	
Great Bear USA s	Ca	1–1,3 [mg/l]	
	Mg	1 [mg/l]	[46, 48]
	Na	1,7–3 [mg/l]	
Hassia Sprudel Niemcy mm	Ca	176 [mg/l]	
	Mg	36 [mg/l]	[46]
	Na	232 [mg/l]	
Hawaiian USA s, pl	Ag	2 [µg/l]	
	Al	<MDL	
	As	<MDL	
	Ca	0,04 [mg/l]	
	Cd	< 0,2 [µg/l]	
	Cl	7,17 [mg/l]	
	Co	<MDL	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	1 [µg/l]	
	Fe	0,009 [µg/l]	
	Hg	<MDL	[47]
	K	2,35 [mg/l]	
	Mg	3,47 [mg/l]	
	Mn	1 [µg/l]	
	Mo	2 [µg/l]	
	Na	5,98 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
SO ₄ ²⁻	5,63 [mg/l]		
Th	5 [µg/l]		
U	1 [µg/l]		
Zn	15 [µg/l]		
Hawaiian Springs USA s	Ca	6 [mg/l]	
	Mg	3 [mg/l]	[46]
	Na	6 [mg/l]	
Heidiland Szwajcaria g	Ca	2941 [µg/l]	
	Cl	42,3 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1405 [µg/l]	[49]
	K	14,2 [µg/l]	
	Mg	1642 [µg/l]	
	Na	189 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	NO ₃ ⁻	33,4 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	2682 [µg/l]	
Hella Niemcy lm	Ca	51 [mg/l]	[46]
	Mg	4 [mg/l]	
	Na	8 [mg/l]	
Henniez Szwajcaria lm	Ca	111 [mg/l]	[46]
	Mg	19 [mg/l]	
	Na	9 [mg/l]	
Highland Spring Anglia lm	Ca	39 [mg/l]	[46]
	Mg	15 [mg/l]	
	Na	9 [mg/l]	
Icis Korea ng	Ca	311 – 315 [µg/l]	[49]
	Cl	76,3 – 83,5 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	961 – 965 [µg/l]	
	K	16,0 – 16,2 [µg/l]	
	Mg	193 – 197 [µg/l]	
	Na	65,3 – 65,6 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	31,9 – 33,1 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	47,4 – 55,6 [µg/l]	
Kaiser Fredrich Niemcy hm	Ca	5 [mg/l]	[46]
	Mg	4 [mg/l]	
	Na	1419 [mg/l]	
Keumgangsoob Korea ng	Ca	6,73 – 6,74 [µg/l]	[49]
	Cl	82 – 113 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	41,6 – 164 [µg/l]	
	K	7,13 – 7,36 [µg/l]	
	Mg	7,67 – 21,6 [µg/l]	
	Na	104 – 182 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	39,4 – 75,1 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	16,8 – 33,8 [µg/l]	
Krystynka Polska hm	Ca	176 [mg/l]	[46]
	Mg	60 [mg/l]	
	Na	900 [mg/l]	
La Croix USA s	Ca	37 [mg/l]	[46]
	Mg	22 [mg/l]	
	Na	4 [mg/l]	
Leberg Belgia s	Ca	112 [mg/l]	[48]
	Mg	47 [mg/l]	
	Na	10 [mg/l]	
Levissima Włochy lm	Ca	18 [mg/l]	[46]
	Mg	1 [mg/l]	
	Na	1 [mg/l]	
Lithia Springs USA m	Ca	120 [mg/l]	[46]
	Mg	7 [mg/l]	
	Na	680 [mg/l]	
Maxim's Włochy s	Ca	20,2 [mg/l]	[48]
	Mg	1,6 [mg/l]	
	Na	3,9 [mg/l]	
Melwood USA s, pl	Ag	3 ± 28 [µg/l]	[47]
	Al	6,4 ± 9,2 [µg/l]	
	As	2 ± 2,8 [µg/l]	
	Ca	1,53 ± 2,1 [mg/l]	
	Cd	<MDL	
	Cl	7,17 [mg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Co	1 ± 1,4 [µg/l]	
	Cr	<0,2 [µg/l]	
	Cu	1,5 ± 0,7 [µg/l]	
	Fe	0,001 [µg/l]	
	Hg	<MDL	
	K	10,2 ± 8,77 [mg/l]	
	Mg	1,06 ± 0,92 [mg/l]	
	Mn	0,5 ± 0,7 [µg/l]	
	Mo	3 ± 4,2 [µg/l]	
	Na	5,98 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	5,63 [mg/l]	
	Th	5 [µg/l]	
	U	1 [µg/l]	
	Zn	15 [µg/l]	
Mendocino USA m	Ca	310 [mg/l]	[46]
	Mg	130 [mg/l]	
	Na	240 [mg/l]	
Mineral Egipt 1,5 L	Ag	0,12 [mg/l]	[50]
	Al	13,3 [mg/l]	
	As	<MDL	
	Ba	40,1 [mg/l]	
	Be	0,02 [mg/l]	
	Ca	44,8 [mg/l]	
	Cd	0,01 [mg/l]	
	Co	0,04 [mg/l]	
	Cr	14,9 [mg/l]	
	Cu	10,5 [mg/l]	
	Fe	121 [mg/l]	
	Hg	0,03 [mg/l]	
	K	4,88 [mg/l]	
	Mg	1,54 [mg/l]	
	Mn	0,05 [mg/l]	
	Mo	0,35 [mg/l]	
	Na	169 [mg/l]	
	Ni	2,24 [mg/l]	
	P	<MDL	
	Pb	0,08 [mg/l]	
	Sb	0,19 [mg/l]	
	Se	<MDL	
	Si	11,5 [mg/l]	
	Ti	136 [mg/l]	
	Tl	<MDL	
	V	4,59 [mg/l]	
	Zn	8,19 [mg/l]	
Montclair Kanada m	Ca	8 [mg/l]	[46]
	Mg	12 [mg/l]	
	Na	475 [mg/l]	
Montellier Kanada m	Ca	3 [mg/l]	[46]
	Mg	3 [mg/l]	
	Na	340 [mg/l]	
Montes Austria g	Ca	8157 [µg/l]	[49]
	Cl	1059 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	28331 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	K	443 [µg/l]	
	Mg	4056 [µg/l]	
	Na	4309 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	86,7 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	407 [µg/l]	
Mount Olympus USA s	Ca	8 [mg/l]	[46]
	Mg	2 [mg/l]	
	Na	3 [mg/l]	
Mountain Valley USA s	Ca	68 [mg/l]	[46]
	Mg	8 [mg/l]	
	Na	3 [mg/l]	
Mountainvalley USA s, pl	Ag	<MDL	[47]
	Al	<MDL	
	As	<MDL	
	Ca	0,05 [mg/l]	
	Cd	< 0,2 [µg/l]	
	Cl	23,75 [mg/l]	
	Co	<MDL	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	2 [µg/l]	
	Fe	0,003 [µg/l]	
	Hg	<MDL	
	K	1,22 [mg/l]	
	Mg	8,15 [mg/l]	
	Mn	1 [µg/l]	
	Mo	2 [µg/l]	
	Na	2,96 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	15,69 [mg/l]	
Nałęczowianka Polska lm	Ca	119 [mg/l]	[46]
	Mg	21 [mg/l]	
	Na	24 [mg/l]	
Naya Kanada s	Ca	38 [mg/l]	[46]
	Mg	20 [mg/l]	
	Na	6 [mg/l]	
Oasis USA s, pl	Ag	<MDL	[47]
	Al	2,5 ± 3,5 [µg/l]	
	As	2,5 ± 3,5 [µg/l]	
	Ca	0,05 ± 0 [mg/l]	
	Cd	<MDL	
	Cl	10,38 ± 9,51 [mg/l]	
	Co	0,5 ± 0,7 [µg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	0,5 ± 0,7 [µg/l]	
	K	0,58 ± 0,22 [mg/l]	
	Mg	4,39 ± 4,34 [mg/l]	
	Mo	10 ± 11,3 [µg/l]	
	Na	92,91 ± 128,82 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	7,98 ± 2,52 [mg/l]	
	Th	2 ± 2,8 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
Odaesan Korea ng	Zn	11 ± 11,3 [µg/l]	[49]
	Ca	429 [µg/l]	
	Cl	83,4 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1171 [µg/l]	
	K	15,1 [µg/l]	
	Mg	114 [µg/l]	
	Na	387 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	131 [µg/l]	
Ozarka USA s	SO ₄ ²⁻	86,7 [µg/l]	[46]
	Ca	18 [mg/l]	
	Mg	1 [mg/l]	
Passugger Szwajcaria mm	Na	5 [mg/l]	[46]
	Ca	286 [mg/l]	
	Mg	24 [mg/l]	
Pedras Saldagas Portugalia mm	Na	46 [mg/l]	[46]
	Ca	132 [mg/l]	
	Mg	9 [mg/l]	
Penta USA p	Na	550 [mg/l]	[48]
	Ca	<MDL	
	Mg	<MDL	
Perrie Francja lm, ng	Na	<MDL	[46, 48]
	Ca	145–147 [mg/l]	
	Mg	3,4–4 [mg/l]	
	Na	9–14 [mg/l]	
	Ca	4538 [µg/l]	
	Cl	474 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1171 [µg/l]	
	K	27,4 [µg/l]	
	Mg	254 [µg/l]	
	Na	535 [µg/l]	
Peterstaler Niemcy mm	NO ₃ ⁻	103 [µg/l]	[46]
	SO ₄ ²⁻	424 [µg/l]	
	Ca	216 [mg/l]	
Pleasantspring USA	Mg	49 [mg/l]	[47]
	Na	215 [mg/l]	
	Ag	1 [µg/l]	
	Al	<MDL	
	As	<MDL	
	Ca	0,05 [mg/l]	
	Cd	1 [µg/l]	
	Cl	16 [mg/l]	
	Co	<MDL	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	1 [µg/l]	
	Fe	0,001 [µg/l]	
	Hg	1 [µg/l]	
K	52,8 [mg/l]		
Mg	1,27 [mg/l]		
Mn	5 [µg/l]		
Mo	1 [µg/l]		
Na	1,82 [mg/l]		
Pb	<MDL		
SO ₄ ²⁻	1,59 [mg/l]		
Th	3 [µg/l]		

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	U	1 [µg/l]	
	Zn	8 [µg/l]	
Poland Spring USA	Ca	4,1 [mg/l]	[46, 48]
	Mg	20 [mg/l]	
	Na	1,5–3 [mg/l]	
Power O2 Korea	Ca	10,8 [µg/l]	[49]
	Cl	298 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1740 [µg/l]	
	K	2359 [µg/l]	
	Mg	8,47 [µg/l]	
	Na	77,9 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	16,7 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	5,85 [µg/l]	
Pracastello Włochy	Ca	164 [mg/l]	[46]
	Mg	46 [mg/l]	
	Na	28 [mg/l]	
Prestige USA	Ag	<MDL	[47]
	Al	1 ± 1,4 [µg/l]	
	As	<MDL	
	Ca	12,82 ± 18,07 [mg/l]	
	Cd	2,5 ± 3,5 [µg/l]	
	Cl	15,68 ± 0,67 [mg/l]	
	Co	0,5 ± 0,7 [µg/l]	
	Cu	< 0,2 [µg/l]	
	Fe	0,002 ± 0,001 [µg/l]	
	K	0,49 ± 0,08 [mg/l]	
	Mg	8,166 ± 1,15 [mg/l]	
	Mo	12,4 ± 15,1 [µg/l]	
	Na	6,17 ± 0,28 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	9,42 ± 0,33 [mg/l]	
	U	1 ± 1,4 [µg/l]	
	Zn	3,5 ± 0,7 [µg/l]	
Prince Noir Francja	Ca	528 [mg/l]	[48]
	Mg	78 [mg/l]	
	Na	9 [mg/l]	
Pure Hawaiian USA	Ca	<MDL	[46]
	Mg	<MDL	
	Na	<MDL	
Pure Spring Water USA	Ca	49 [mg/l]	[46]
	Mg	4 [mg/l]	
	Na	<MDL	
Radenska Słowenia	Ca	217 [mg/l]	[46]
	Mg	97 [mg/l]	
	Na	470 [mg/l]	
Rippoldsauer Niemcy	Ca	248 [mg/l]	[46]
	Mg	37 [mg/l]	
	Na	150 [mg/l]	
Robacher Niemcy	Ca	256 [mg/l]	[46]
	Mg	128 [mg/l]	
	Na	40 [mg/l]	
Romerquelle Austria	Ca	146 [mg/l]	[46]
	Mg	65 [mg/l]	
	Na	13 [mg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
S. Pellegrino Włochy	Ca	208 [mg/l]	[48, 49]
	Mg	55,9 [mg/l]	
	Na	43,6 [mg/l]	
	Ca	4701 [µg/l]	
	Cl	1810 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	3495 [µg/l]	
	K	74,5 [µg/l]	
	Mg	2361 [µg/l]	
	Na	1596 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	50,6 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	4277 [µg/l]	
Safi Egipt	Ag	<MDL	[50]
	Al	11,9 [mg/l]	
	As	<MDL	
	Ba	262 [mg/l]	
	Be	<MDL	
	Ca	7,88 [mg/l]	
	Cd	<MDL	
	Cr	5,45 [mg/l]	
	Cu	2,92 [mg/l]	
	Fe	60,9 [mg/l]	
	Hg	0,01 [mg/l]	
	K	21,2 [mg/l]	
	Mg	8,15 [mg/l]	
	Mn	1,41 [mg/l]	
	Mo	0,29 [mg/l]	
	Na	32,9 [mg/l]	
	Ni	0,55 [mg/l]	
	P	<MDL	
	Pb	0,04 [mg/l]	
	Sb	0,18 [mg/l]	
	Se	<MDL	
	Si	12,3 [mg/l]	
	Ti	23,4 [mg/l]	
	Tl	<MDL	
	V	1,51 [mg/l]	
	Zn	58,8 [mg/l]	
SaintYorre Francja	Ca	176 [mg/l]	[46]
	Mg	60 [mg/l]	
	Na	900 [mg/l]	
Salus Vidago Hiszpania	Ca	78 [mg/l]	[46]
	Mg	10 [mg/l]	
	Na	660 [mg/l]	
Samdasoo Korea	Ca	73,5 – 75,8 [µg/l]	[49]
	Cl	170 – 171 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	469 – 495 [µg/l]	
	K	43,5 – 43,7 [µg/l]	
	Mg	102 – 105 [µg/l]	
	Na	232 – 245 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	28,4 – 30,4 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	20 – 21,3 [µg/l]	
Sammoool Korea	Ca	309 – 335 [µg/l]	[49]
	Cl	76,5 – 82,2 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	962 – 993 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	K	15,9 – 16,1 [µg/l]	
	Mg	191 – 210 [µg/l]	
	Na	64,7 – 67 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	23,4 – 28,7 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	45,6 – 49,3 [µg/l]	
Sams USA p, pl	Ag	1 [µg/l]	
	Al	<MDL	
	As	0,005 [µg/l]	
	Ca	0,04 [mg/l]	
	Cd	5 [µg/l]	
	Cl	5,55 [mg/l]	
	Cr	< 0,2 [µg/l]	
	Cu	< 0,2 [µg/l]	
	Fe	0,002 [µg/l]	
	Hg	79 [µg/l]	
	K	0,13 [mg/l]	[47]
	Mg	0,09 [mg/l]	
	Mn	0,002 [µg/l]	
	Mo	1 [µg/l]	
	Na	2,64 [mg/l]	
	Pb	3 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	2,64 [mg/l]	
	Th	4 [µg/l]	
	U	2 [µg/l]	
	Zn	< 0,1 [µg/l]	
San Benedetto Włochy lm	Ca	43 [mg/l]	
	Mg	25 [mg/l]	[46]
	Na	8 [mg/l]	
San Bernardo Włochy lm, g	Ca	12 [mg/l]	
	Mg	1 [mg/l]	
	Na	1 [mg/l]	
	Ca	1334 [µg/l]	
	Cl	91,3 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	4815 [µg/l]	[46]
	K	26,6 [µg/l]	
	Mg	1313 [µg/l]	
	Na	325 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	139 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	49,6 [µg/l]	
San Narciso Hiszpania hm	Ca	53 [mg/l]	
	Mg	9 [mg/l]	[46]
	Na	1120 [mg/l]	
San Pellegrino Włochy m	Ca	204 [mg/l]	
	Mg	57 [mg/l]	[46]
	Na	47 [mg/l]	
Sanfaustino Włochy m	Ca	414 [mg/l]	
	Mg	17,2 [mg/l]	[48]
	Na	17,4 [mg/l]	
Sangemini Włochy mm	Ca	322 [mg/l]	
	Mg	19 [mg/l]	[46]
	Na	21 [mg/l]	
Seoksu Korea ng	Ca	546 – 557 [µg/l]	
	Cl	151 – 157 [µg/l]	[49]
	HCO ₃ ⁻	1310 – 1313 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	K	31,5 – 32 [µg/l]	
	Mg	113 – 116 [µg/l]	
	Na	171 – 174 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	109 – 118 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	70,8 – 71,1 [µg/l]	
Siana Korea ng	Ca	10,8 [µg/l]	
	Cl	298 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1740 [µg/l]	
	K	2359 [µg/l]	10
	Mg	8,47 [µg/l]	
	Na	77,9 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	16,7 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	5,85 [µg/l]	
Sierra USA s	Ca	<MDL	
	Mg	<MDL	[46]
	Na	<MDL	
Silverspring USA s, pl	Ag	8,3 ± 14,4 [µg/l]	
	Al	0,3 ± 0,6 [µg/l]	
	As	<MDL	
	Ca	0,04 ± 0,0 [mg/l]	
	Cd	3 ± 2,6 [µg/l]	
	Cl	26,05 ± 16,73 [mg/l]	
	Co	0,7 ± 1,1 [µg/l]	
	Fe	0,002 ± 0,002 [µg/l]	
	Hg	12,7 ± 11 [µg/l]	[47]
	K	0,53 ± 0,1 [mg/l]	
	Mg	8,72 ± 1,26 [mg/l]	
	Mo	20,6 ± 4,0 [µg/l]	
	Na	6,44 ± 0,62 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	9,42 ± 0,33 [mg/l]	
	Th	0,7 ± 1,1 [µg/l]	
	U	5,3 ± 3,2 [µg/l]	
	Zn	3 ± 0 [µg/l]	
Siwa Egipt 1,5 L	Ag	<MDL	
	Al	11 [mg/l]	
	As	<MDL	
	Ba	222 [mg/l]	
	Be	0,01 [mg/l]	
	Ca	6,02 [mg/l]	
	Cd	0,01 [mg/l]	
	Co	0,01 [mg/l]	
	Cr	5,4 [mg/l]	
	Cu	4,14 [mg/l]	[50]
	Fe	99,3 [mg/l]	
	Hg	0,03 [mg/l]	
	K	18,5 [mg/l]	
	Mg	6,85 [mg/l]	
	Mn	<MDL	
	Mo	0,36 [mg/l]	
	Na	43,8 [mg/l]	
	Ni	1,24 [mg/l]	
	P	3,92 [mg/l]	
	Pb	0,2 [mg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Sb	0,3 [mg/l]	
	Se	<MDL	
	Si	11,6 [mg/l]	
	Ti	17,7 [mg/l]	
	Tl	<MDL	
	V	1,49 [mg/l]	
	Zn	64,1 [mg/l]	
Solé Włochy ng	Ca	10,8 [µg/l]	[49]
	Cl	298 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1740 [µg/l]	
	K	2359 [µg/l]	
	Mg	8,47 [µg/l]	
	Na	77,9 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	16,7 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	5,85 [µg/l]	
Soo Korea ng	Ca	353 – 369 [µg/l]	[49]
	Cl	161 – 171 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	947 – 958 [µg/l]	
	K	14,6 – 15 [µg/l]	
	Mg	114 [µg/l]	
	Na	275 – 287 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	112 – 115 [µg/l]	
SO ₄ ²⁻	33,8 – 34,1 [µg/l]		
Soonsoo Korea ng	Ca	338 – 530 [µg/l]	[49]
	Cl	102 – 152 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1093 – 1186 [µg/l]	
	K	6,3 – 19,5 [µg/l]	
	Mg	30,5 – 107 [µg/l]	
	Na	406 – 547 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	19 – 95,1 [µg/l]	
SO ₄ ²⁻	49,8 – 304 [µg/l]		
Southernhome USA s, pl	Ag	0,5 ± 1 [µg/l]	[47]
	Al	<MDL	
	As	<MDL	
	Ca	0,04 ± 0,0 [mg/l]	
	Cd	2,8 ± 3,2 [µg/l]	
	Cl	14,66 ± 5,02 [mg/l]	
	Co	0,5 ± 1 [µg/l]	
	Cu	0,3 ± 0,5 [µg/l]	
	Fe	1,3 ± 0,5 [µg/l]	
	Hg	6 ± 4,7 [µg/l]	
	K	0,63 ± 0,12 [mg/l]	
	Mg	6,38 ± 0,81 [mg/l]	
	Mo	0,5 ± 1,0 [µg/l]	
	Na	2,17 ± 0,56 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	10,24 ± 0,26 [mg/l]	
Th	2,3 ± 2,6 [µg/l]		
U	1,3 ± 1,0 [µg/l]		
Zn	4 ± 1,8 [µg/l]		
Spa Reine Egipt lm	Ag	<MDL	[50]
	Mg	1 [mg/l]	
	Na	3 [mg/l]	
Sparkletts	Ca	5 [mg/l]	[46]

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
USA s	Mg	5 [mg/l]	
	Na	15 [mg/l]	
Springtime USA s, pl	Ag	0,5 ± 0,6 [µg/l]	[47]
	Al	0,3 ± 0,6 [µg/l]	
	As	1 ± 1,7 [µg/l]	
	Ca	0,05 ± 0,0 [mg/l]	
	Cl	6,71 ± 0,91 [mg/l]	
	Co	1 ± 1 [µg/l]	
	Cu	0,7 ± 0,5 [µg/l]	
	Fe	0,7 ± 0,6 [µg/l]	
	Hg	7,7 ± 13,3 [µg/l]	
	K	3,11 ± 1,54 [mg/l]	
	Mg	1,62 ± 0,45 [mg/l]	
	Mo	1,7 ± 2,1 [µg/l]	
	Na	8,18 ± 0,76 [mg/l]	
	Pb	<MDL	
SO ₄ ²⁻	1,73 ± 1,17 [mg/l]		
Th	7 ± 7 [µg/l]		
U	4,7 ± 8,1 [µg/l]		
Zn	3 ± 1 [µg/l]		
St. Michaelis Niemcy lm	Ca	43 [mg/l]	[46]
	Mg	4 [mg/l]	
	Na	21 [mg/l]	
Strathmore Anglia lm	Ca	60 [mg/l]	[46]
	Mg	15 [mg/l]	
	Na	46 [mg/l]	
Sweetwater USA s, pl	Ag	0,5 ± 0,7	[47]
	Al	<MDL	
	As	<MDL	
	Ca	5,67 ± 7,96 [mg/l]	
	Cl	17,81 ± 0,0 [mg/l]	
	Co	2,5 ± 0,7 [µg/l]	
	Cu	0,5 ± 0,7 [µg/l]	
	Fe	0,5 ± 0,7 [µg/l]	
	K	0,57 ± 0,01 [mg/l]	
	Mg	2,27 ± 0,01 [mg/l]	
	Na	143,8 ± 187,0 [mg/l]	
Pb	0,5 ± 0,7 [µg/l]		
SO ₄ ²⁻	9,89 ± 0,21 [mg/l]		
U	2,5 ± 3,5 [µg/l]		
Zn	2 ± 0 [µg/l]		
Tynant Korea ng	Ca	586 [µg/l]	[49]
	Cl	393 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	2705 [µg/l]	
	K	23 [µg/l]	
	Mg	553 [µg/l]	
	Na	929 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	11,8 [µg/l]	
SO ₄ ²⁻	76,2 [µg/l]		
Tynant Korea ng	Ca	601 [µg/l]	[49]
	Cl	390 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	2033 [µg/l]	
	K	21,7 [µg/l]	
	Mg	551 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Na	948 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	75,2 [µg/l]	
Talawanda Spring USA	Ca	<MDL	[46]
	Mg	<MDL	
	Na	3 [mg/l]	
Talking Rai USA	Ca	2 [mg/l]	[46]
	Mg	2 [mg/l]	
	Na	<MDL	
Tau Korea	Ca	584 [µg/l]	
	Cl	385 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	2062 [µg/l]	
	K	21,7 [µg/l]	[49]
	Mg	541 [µg/l]	
	Na	956 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	<MDL	
	SO ₄ ²⁻	72,1 [µg/l]	
Thorspring Islandia	Ca	6 [mg/l]	[46]
	Mg	1 [mg/l]	
	Na	8 [mg/l]	
Tipperary Irlandia	Ca	37 [mg/l]	[46]
	Mg	23 [mg/l]	
	Na	25 [mg/l]	
Überkingen Niemcy	Ca	26 [mg/l]	[46]
	Mg	17 [mg/l]	
	Na	1180 [mg/l]	
Utopia USA	Ca	76 [mg/l]	[46]
	Mg	17 [mg/l]	
	Na	8 [mg/l]	
Valser Szwajcaria	Ca	436 [mg/l]	[46]
	Mg	54 [mg/l]	
	Na	11 [mg/l]	
Valvert Belgia	Ca	67,7–68 [mg/l]	[46, 48]
	Mg	2 [mg/l]	
	Na	1,9–2 [mg/l]	
Vera Włochy	Ca	34 [mg/l]	[46, 48]
	Mg	12 [mg/l]	
	Na	2 [mg/l]	
Vichi original Finlandia	Ca	100 [mg/l]	[46]
	Mg	110 [mg/l]	
	Na	220 [mg/l]	
Vichy Catalan Hiszpania	Ca	33 [mg/l]	[46]
	Mg	8 [mg/l]	
	Na	1133 [mg/l]	
Vichy Celestins Francja	Ca	100 [mg/l]	[46]
	Mg	9 [mg/l]	
	Na	1200 [mg/l]	
Vichy Nouvelle Finlandia	Ca	70 [mg/l]	[46]
	Mg	110 [mg/l]	
	Na	1 [mg/l]	
Vichy Springs USA	Ca	157 [mg/l]	[46]
	Mg	48 [mg/l]	
	Na	1095 [mg/l]	
Viladru	Ca	16 [mg/l]	[46]

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
Hiszpania lm	Mg	2 [mg/l]	
	Na	9 [mg/l]	
Vittel Bonne Sources Francja	Ca	91 [mg/l]	[46]
	Mg	20 [mg/l]	
	Na	7 [mg/l]	
Vittel Grande Source Francja	Ca	202 [mg/l]	[46]
	Mg	36 [mg/l]	
	Na	3 [mg/l]	
Vittel Hepar Francja	Ca	575 [mg/l]	[46]
	Mg	118 [mg/l]	
	Na	13 [mg/l]	
Volvic Francja	Ca	9,9–10 [mg/l]	[46, 48]
	Mg	6–6,1 [mg/l]	
	Na	9–9,4 [mg/l]	
Volvic Francja	Ca	299 – 10000 [µg/l]	[49]
	Cl	438 – 442 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1323 – 1352 [µg/l]	
	K	137 – 145 [µg/l]	
	Mg	344 – 6100 [µg/l]	
	Na	502 – 9400 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	119 – 120 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	88,5 – 89,6 [µg/l]	
Voslauer Austria	Ca	57 [mg/l]	[46]
	Mg	37 [mg/l]	
	Na	5 [mg/l]	
Waterline Korea	Ca	573 – 617 [µg/l]	[49]
	Cl	105 – 115 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	1570 – 1661 [µg/l]	
	K	23,2 – 24,3 [µg/l]	
	Mg	200 – 211 [µg/l]	
	Na	187 – 228 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	66,6 – 76,2 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	108 – 129 [µg/l]	
Whistler Kanada	Ca	311 [µg/l]	[49]
	Cl	166 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	556 [µg/l]	
	K	14,7 [µg/l]	
	Mg	53,8 [µg/l]	
	Na	109 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	13,6 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	73,7 [µg/l]	
Yaksan Korea	Ca	300 [µg/l]	[49]
	Cl	61,1 [µg/l]	
	HCO ₃ ⁻	802 [µg/l]	
	K	8 [µg/l]	
	Mg	55,3 [µg/l]	
	Na	253 [µg/l]	
	NO ₃ ⁻	65 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	38,9 [µg/l]	
Zephyrhills USA	Ag	11,4 ± 25,5 [µg/l]	[46, 47, 48]
	Al	0,6 ± 0,9 [µg/l]	
	As	0,8 ± 1,8 [µg/l]	
	Ca	10,52 – 58 [mg/l]	
	Cd	2 ± 2,3 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Cl	15,13 ± 1,24 [mg/l]	
	Co	0,8 ± 1,0 [µg/l]	
	Cr	0,2 ± 0,4 [µg/l]	
	Cu	0,6 ± 0,9 [µg/l]	
	Fe	0,6 ± 0,5 [µg/l]	
	Hg	16,6 ± 22 [µg/l]	
	K	0,37 ± 0,08 [mg/l]	
	Mg	30 [mg/l]	
	Mo	5,8 ± 3,8 [µg/l]	

Marka /Kraj/ Rodzaj wody	Parametr	Wartość	Lit.
	Na	4 – 6,69 [mg/l]	
	Pb	0,4 ± 0,5 [µg/l]	
	SO ₄ ²⁻	14,32 ± 0,54 [mg/l]	
	Th	6,6 ± 12,1 [µg/l]	
	U	5,4 ± 5,9 [µg/l]	
	Zn	5,4 ± 2,6 [µg/l]	

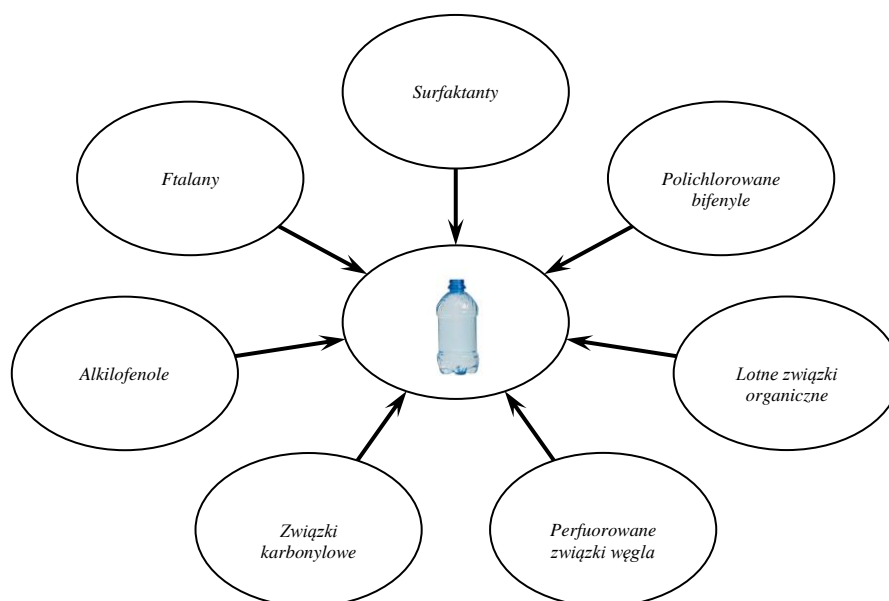
m – mineralna, lm – niskozmineralizowana,
mm – średniozmineralizowana, hm – wysokozmineralizowana,
s – źródłana, p – oczyszczana, g – gazowana, ng – niegazowana,
pl – butelka z tworzywa sztucznego.

1.7 Źródła zanieczyszczeń wód butelkowanych

Stale rosnąca popularność wód butelkowanych sprawia, że niezwykle istotne staje się analizowanie nie tylko ich składu mineralnego, ale także zawartości ewentualnych zanieczyszczeń, ze szczególnym uwzględnieniem związków organicznych. Obecnie w literaturze docenia się pozytywny wpływ składników nieorganicznych występujących w wodzie na zdrowie człowieka, brakuje jednak jakichkolwiek doniesień dotyczących pozytywnego wpływu związków organicznych na zdrowie ludzi [51].

Jedne z pierwszych informacji dotyczących obecności związków organicznych w próbkach wód butelkowanych pojawiły się około roku 2002 [52]. Zważając jednak na powszechność występowania związków organicznych w różnych elementach środowiska, problem ten prawdopodobnie istniał na długo przed tym, zanim po raz pierwszy wodę mineralną umieszczono w butelce z tworzywa sztucznego. Obecnie coraz większa liczba publikacji naukowych podejmuje tematykę obecności związków organicznych w próbkach wód butelkowanych i brak uregulowań prawnych tego problemu [53, 54, 55, 56, 57]. Wybrane grupy związków zaliczające się do tego typu zanieczyszczeń przedstawiono na rysunku 2.

Badania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi od zawsze były niemałym wyzwaniem analitycznym [58]. W dużej mierze, z uwagi na fakt, że jej jakość jest wypadkową wielu czynników [59]. Wody sprzedawane w opakowaniach jednostkowych są w tym aspekcie szczególnym przypadkiem, ponieważ, jak wskazują doniesienia literaturowe, na ich jakość wpływają cztery potencjalne źródła zanieczyszczeń: obszar ujęcia, zabiegi związane z ich eksploatacją oraz uzdatnianiem, a także materiał opakowania oraz warunki, w jakich gotowy produkt jest przechowywany i transportowany [60, 61]. W tabeli 5 przedstawiono potencjalny wpływ źródeł zanieczyszczeń na zmianę parametrów jakościowych wód sprzedawanych w opakowaniach jednostkowych.



Rysunek 2. Informacje literaturowe dotyczące wybranych grupy związków organicznych obecnych w próbkach wód butelkowanych

Tabela 5. Wpływu źródeł zanieczyszczeń na zmianę parametrów organoleptycznych, mikrobiologicznych i chemicznych wód butelkowanych

Źródło	Parametry		
	Organoleptyczne	Mikrobiologiczne	Fizykochemiczne
Obszar ujęcia	√	√	√
Eksploatacja ujęcia	–	–/√*	–/√*
Procesy uzdatniające	√	√	√
Przechowywanie produktu**	√	–/√	√

* w przypadku nieprawidłowości spowodowanych usterkami, bądź awarią
 ** oryginalnie zapakowanego

1.7.1 Obszar ujęcia wody

W krajach należących do Unii Europejskiej, zgodnie z zapisem w obowiązującej dyrektywie (2009/54/EC), źródłem wody butelkowanej może być jedynie pierwotnie czysta woda podziemna [19]. Jednak, w zależności od wybranego regionu świata, istnieje wiele uregulowanych prawnie, alternatywnych jej źródeł. Można wśród nich wymienić wody powierzchniowe, wodociągowe, ale także lodowce oraz, w przypadku braku dostępu do źródeł wody słodkiej, również odsalane wody morskie [62, 63, 64].

W przypadku wód butelkowanych obszar ujęcia może być źródłem dwóch głównych typów zanieczyszczeń determinujących ich jakość: naturalnych oraz antropogenicznych [65]. Pierwsze z nich, z reguły, są efektem naturalnie występujących w środowisku mikroorganizmów, związków powstających w wyniku przemian metabolicznych, bądź

rozkładu fito- i zooplanktonu. Powodują one bardzo intensywne i nieprzyjemne odczucia organoleptyczne, nawet przy bardzo niskich stężeniach [66]. Ponieważ smak i zapach są postrzegane przez konsumentów jako podstawowe wskaźniki bezpieczeństwa i akceptowalności wody pitnej, mogą one stanowić poważny problem. Tym bardziej, że ich usuwanie przysparza wielu trudności, nawet w przypadku zastosowania takich metod uzdatniania wody, jak koagulacja, sedymentacja, filtracja i chlorowanie. Jednak problem ten z reguły dotyczy wód powierzchniowych [67, 68].

Zanieczyszczenia typu antropogenicznego są efektem modyfikacji warunków naturalnych, spowodowanych przemysłową oraz rolniczą działalnością człowieka [69]. Ich transport i depozycja związana jest z naturalnym cyklem obiegu wody oraz uwarunkowaniami geologicznymi. Mimo, iż wody podziemne powinny charakteryzować się pierwotną czystością, jak wskazują doniesienia literaturowe, problem zanieczyszczeń organicznych dotyczy ich coraz powszechniej. Do głównych źródeł zanieczyszczeń wód gruntowych zalicza się: zanieczyszczenia obszarowe powodowane przez chemizację rolnictwa, brak systemów kanalizacyjnych, nieodpowiednio przygotowane składowiska odpadów, niedostateczną liczbę i zbyt niską skuteczność oczyszczalni ścieków, a także wylewiska odpadów płynnych oraz nieszczelne zbiorniki ściekowe [70]. W tabeli 6 przedstawiono informacje literaturowe dotyczące najpowszechniej występujących zanieczyszczeń organicznych wód gruntowych, stanowiący potencjalne niebezpieczeństwo dla człowieka, z uwzględnieniem potencjalnego źródła ich pochodzenia.

Tabela 6. Najpowszechniej występujące zanieczyszczenia organiczne warstwy wodonośnej.

Kategoria zanieczyszczeń	Źródło	Związek	Literatura
Naturalne	Rozkład fito- i zooplanktonu	Gesomina, Metyloizoborneol, Izopropylometoksypiryzyna Izobutylometoksypiryzyna	[66, 71]
Antropogeniczne pierwotne	Działalność rolnicza i przemysłowa	Pestycydy: <ul style="list-style-type: none"> ▪ dibromek etylu ▪ atrazyna ▪ chlordan, ▪ DDT i metabolity ▪ heksahlorobenzen ▪ lindan, ▪ MCPA, ▪ DBCP, ▪ 1,3-dichloropropen, ▪ aldicarb, ▪ aldrin, 	[72, 73]

Kategoria zanieczyszczeń	Źródło	Związek	Literatura
		<ul style="list-style-type: none"> ▪ dieldrin, ▪ metoksychlor, ▪ permetryna, ▪ symazyna, ▪ 1,2-dichloropropan 	
	Działalność przemysłowa i technologiczna	<p>Chloropochodne węglowodorów aromatycznych:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ chloroform, ▪ 1,1-dichloroetan, ▪ 1,2-dichloroetan, ▪ 1,1,1-trichloroetan, ▪ chlorek winylu, ▪ 1,1-dichloroeten, ▪ 1,2-dichloroeten, ▪ trichloroeten. <p>Węglowodory aromatyczne:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ benzen, ▪ toluen, ▪ etylobenzen, ▪ ksylen, ▪ 1,4-dichlorobenzen. <p>Plastyfikatory:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ ftalan, ▪ adypinian <p>Akryloamid, Formaldehyd.</p>	[74]

1.7.2 Eksploatacja ujęcia wody

Sposób ujmowania wód podziemnych zależy głównie od tego, czy są to wody ze swobodnym zwierciadłem wody (na powierzchni którego ciśnienie jest równe ciśnieniu atmosferycznemu) czy też z napiętym zwierciadłem wody (na powierzchni którego ciśnienie jest wyższe od atmosferycznego), tzw. wody artezyjskie. Wody artezyjskie, w przypadku gdy zwierciadło hydrostatyczne wyniesione jest ponad poziom terenu, charakteryzują się samowypływem. W przypadku, gdy samowypływ nie występuje, mowa jest o wodach subartezyjskich. Przeważająca część ujęć wody podziemnej oparta jest na zasobach ze swobodnym zwierciadłem wody lub subartezyjskich [75].

Najbardziej powszechnym rozwiązaniem ujęć wód podziemnych są studnie pionowe wiercone lub szybowe, przy czym te pierwsze są zdecydowanie głębsze. Dodatkowo, w określonych przypadkach stosuje się studnie poziome, bądź ujęcia wody ze źródeł. Istotnym zagrożeniem dla jakości wód podziemnych jest zbyt intensywna eksploatacja ich ujęć, która w konsekwencji może doprowadzić do wzmożonego napływania wód przyległych,

bardziej narażonych na zanieczyszczenia związane z następstwami technologicznej i rolniczej działalności człowieka.

Fizyko-chemiczne właściwości wody sprawiają, że jest ona bardzo podatna na zmianę cech organoleptycznych, chemicznych oraz bakteriologicznych. Wiąże się to z koniecznością doboru odpowiednich materiałów całej infrastruktury, z którymi woda będzie wchodziła w bezpośredni kontakt, od okładzin otworów wiertniczych, rurociągów i zbiorników, przez filtry i opakowania, kończąc na gazach wspomagających i powietrzu procesowym [75].

Prawidłowo zaprojektowane i wykonane ujęcie wody jest istotne, nie tylko z punktu widzenia samego procesu eksploatacji, ale też z uwagi na fakt, iż techniczne usterki studni mogą prowadzić do zanieczyszczenia wody bakteriami patogennymi i wirusami [75].

1.7.3 Procesy uzdatnia wody

Biorąc po uwagę fakt, że znanych jest wiele rodzajów źródeł wody butelkowanej i mogą one być eksploatowane przy zastosowaniu rozmaitych technologii, w celu zapewnienie stałego poziomu ich jakości, poddawane są one wielu różnym procesom uzdatniającym. Zabiegi te najczęściej podejmowane są z zamiarem usunięcia cząstek stałych, niezdysoncjowanych oraz niepożądanych elementów chemicznych, a także biologicznych [76].

Ogół procesów mających na celu otrzymanie wody spełniającej określone wymagania nazywa się uzdatnianiem wody. Wybór odpowiednich metod oczyszczania zależy nie tylko od wyjściowego składu wody, ale przede wszystkim od docelowych kryteriów jej jakości. Ponieważ są to zabiegi kosztowne, zarówno na etapie inwestycji jak i eksploatacji, mogą generować stałe i/lub płynne odpady, a także być źródłem niepożądanych, ubocznych produktów dezynfekcji, ich wdrożenie jest złożonym i wieloetapowym procesem [75]. Zabiegami technicznymi powszechnie stosowanymi na etapie uzdatniania wody są:

- filtracja,
- utlenianie,
- dejonizacja,
- bioeliminacja [47].

Uboczne produkty dezynfekcji powstają w skutek reakcji środka dezynfekującego z naturalnie występującą w wodzie materią organiczną lub halogenkami [77]. W przypadku polskich wód butelkowanych jedynym dopuszczalnym środkiem dezynfekującym jest ozon. Jest on jednym z najsilniejszych i najbardziej skutecznych utleniaczy spośród wszystkich substancji chemicznych, zdolnym do utleniania wielu związków organicznych i nieorganicznych, a nawet do dezaktywacji drobnoustrojów chorobotwórczych [78, 79].

Jednak w wyniku reakcji ozonowania możliwe jest tworzenie ubocznych produktów dezynfekcji takich jak aldehydy, kwasy karboksylowe czy ketony [80, 81]. Literaturowe informacje dotyczące poziomów zanieczyszczeń organicznych oznaczonych w próbkach wód na świecie zebrano w tabeli 7.

Tabela 7. Informacje literaturowe dotyczące poziomów zanieczyszczeń organicznych, typu pierwotnego i wtórnego, oznaczonych w próbkach wód butelkowanych.

Parametr	Zakres	Kraj Pochodzenia	Literatura
Zanieczyszczenia organiczne pierwotne			
<i>Lotne związki organiczne</i>			
Dibromometan	0,10 – 0,74 [µg/l]	Arabia Saudyjska, Zjednoczone Emiraty Arabskie, Kuwejt, Egipt, Liban, Włochy, Turcja, Hiszpania, Szkocja, Islandia	[56]
1,3–dichlorobenzen	0,10 – 0,10 [µg/l]		
1,2–dichloropropan	0,12 – 0,40 [µg/l]		
Naftalen	0,10 – 0,75 [µg/l]		
<i>iso</i> –propylobenzen	0,11 – 0,11 [µg/l]		
Trichloroeten	0,13 – 0,13 [µg/l]		
1,2,4–trimetylobenzen	0,11 – 0,13 [µg/l]		
1,3,5–trimetylobenzen	0,41 – 0,41 [µg/l]		
<i>Pestycydy</i>			
α – HCH	0,045 – 0,098 [µg/l]	Meksyk 36 próbek	[82]
β – HCH	0,048 – 0,152 [µg/l]		
β – HCH	0,019 – 0,033 [µg/l]		
δ – HCH	0,012 – 0,046 [µg/l]		
Aldryna	0,012 – 0,027 [µg/l]		
DDD	0,003 – 0,009 [µg/l]		
DDE	0,029 – 0,060 [µg/l]		
DDT	0,003 – 0,009 [µg/l]		
Dieldryna	<MDL		
Endosulfan I	<MDL – 0,005 [µg/l]		
Endosulfan II	<MDL		
Endosulfan sulfonowany	<MDL – 0,033 [µg/l]		
Endryna	<MDL – 0,008 [µg/l]		
Endryna aldehydowa	0,001 – 0,007 [µg/l]		
<i>Perfluorowane związki węgla</i>			
PFBuS	< 0,27 [ng/l]	Hiszpania 4 próbki	[54]
PFDA	0,63 – 0,82 [ng/l]		
PFDoDA	< 0,34 [ng/L]		
PFDS	< 0,1 [ng/l]		
PFHpA	0,4 – 0,61 [ng/l]		
PFHxA	0,87 – 1,0 [ng/l]		
PFHxS	< 0,18 [ng/l]		
PFNA	0,13 – 0,42 [ng/l]		
PFOA	0,16 – 0,67 [ng/l]		
PFOS	< 0,24 [ng/l]		
PFOSA	0,19 [ng/l]		
PFTDA	< 0,90 [ng/l]		
PFUnDA	< 0,43 [ng/l]		
<i>Polichlorowane bifenyle</i>			
ΣPCB	0,035 – 0,067 [µg/l]	Meksyk 6 marek/ 96 próbek	[57]

Parametr	Zakres	Kraj Pochodzenia	Literatura
<i>Zanieczyszczenia organiczne wtórne</i>			
<i>Kwasy halooctowe</i>			
Kwas octowy	<MDL		
Kwas dichlorooctowy	<MDL – 0,6 [µg/l]		
Kwas mrówkowy	21,3 – 65,1 [µg/l]	Chiny	
Kwas monochlorooctowy	<MDL	10 marek	[83]
Kwas szczawiowy	21 – 71,8 [µg/l]		
Kwas trichlorooctowy	<MDL		
Kwas bromochlorooctowy	<MDL – 2,2 [µg/l]		
Kwas dibromooctowy	<MDL	Grecja	
Kwas dichlorooctowy	2,7 – 5,2 [µg/l]	13 marek	[84]
Kwas chlorooctowy	<MDL		
Chloroacetonitry	<MDL		
Kwas trichlorooctowy	1,0 – 1,5 [µg/l]		
<i>Trihalometany</i>			
Bromodichlorometan	<MDL – 1,1 [µg/l]		
Bromoform	<MDL – 18 [µg/l]	Arabia Saudyjska	
Chloroform	<MDL – 0,29 [µg/l]	14 marek	[50]
Dibromochlorometan	<MDL – 1,8 [µg/l]		
Bromodichlorometan	0,10 – 0,58 [µg/l]	Arabia Saudyjska, Zjednoczone Emiraty Arabskie, Kuwejt, Egipt, Liban, Włochy, Turcja, Hiszpania, Szkocja, Islandia	
Bromoform	0,11 – 38 [µg/l]	71 marek/113 próbek	[56]
Chloroform	0,1 – 1,9 [µg/l]		
Dibromochlorometan	0,1 – 1,7 [µg/l]		
Bromodichlorometan		Grecja	
Bromoform	1,7 – 2,6 [µg/l]	13 marek	[84]
Chloroform			
Dibromochlorometan			
Bromodichlorometan	69 – 73 [µg/l]	Egipt	
Chloroform	79 – 86 [µg/l]	5 marek	[50]
Dibromochlorometan	60 [µg/l]		
Bromodichlorometan	0,01 – 1,0 [µg/l]		
Bromoform	0,01 – 3,0 [µg/l]	Hiszpania	
Chloroform	0,01 – 0,9 [µg/l]	45 próbek	[51]
Dibromochlorometan	0,01 – 0,6 [µg/l]		
Bromodichlorometan	0,01 – 12 [µg/l]		
Bromoform	0,01 – 3,3 [µg/l]	USA	
Chloroform	0,02 – 21 [µg/l]	17 marek/ 95 próbek	[85]
Chlorometan	0,09 – 1,1 [µg/l]		
Dibromochlorometan	0,04 – 11 [µg/l]		

1.7.4 Materiał opakowania oraz warunki dystrybucji

1.7.4.1 Szkło

W przemyśle rozlewniczym zdecydowanie dominują butelki z tworzywa PET, jednak wiele marek rozpoznawalnych na całym świecie, takich jak *Perrie* i *S.Pellegrino*, nie rezygnuje z opakowań szklanych. Butelki szklane, ze względu na możliwość ponownego ich wykorzystania oraz możliwości poddania recyklingowi, uznawane są za bardziej ekologiczne.

Dzisiejsze opakowania szklane są nawet o 20% lżejsze, niż te produkowane 20 lat temu. Jednak mimo to, nadal są zdecydowanie droższe w transporcie, niż te wykonane z PET [86].

Wyniki badań dotyczących potencjalnej migracji pierwiastków z opakowań szklanych skupiały się głównie wokół oznaczania poziomów zawartości ołowiu (Pb) [87]. Okazuje się jednak, że lista pierwiastków nieorganicznych, które mogą być ługowane przez wodę przechowywaną w butelkach wykonanych ze szkła jest znacznie dłuższa, niż w przypadku butelek wykonanych z PET i obejmuje ona takie pierwiastki jak: Al, Ce, Cr, Fe, Hf, La, Nd, Pb, Pr, Sn, Th, Ti, Zn oraz Zr [88].

Ilość ługowanego Pb wzrasta wraz z czasem przechowywania. W przypadku wyników badań prowadzonych przez Shotyk i Krachler (2007) wartość plateau nie została osiągnięta po 150 dniach przechowywania. Natomiast w przypadku badań prowadzonych przez Reimann i in. (2010) stało się tak po okresie przechowywania wynoszącym 6 miesięcy [87, 88]. Jak sugerują wyniki badań, ilość ługowanego Pb nie jest zależna od koloru szkła, ponieważ porównywalne jego stężenia oznaczano, w przypadku wód przechowywanych w każdym z sześciu kolorów butelek (bezbarwnych, brązowych, jasno- i ciemnozielonych, jasno- i ciemnoniebieskich) [88]. Czynnikiem mającym duży wpływ na wzrost efektywności ługowania Pb jest pH. Obniżenie wartości pH do poziomu 3,5 powodowało zwiększenie ilości ługowanego Pb średnio o rząd wielkości niezależnie od koloru butelki. Zmiany w efektywności procesu migracji skorelowane z kolorem szkła zaobserwowano w przypadku chromu (Cr), kobaltu (Co) i żelaza (Fe). Butelki o intensywnych kolorach wykazały zwiększoną zawartość Cr (w przypadku ciemnozielonych), Co (w przypadku ciemnoniebieskich) oraz Fe (w przypadku brązowych) [88].

1.7.4.2 PET

Zgodnie z zapisem zawartym w rozporządzeniu unijnym nr.1935/20 „wszelkie materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu lub mogące wchodzić w pośredni lub bezpośredni kontakt ze środkami spożywczymi, muszą być wystarczająco trwale, aby nie powodować migracji do żywności substancji w ilościach, które mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzkiego oraz powodować nieakceptowalne zmiany w składzie środków spożywczych lub pogorszenie ich cech organoleptycznych” [89].

W rzeczywistości zaś wiele związków powszechnie stosowanych do wyrobu materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością wykazują właściwości toksyczne bądź endoktrynne [90, 91]. Materiał opakowania może oddziaływać z produktem pozostającym z nim w bezpośrednim kontakcie na drodze dyfuzji [92]. Proces ten określany jest mianem

migracji, i może prowadzić do ługowania różnego rodzaju substancji z materiału opakowania [93, 94]. Występowanie tego zjawiska w konsekwencji może prowadzić do narażania konsumentów na spożywanie substancji wykazujących niekorzystne oddziaływanie na zdrowie [95].

Jeszcze do niedawna materiały przeznaczone do kontaktu z żywnością (FCM) w ogóle nie były brane pod uwagę w kontekście potencjalnego źródeł zanieczyszczeń żywności. Poświęcano im zdecydowanie mniej uwagi, niż np. pestycydom, czy metalom ciężkim. Jednak, jak wskazują wyniki badań, nie tylko próbki wód butelkowanych, materiał opakowania może stanowić jedno z potencjalnych źródeł zanieczyszczeń gotowego produktu [96]. W przypadku butelek wykonanych z tworzyw sztucznych mogą być to nieprzereagowane monomery, dodatki oraz środki pomocnicze [97]. Substancje te określane są mianem IAS. Szacuje się jednak, że ok 50% substancji migrujących z materiału opakowania do produktów żywnościowych to NIAS, z czego wśród tych wykazujących działanie niekorzystne dla zdrowia ludzi, to one właśnie stanowią blisko 98% [98].

Istnieje szereg hipotez dotyczących domniemanych źródeł pochodzenia NIAS. W przypadku tworzyw sztucznych, za główne z nich uważa się złożoność oraz niekompletność procesu polimeryzacji, możliwość występowania reakcji ubocznych procesu, ewentualne zanieczyszczenia produktów i substancji wyjściowych, a także produkty degradacji materiału opakowania [99]. Ponadto, coraz powszechniej opakowania homopolimerowe zastępowane są przez producentów kopolimerowymi. Głównie z uwagi na możliwość poprawy wybranych właściwości opakowania [100, 101]. W Stanach Zjednoczonych butelki przeznaczone do kontaktu z żywnością mogą być wykonane z kopolimerów i nadal być wprowadzane do obrotu jako PET, zgodnie z obowiązującymi przepisami federalnymi. Coraz powszechniej stosowaną praktyką, w przypadku butelek wykonanych z PET, jest powlekanie ich wewnętrznej powierzchni warstwą PA. Ma to na celu poprawę właściwości barierowych, poprzez zmniejszenie przepuszczalności, szczególnie istotnych z punktu widzenia wód nasyconych dwutlenkiem węgla [102].

Pomimo iż opakowania przeznaczone do kontaktu z żywnością, produkowane z tworzyw sztucznych, podlegają również regulacjom nowego rozporządzenia, które określa listę substancji dopuszczonych do ich produkcji. Przyjęta została również dla nich maksymalna wartość SML, która w przypadku tego typu produktów, nie może przekroczyć wartości 10 mg przypadających na 2 dm² powierzchni materiału opakowania [103]. Jednak wymóg przeprowadzenia testów pod kontem toksyczności wobec poszczególnych substancji mogących wchodzić w skład FCM obowiązuje dopiero wówczas, gdy ilość migrującej

substancji przekroczy wartość 1ppm (1 mg/kg produktu) w przypadku wymaganiach określonych przez USA i 5 ppm lub więcej w przypadku wymagań obowiązujących w krajach UE [104]. Ponadto europejskie regulacje opierają się na wymogach toksyczności względem poszczególnych substancji, które nie uwzględniają takich zjawisk jak addywność czy synergizm które mogą zachodzić nawet na poziomie bardzo małych stężeń [105, 106].

Poli (tetraftalan etylenu) do produkcji opakowań do napojów, po raz pierwszy został wykorzystany w 1973 roku przez firmę *Coca-Cola* [107]. Obecnie wytwarzanych jest z niego ponad 99% wszystkich butelek do napojów. Polimer ten charakteryzuje się wysoką krystalicznością, jest lekki, wytrzymały na działanie wody oraz wielu rozpuszczalników organicznych, co sprawiło, że w stosunkowo krótkim czasie zyskał dużą popularność i niemal wyparł z rynku butelki wykonane z PCV oraz szkła [108].

Przez EFSA zaliczany jest do grupy polimerów charakteryzujących się niskim współczynnikiem migracji, których produkcja nie wymaga dużych nakładów dodatków oraz substancji pomocniczych [109]. Według raportu sporządzonego przez ekspertów ILSI PET, to materiał biologicznie obojętny w przypadku spożycia oraz w kontakcie ze skórą. Zarówno sam polimer, jak i monomer oraz pozostałe związki wykorzystywane do jego produkcji nie wykazują działania endokrynnego, toksycznego oraz genotoksycznego [110]. Jednak, prowadzone na całym świecie, wyniki badań dotyczące próbek wód butelkowanych są sprzeczne z tymi stwierdzeniami.

Jednym z potwierdzonych czynników mogących być bezpośrednią przyczyną, bądź też stymulować procesy ługowania i migracji, jest temperatura. Wśród ubocznych produktów wysokotemperaturowego rozkładu PET wymienić można: oligomery, glikol dietylenowy, lotne związki organiczne, tlenek węgla, aldehydy (formaldehyd, aldehyd octowy, benzaldehyd), węglowodory alifatyczne (C1 – C4), węglowodory aromatyczne (benzen, toluen, etylobenzen i styren), estry (winyl benzen, octan metylu), metanol i acetofenon [111]. Jednak polimer ten może degradować już pod wpływem temperatury wynikającej z jego normalnego użytkowania wynoszącej ok 20 °C oraz działania promieni UV. W dodatku, uważa się, że obecność w wodzie, będącej w kontakcie z materiałem opakowania, takich czynników, jak składniki nieorganiczne czy mikroorganizmy, także może wpływać na występowanie oraz stymulację procesu ługowania [112, 113].

Jedną z najobszerniej i najdokładniej opisanych w literaturze substancji migrujących z opakowań wykonanych z PET jest antymon. Badania podejmujące tę tematykę są prowadzone przez szereg niezależnych jednostek naukowych na całym świecie: w Grecji

[114], w Niemczech oraz Kanadzie [115, 116], w Turcji [117], na Węgrzech [118] na Cyprze [119] w USA [120] oraz Japonii [121].

Trójtlenek antymonu jest powszechnie stosowany jako katalizator reakcji polikondensacji w toku produkcji PET [122, 123]. Szacuje się, że jest on używany przez ok. 90% zakładów zajmujących się wytwarzaniem opakowań z tworzyw sztucznych. W rezultacie większość komercyjnie dostępnych opakowań z PET zawiera 190 – 300 mg Sb/kg [124]. Dla porównania, stężenie antymonu w skałach skorupy ziemskiej wynosi przeciętnie 0,5 mg/kg, natomiast w pierwotnie czystych wodach podziemnych stężenie tego pierwiastka z reguły nie przekracza wartości 2 ng/l [116]. Natomiast wyniki badań próbek wód przechowywanych w butelkach wykonanych z PET dowodzą, że oznaczone w nich stężenie antymonu jest średnio nawet 30 razy większe, w porównaniu z wodą przechowywaną w butelkach wykonanych ze szkła czy polipropylenu [115].

Pomimo iż stężenie antymonu, oznaczone w próbkach wód butelkowanych, w większości przypadków nie przekracza wartości maksymalnych dopuszczalnych stężeń, może ono niekorzystnie oddziaływać na zdrowie ludzi, biorąc pod uwagę kancerogenne działanie antymonu oraz fakt, że nawet do 40% dziennego zapotrzebowania dorosłej osoby na ten pierwiastek może być dostarczane jedynie w związku ze spożywaniem wody [118].

Na efektywność ługowania wpływać może szereg czynników, przy czym za jeden z potwierdzonych badaniami, uważana jest temperatura. Proces ten zachodzi intensywniej po podwyższeniu temperatury do ok. 50 – 60 °C [118, 120]. W niektórych przypadkach zaobserwowano również wpływ stosunku powierzchni materiału opakowania do przypadającej na niego objętości wody. Wody przechowywane w butelkach o mniejszych pojemnościach (0,25 – 0,5 l) z reguły charakteryzują się większym stężeniem antymonu, niż te sprzedawane w opakowaniach 2,5 l i większych [118, 120]. W przypadku porównania wód tej samej marki, większe stężenia antymonu oznaczano w przypadku wód gazowanych w porównaniu z niegazowanymi [118, 119]. Wyniki badań sugerują również, że nie bez znaczenia pozostaje także kolor opakowania [120]. W przypadku twardego PET największe stężenia antymonu oznaczono w przypadku butelek bezbarwnych oraz koloru jasnoniebieskiego i jasnozielonego [88].

W tabeli 8 zebrano informacje literaturowe obrazujące potencjalny wpływ rodzaju opakowania oraz warunków przechowywania na zawartość wybranych związków organicznych w próbkach wód butelkowanych

Tabela 8. Informacje literaturowe dotyczące poziomów zanieczyszczeń organicznych, potencjalnie migrujących z materiału opakowania, oznaczonych w próbkach wód butelkowanych

Parametr	Wartość początkowa	Wartość końcowa	Warunki przechowywania	Kraj pochodzenia	Literatura
Butelki z PET					
<i>Lotne związki organiczne</i>					
Etylobenzen	0,10 – 5,2 [µg/l]	Różnice małe, bądź statystycznie nieistotne (<2 %)	od lipca 2004 do marca 2005 przechowywane w pomieszczeniu bez klimatyzacji (12–40 °C)	Arabia Saudyjska, Zjednoczone Emiraty Arabskie, Kuwejt, Egipt, Liban, Włochy, Turcja, Hiszpania, Szkocja, Islandia	[56]
Styren	0,50 – 46 [µg/l]				
Toluen	0,10 – 1,2 [µg/l]				
Ksylen	0,20 – 0,77 [µg/l]				
<i>Związki karbonylowe</i>					
Acetaldehyd	0,6 – 319 [µg/l]	Wyniki wskazują, że źródłem oznaczonych związków jest materiał opakowania	4 dni w zaciemnieniu i temp. 4 °C; 30 dni wystawione na światło słoneczne w temp. 30 °C.	Polska	[52]
Aceton	5,1 – 126 [µg/l]				
Formaldehyd	0,8 – 96 [µg/l]				
Acetaldehyd	7,8 – 28 [µg/l]	–	–	Japonia, Europa, Ameryka Północna	[125]
Formaldehyd	37 – 108 [µg/l]	–	–	20 marek	
<i>Alkilofenole i ftalany</i>					
Bisfenol A	18 – 324 [ng/l]	–	–	Chiny	[126]
4-Nonylofenol	108 – 298 [ng/l]				
Triklosan	0,6 – 9,7 [ng/l]				
Butylobenzylu ftalan	<MDL	<MDL – 0,01 [µg/l]	Przez okres 10 tygodni przechowywane na zewnątrz, narażone na działanie światła słonecznego w temp. ok. 30 °C.	Hiszpania	[59]
Bisfenol A	<MDL – 0,0070 [µg/l]	0,003 – 0,011 [µg/l]			
Dibutyloftalan	<MDL – 0,059 [µg/l]	0,020 – 0,070 [µg/l]			
Dietyloftalan	<MDL	0,082 – 0,36 [µg/l]			
Dietyloheksylu ftalan	–	0,039 – 0,19 [µg/l]			
Dimetyloftalan	<MDL	0,002 – 0,003 [µg/l]			
4-Nonylofenol	<MDL	0,030 – 0,031 [µg/l]			
Bisfenol A	0,0046* [µg/l]	Różnice nieistotne statystycznie ($\alpha < 0.05$)	Przez okres 15 i 30 dni przechowywane na zewnątrz i bezpośrednio narażone na światło słoneczne i temp. 30 °C	Grecja	[127]
Dibutyloftalan	0,0044* [µg/l]				
Dietyloftalan	0,0033* [µg/l]				
Dietyloheksylu ftalan	0,35* [µg/l]				
4-Nonylofenol	0,0079* [µg/l]				

Parametr	Wartość początkowa	Wartość końcowa	Warunki przechowywania	Kraj pochodzenia	Literatura
Dibutyloftalan	0,45 – 3,5 [µg/l]	–	–	Włochy	[128]
Dimetyloftalan	0,010 – 0,050 [µg/l]	–	–	5 próbek	
Butylobenzylu ftalan	0,0020 [µg/l]	–	–	Czechy	[129]
Dibutyloftalan	0,20 [µg/l]	–	–	1 marka	
Dietyloftalan	0,040 [µg/l]	–	–		
Dietyloheksylu ftalan	2,9 [µg/l]	–	–		
Dimetyloftalan	0,10 [µg/l]	–	–		
Di-n-oktyloftalan	<MDL	–	–		
Bisfenol A	0,20 – 0,30 [µg/l]	–	–	Chiny	[130]
Nonylofenol	<MDL	<MDL	Przez 120 i 240 godzin	Meksyk	[131]
Oktylofenol	<MDL	<MDL	przechowywane w 40 °C	6 próbek	
<i>Przeciwutleniacze</i>					
Butylohydroksytoluen	22 – 38 [µg/l]	–	–	Argentyna	[132]
15 marek/ 19 próbek					
Butelki szklane					
<i>Alkilofenole i ftalany</i>					
BADGE	<MDL	<MDL	Przez okres 10 tygodni	Hiszpania	[59]
Butylobenzylu ftalan	<MDL	<MDL	przechowywane na zewnątrz,	1 marka	
Bisfenol A	<MDL	<MDL	narażone na działanie światła		
Dibutyloftalan	<MDL	<MDL	słonecznego i temp. ok. 30 °C.		
Dietyloftalan	<MDL	0,089 [µg/l]			
DEHP	–	–			
Dimetyloftalan	<MDL	0,0010 [µg/l]			
4-Nonylofenol	0,078 [µg/l]	1,7 [µg/l]			
Butylobenzylu ftalan	<MDL	–	–	Czechy	[129]
Dimetyloftalan	0,18 [µg/l]	–	–	1 marka	
Dietyloftalan	<MDL	–	–		
Dietyloheksylu ftalan	9,8 [µg/l]	–	–		
Dimetyloftalan	<MDL	–	–		
Di-n-oktyloftalan	<MDL	–	–		

Parametr	Wartość początkowa	Wartość końcowa	Warunki przechowywania	Kraj pochodzenia	Literatura
butelki z PE					
<i>Alkilofenole i ftalany</i>					
Eter diglicydowy bisfenolu A	<MDL	<MDL	Przez okres 10 tygodni przechowywane na zewnątrz, narażone na działanie światła słonecznego i temp. Ok. 30 °C.	Hiszpania 3 marki	[59]
Bisfenol A	<MDL – 0,0020 [µg/l]	0,003 – 0,006 [µg/l]			
Di-n-butyloftalan	<MDL	0,025 – 0,072 [µg/l]			
Dietyloftalan	0,081 – 0,14 [µg/l]	0,132 – 0,990 [µg/l]			
Dimetyloftalan	<MDL	0,001 – 0,005 [µg/l]			
4-Nnonylofenol	<MDL	<MDL			
butelki z PVC					
<i>Alkilofenole i ftalany</i>					
Nonylofenol	300 [ng/l]	Stężenie NP rosło w pierwszych godzinach; po 120 uległo stabilizacji	Przechowywane przez 48, 120, 240 i 360 godzin w temp. 40 °C	Meksyk 12 marek	[131]
Oktylofenol	<MDL				
butelki z HDPE					
<i>Alkilofenole i ftalany</i>					
Nonylofenol	180* [ng/l]	Stężenie NP rosło w pierwszych godzinach; po 120 uległo stabilizacji	Przechowywane przez 48, 120, 240 i 360 godzin w temp. 40 °C	Meksyk 6 marek	[131]
Oktylofenol	12* [ng/l]				

*wartość średnia

1.8 Problemy, wyzwania i rozwiązania związane z analityką wód z wykorzystaniem chromatografii jonowej

Oznaczanie zawartości zarówno związków nieorganicznych, jak i organicznych, w przypadku próbek wód butelkowanych przysparza wiele problemów analitycznych. Do najważniejszych z nich zaliczyć można:

- dużą różnorodność, a co za tym idzie złożony skład wód butelkowanych;
- współzależności istniejące pomiędzy wybranymi składnikami (np. wzajemny stosunek jonów Ca/Mg).
- niskie poziomy, a także znaczne dysproporcje w zawartości poszczególnych analitów,
- interakcje pomiędzy składnikami obecnymi w próbkach, a opakowaniem gotowego produktu

Dlatego jednym z wyzwań współczesnej analityki chemicznej jest opracowanie nowych metodyk analitycznych pozwalających na wykrywanie, identyfikację i ilościowe oznaczanie szerokiego spektrum analitów.

1.8.1 Możliwości i ograniczenia chromatografii jonowej

W analityce próbek wód najpowszechniej stosowaną techniką służącą do oznaczania anionów i kationów jest bez wątpienia chromatografia jonowa. W głównej mierze dlatego, że w porównaniu z klasycznymi metodami oznaczania jonów, posiada szereg zalet:

- w stosunkowo krótkim czasie pozwala na jednoczesne oznaczenie do kilkunastu jonów;
- charakteryzuje się wysoką czułością, powtarzalnością oraz dokładnością uzyskiwanych wyników;
- ilość próbki potrzebnej do analizy jest niewielka, i z reguły nie wymaga ona specjalistycznego przygotowania;
- najpowszechniej stosowane eluenty mają bardzo niskie stężenia, co przekłada się nie tylko na niskie koszty eksploatacyjne, ale i na aspekty bezpieczeństwa środowiska.

Jednak technika chromatografii jonowej, pomimo szeregu zalet, posiada także pewne istotne ograniczenia. Dedykowana jest ona próbkom, w których anality obecne są na porównywalnych poziomach stężeń, natomiast ich matryca charakteryzuje się stosunkowo nieskomplikowanym składem [133]. Z uwagi na fakt, iż w większości próbki rzeczywiste charakteryzują się złożonym składem matrycy, a obecne w niej anality występują na bardzo

zróznicowanych poziomach stężeń, konieczne staje się poszukiwanie nowych rozwiązań analitycznych, pozwalających na prawidłowe rozdzielanie analitów, a co za tym idzie - uzyskanie miarodajnych informacji analitycznych.

Mechanizm rozdzielania analitów w chromatografii jonowej zależy od rodzaju oddziaływań występujących pomiędzy oznaczanymi składnikami próbki, a grupami funkcyjnymi fazy stacjonarnej. Na efektywność procesu rozdzielania wpływ mają zarówno grupy funkcyjne fazy stacjonarnej, jak i jony zależne od rodzaju stosowanego eluentu. Warunki rozdzielania można optymalizować poprzez manipulację: siłą eluentu, wartością jego pH, a także natężeniem przepływu [134]. Jednak zakres możliwości ich stosowania jest ograniczony i bardzo często nie pozwala na uzyskanie satysfakcjonującego rozdzielania analitów. Dodatkowo, zabiegi te prawie zawsze wiążą się z wydłużeniem czasu trwania analizy. Powodem takiego stanu rzeczy jest ograniczona pojemność pików, czyli ilość pików chromatograficznych, które mogą zostać całkowicie rozdzielone przy użyciu danej kolumny chromatograficznej. Dzieje się tak, ponieważ nawet w przypadku, gdy dozowane do kolumny pasmo jest nieskończenie wąskie, efektem jest pik chromatograficzny o szerokości większej od zera. Skutkiem czego ilość pasm, które mogą zostać całkowicie rozdzielone z wykorzystaniem danej kolumny chromatograficznej, jest ograniczona (skończona). Jednym z rozwiązań tego problemu są wielowymiarowe techniki analityczne.

1.8.2 Podstawy teoretyczne technik wielowymiarowych

Jednym z podstawowych założeń technik wielowymiarowych jest ortogonalny, czyli zupełnie niezależny, mechanizm rozdzielania w każdym wymiarze. Definiowany również jako statystycznie niezależny czas elucji w każdym z wymiarów. W praktyce oznacza to, że kolumny chromatograficzne, używane w każdym z wymiarów, powinny charakteryzować się różnymi mechanizmami retencji [135].

Rozdzielanie z wykorzystaniem dwóch wymiarów może być realizowane na dwa sposoby. W pierwszym przypadku, do systemu drugiego kierowana jest wybrana frakcja dozowanej próbki w taki sposób, że porcja próbki opuszczająca pierwszą z kolumn chromatograficznych kierowana jest do pętli dozującej, a następnie do drugiej kolumny chromatograficznej, zawierającej inną fazę stacjonarną. Przy czym istotne jest, aby wymiar drugi umożliwiał zachowanie rozdzielania uzyskanego na stopniu pierwszym. Takie rozwiązanie określane jest mianem klasycznej analizy wielowymiarowej. Daje ono szereg nowych możliwości, jednak nie rozwiązuje w pełni problemu ograniczonej pojemności pików.

W drugim przypadku, wybrane pasma próbki kierowane są do wymiaru drugiego cyklicznie, w trakcie trwania całej analizy. Rozwiązanie to określane jest mianem kompletnej analizy wielowymiarowej. W praktyce jednak takie rozwiązanie jest bardzo trudne do wykonania. Przykładowa konfiguracja polegająca na szeregowym połączeniu dwóch kolumn w taki sposób, że strumień z wylotu kolumny pierwszej kierowany jest bezpośrednio do wlotu kolumny drugiej, nie spełnia założenia kompletnej wielowymiarowości [136].

1.8.3 Przykłady zastosowań dwuwymiarowej chromatografii jonowej w analityce wód

W porównaniu z chromatografią gazową, stosowanie drugiego wymiaru w chromatografii jonowej jest stosunkowo rzadkim zabiegiem. Bez wątpienia, istotnym ograniczeniem dla wzrostu popularności tego rozwiązania jest ograniczona ortogonalność dla faz stacjonarnych, stosowanych w chromatografii jonowej. Jednak stworzenie układu, który spełnia założenia kompletnej analizy wielowymiarowej, w przypadku chromatografii jonowej, jest w pełni możliwe [137].

W ciągu ostatnich dziesięciu lat opublikowanych zostało kilka oryginalnych prac opisujących wykorzystanie drugiego wymiaru w technice chromatografii jonowej. W roku 2005 ukazały się zostały dwie publikacje opisujące prace nad udoskonaleniem metodyki oznaczania anionów (chlorków, azotynów, siarczanów i fosforanów) w stężonym roztworze kwasu fluorowodorowego. Celem autorów było głównie zwiększenie czułości metody względem oznaczanych siarczanów i fosforanów. Zaproponowali oni rozwiązanie wykorzystujące mechanizm wykluczania jonowego na stopniu pierwszym w celu usunięcia silnego efektu matrycy oraz docelowym oznaczeniem anionów na stopniu drugim [138, 139].

W publikacji z roku 2007 przedstawiono efekty pracy nad poprawą czułości i selektywności opracowanej rok wcześniej metodyki, wykorzystującej dwuwymiarową chromatografię jonową do oznaczania śladowych ilości chloranów(VII) w wodzie pitnej [140, 141]. Autorom udało się osiągnąć zamierzone założenia, a także, dodatkowo, skrócić całkowity czas analizy. W dodatku, porównanie opracowanej przez autorów metodyki z powszechnie stosowaną w tym celu, wykorzystującą na etapie oznaczeń końcowych chromatografię jonową w połączeniu z detektorem mass lub tandemowym detektorem mass (IC-MS, IC-MS-MS), jednoznacznie wykazało, że jest ona nie tylko prostsza w wykonaniu, ale i bardziej ekonomiczna. Rok później została opublikowana jako oficjalna metoda 314.2 Environmental Protection Agency (EPA).

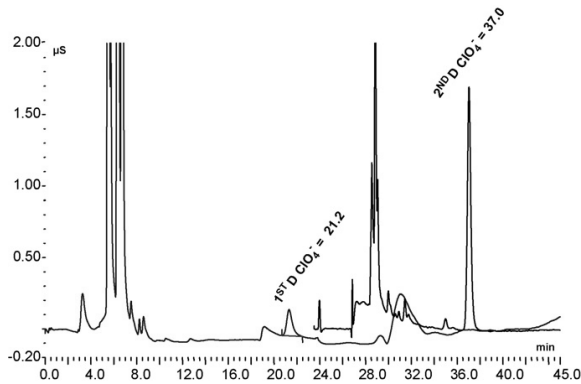
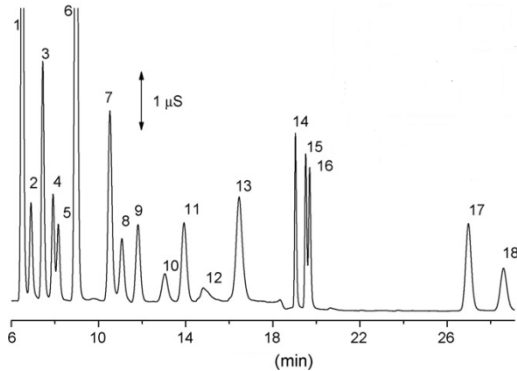
W pracy Johns i współautorzy z roku 2009 opisano rozwiązanie wykorzystujące dwuwymiarową chromatografię jonową, która pozwala w pełni rozdzielić mieszaninę osiemnastu nieorganicznych i organicznych anionów, w czasie krótszym niż pół godziny [142].

W opracowaniu z roku 2013 Verrey i współautorzy, wykorzystując dwuwymiarową chromatografię jonową, zaproponowali alternatywną metodę do oznaczania ubocznych produktów procesu uzdatniania wody z grupy kwasów haloctowych [143]. Natomiast w kolejnej pracy, z tego samego roku, zespół badawczy z Chin opisał zastosowanie dwuwymiarowej chromatografii jonowej do oznaczenia popularnie stosowanego herbicydu oraz jego metabolitu [144].

Szczegóły przedstawionych powyżej metodyk wykorzystujących drugi wymiar w technice chromatografii jonowej zebrano w tabeli 9. Przegląd opisanych przykładów pokazuje wyraźną dwutorowość w stosowaniu drugiego wymiaru w chromatografii jonowej. Z jednej strony zabieg taki przynosi oczekiwane rezultaty w przypadku eliminacji silnego efektu matrycy, z drugiej zaś, pozwala na prawidłowe rozdzielanie analitów w przypadku próbek o bardzo złożonym składzie.

Tabela 9. Szczegóły metodyk analitycznych literaturowych przykładów zastosowania dwuwymiarowej chromatografii jonowej wraz z uzyskanymi chromatogramami

Matryca	Anality	Warunki prowadzenia analizy:		Parametry metrologiczne	Literatura
		Wymiar I	Wymiar II		
Wodny roztwór kwasu fluorowodorowego	Cl ⁻ NO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Przedkolumna: IonPac AG10 (50 x 4)	Kolumna: IonPac AG18 (50 x 4)	MDL: 6 -9 µg/kg	[138,139]
		Kolumna: IonPac ICE-AS1 (250 x 9)	Kolumna: IonPac AS18 (250 x 2)	Odzysk: 97 – 104%	
		Eluent: Woda dej 0,5/1,0/0,5 ml/min	Eluent: KOH 0,25 ml/min	Precyzja : 0,05 mg/kg	

Matryca	Anality	Warunki prowadzenia analizy: Wymiar I	Warunki prowadzenia analizy: Wymiar II	Parametry metrologiczne	Literatura
Woda pitna	ClO ₄ ⁻	Kolumny: IonPac AG20 (50 x 4) IonPac AS20 (250 x 4) Eluent: KOH 35-100 mM 1,0 ml/min Detektor: konduktometryczny	Kolumna: UTAC ULP1 (23 x 5) Kolumny: IonPac AG16 (50 x 2) IonPac AS16 (250 x 2) Eluent: KOH 65 mM 0,25 ml/min Detektor: konduktometryczny	MDL: 55 ng/kg Odzysk: 96,1 %	[141]
					
Woda	F ⁻ CH ₃ COO ⁻ HCOO ⁻ ClO ₂ ⁻ Br ⁻ Cl ⁻ NO ₂ ⁻ ClO ₃ ⁻ OCN ⁻ NO ₃ ²⁻ CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻ SO ₄ ²⁻ S ₂ O ₃ ²⁻ CrO ₄ ²⁻ SCN ⁻ ClO ₄ ⁻	Kolumny: IonPac AG19 (50 x 2) IonPac AS19 (250 x 2) Eluent: KOH 10/100 mM 0,25 ml/min Detektor: Konduktometryczny	Kolumna: UTAC ULP1 (23 x 5) Kolumna: IonPac AS20 (250 x 4) Eluent: KOH 77mM 0,75 ml/min Detektor: Konduktometryczny	MDL: 3 – 80 ppb	[142]
					

Matryca	Anality	Warunki prowadzenia analizy: Wymiar I	Wymiar II	Parametry metrologiczne	Literatura
Woda pitna	MCAA	Kolumny: IonPac AG24 (50 x 4)	Kolumny: IonPac AG26 (50 x 0,4)	LOD: 1,1 – 5,2 µg/l	[143]
	DCAA	IonPac AS24 (250 x 4)	IonPac AS26 (250 x 0,4)	Odzysk: 60 - 119 %	
	MBAA	Eluent: KOH 3/500/65/7/3 mM 1,0 ml/min	Eluent: KOH 6/500/160/10 mM 0,012 ml/min		
	DBAA	Detektor: konduktometryczny	Detektor: konduktometryczny		
Woda	HPO ₃ ²⁻	Kolumny: IonPac AG11-HC (50 x 2)	Kolumny: IonSwift MAC-100 (50 x 0,25)	LOD: 0,073 – 2,6 nM	[144]
	H ₂ PO ₄ ⁻	IonPac AS11-HC (250 x 2)	IonSwift MAC-100 (250 x 0,25)	Odzysk: 80 – 118,4 %	
	Glifosat	Eluent: KOH 10/20/50/20/10 mM 0,38 ml/min	Eluent: KOH 2-4-15-50-2 mM 0,01 ml/min		
	AMPA	Detektor: konduktometryczny	Detektor: konduktometryczny		

Matryca	Anality	Warunki prowadzenia analizy: Wymiar I	Wymiar II	Parametry metrologiczne	Literatura
Woda pitna/ butelkowana	ClO_2^- BrO_3^- DCAA MBAA DBAA TCAA	Kolumny: IonPac AG19 (50 x 4) IonPac AS11-HC (250 x 4) Eluent: KOH 10/45/10 mM 1,0 ml/min Detektor: konduktometryczny	Kolumna: IonSwift MAC-200 (0,75 x 80) Kolumny: IonPac AG19 (50 x 0,4) IonPac AS26 (250 x 0,4) Eluent: KOH 6/35/70 mM 0,01 ml/min Detektor: konduktometryczny	LOD: 0,30 - 0,64 $\mu\text{g/l}$	[145]

II CEL PRACY

Badania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi od zawsze były poważnym wyzwaniem analitycznym. Wody sprzedawane w opakowaniach jednostkowych są w tym aspekcie szczególnym przypadkiem, ponieważ, jak wskazują doniesienia literaturowe, ich skład bezpośrednio po wydobyciu różni się od składu wody przechowywanej. Może to sugerować, że poza obszarem ujęcia oraz zabiegami związanymi z ich eksploatacją, dodatkowym czynnikiem stanowiącym potencjalne źródło ich zanieczyszczeń jest materiał opakowania. Ponadto, proces migracji, na drodze którego może dochodzić do ługowania różnego rodzaju związków chemicznych z materiału opakowania dodatkowo może być stymulowany przez szereg czynników, wynikających chociażby ze sposobu przechowywania czy transportu gotowego produktu.

Stale rosnąca popularność wód butelkowanych sprawia, że niezwykle istotne staje się analizowanie nie tylko ich składu mineralnego, ale także zawartości ewentualnych zanieczyszczeń, ze szczególnym uwzględnieniem związków organicznych. Ze względu na mnogość czynników branych pod uwagę, możliwość występowania efektów synergicznych, a także brak odpowiednich narzędzi analitycznych, zadanie to jest bardzo złożonym zagadnieniem.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe aspekty, celowym wydaje się być prowadzenie dalszych badań, w obszarach ukierunkowanych na:

- tworzenie nowych narzędzi analitycznych pozwalających na wykrywanie, identyfikację i ilościowe oznaczanie, szerokiego spektrum analitów obecnych w próbkach wód butelkowanych;
- poszukiwanie i ocenę czynników mogących w sposób bezpośredni i pośredni wpływać na występowanie i intensywność procesów ługowania a także ocenę wpływu związków chemicznych, obecnych w próbkach wód butelkowanych, na zdrowie ludzi.

Celem badań prowadzonych w ramach pracy doktorskiej jest próba określenia potencjalnego wpływu wybranych czynników (zależnych i niezależnych) oraz stopnia powiązania między nimi, na jakość wód butelkowanych, na podstawie zadań badawczych obejmujących:

- analizę próbek różnego typu wód butelkowanych, przed i po ekspozycji ich na działanie wybranych czynników, w celu oznaczenia wybranych anionów, kationów oraz zawartości TOC,;

- opracowanie uzyskanego zbioru danych z wykorzystaniem technik statystycznych i chemometrycznych.

Kolejnym celem jest opracowanie nowej metodyki, wykorzystującej dwuwymiarową chromatografię jonową, do oznaczania anionów w próbkach charakteryzujących się znacznymi dysproporcjami w stężeniach poszczególnych analitów w ramach zadań badawczych obejmujących:

- dobór konfiguracji elementów układu chromatograficznego;
- optymalizację warunków prowadzenia analizy;
- wyznaczenie wybranych parametrów walidacyjnych opracowanej metodyki;
- określenie poziomów zawartości wybranych anionów w rzeczywistych próbkach wód specjalnego przeznaczenia.

III CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

3.1 Stosowane odczynniki i aparatura pomiarowa

W trakcie realizacji zadań wchodzący w zakres części doświadczalnej stosowano następujące odczynniki:

- kwas metasulfonowy, *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
- kwas solny, *Merck* (Niemcy)
- kwas siarkowy, *Merck* (Niemcy)
- wodorotlenek potasu, *Dionex* (USA);
- węglan sodu, *Merck* (Niemcy);
- wodorowęglan sodu, *Merck* (Niemcy);
- izopropanol, *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
- woda dejonizowana uzyskiwana przy wykorzystaniu dwustopniowego systemu oczyszczania wody, *Milipore* (USA);

roztwory oraz substancje wzorcowe:

- węglan sodu, *Kanto Chemical Co. Inc.* (Japonia);
- certyfikowane roztwory wzorcowe jonów nieorganicznych, *Merck* (Niemcy):

aniony:

- azotany – (azotan(V) sodu), 1004±5 [mg/ml];
- azotyny – (azotan(III) sodu), 1001±5 [mg/ml];
- bromki – (bromek sodu), 1001±2 [mg/ml];
- chlorki – (chlorek sodu), 1000±2 [mg/ml];
- fluorki – (fluorek sodu), [1001±2] mg/ml;
- fosforany – (diwodorofosforan(V) potasu), 1002±2 [mg/ml];
- siarczany – (siarczan(VI) sodu), 1002±2 [mg/ml];

kationy:

- amon – (chlorek amonu), 1000±2 [mg/ml];
- lit – (azotan(V) litu), 997±5 [mg/l];
- magnez – (azotan(V) magnezu), 999±2 [mg/ml];
- potas – (azotan(V) potasu), 999±5 [mg/ml];
- sód – (azotan(V) sodu), 999±5 [mg/ml];
- wapń – (azotan(V) wapnia), 1000±2 [mg/ml];

W trakcie wykonywania poszczególnych etapów prac wykorzystano następujące urządzenia oraz aparaturę pomiarową stanowiącą wyposażenie Katedry Chemii Analitycznej:

- wagę elektroniczną WAX 110, *Radwag* (Polska),
- łaźnię ultradźwiękową UM4, *Unitra Olsztyn* (Polska);
- dwustopniowy system dejonizacji wody *Milli-Q[®]*, *Millipore* (USA);
- chromatograf jonowy ICS-3000 wyposażony w automatyczny podajnik próbek AS50 Auto Select oraz detektor konduktometryczny CD, *Dionex* (USA);
- analizator zawartości całkowitego węgla organicznego TOC-V_{CSH} wyposażony w detektor NDIR, *Shimadzu* (Japonia).

3.2 Przygotowanie naczyń laboratoryjnych wykorzystywanych w czasie badań

Procedura mycia naczyń szklanych/z tworzywa sztucznego oraz drobnego sprzętu laboratoryjnego, wykorzystywanych w czasie przygotowania próbek do analizy, obejmowała następujące etapy:

- płukanie zimną a następnie gorącą wodą;
- płukanie wodą dejonizowaną;
- płukanie metanolem w łaźni ultradźwiękowej;
- płukanie za pomocą dichlorometanu a następnie acetonu;
- suszenie w suszarce w temperaturze ok. 100 °C (w przypadku naczyń szklanych) lub w temperaturze pokojowej (naczynia z tworzyw sztucznych).

Strzykawka wykorzystywana w czasie dozowania roztworów substancji wzorcowych oraz odpowiednio przygotowanych ekstraktów rozpuszczalnikowych do kolumny chromatograficznej była przed każdym użyciem płukana porcją wody dejonizowanej (czynność wykonywana przez automatyczny podajnik próbek) lub z użyciem 10% roztworu izopropanolu.

3.3 Stosowane metodyki oznaczania wybranych analitów w próbkach wód butelkowanych

3.3.1 Oznaczanie zawartości wybranych anionów oraz kationów z wykorzystaniem chromatografii jonowej

Na etapie wykrywania, identyfikacji i ilościowego oznaczania poziomów zawartości wybranych jonów nieorganicznych w odpowiednio przygotowanych roztworach substancji

wzorcowych oraz próbkach wód butelkowanych wykorzystano technikę chromatografii jonowej. Wszystkie analizy wykonano przy użyciu chromatografu jonowego marki Dionex ICS-3000 wyposażonego w detektor konduktometryczny.

Do oznaczenia anionów wykorzystano kolumnę chromatograficzną - Ion Pac AS22 (250 x 2) wraz z przedkolumną - Ion Pac AG22 (50 x 2). Natomiast w przypadku kationów, adekwatnie wykorzystano zestaw kolumn, odpowiednio: Ion Pac CS16 (250 x 3) oraz Ion Pac CG18 (50 x 3). Szczegółowe informacje dotyczące warunków prowadzenia analizy oraz wybranych parametrów walidacyjnych stosowanej metody zebrano w tabelach 10 i 11.

Do sterowania oraz kontroli parametrów pracy urządzenia, a także rejestracji i obróbki danych wykorzystano oprogramowanie *Chromeleon 6.8* marki *Dionex* (USA).

Tabela 10. Warunki prowadzenia analizy chromatograficznej w trakcie oznaczania wybranych anionów oraz kationów w próbkach wód butelkowanych.

Parametr	Aniony	Kationy
Objętość dozowanej próbki	5 µl	10 µl
Skład eluentu	4,5 mM CO ₃ ²⁻ ; 1,4 mM HCO ₃ ⁻	30 mM kwas metasulfonowy
Rodzaj elucji	izokratyczna	izokratyczna
Natężenie przepływu eluentu	0,3 ml/min	0,36 ml/ min
Ciśnienie robocze	1600 ~ 2000 psi	1600 ~ 2000 psi
Przedkolumna	Ion Pac AG22 (50 x 2)	Ion Pac CG16 (50 x 3)
Kolumna analityczna	Ion Pac AS22 (250 x 2)	Ion Pac CS16 (250 x 3)
Temperatura pracy kolumny	30 °C	30 °C
Supresor	ASRS 300, 2 mm	CSRS 300, 2 mm
Natężenie prądu	8 mA	32 mA
Typ detektora	konduktometryczny	konduktometryczny
Temperatura pracy celki	35 °C	35 °C

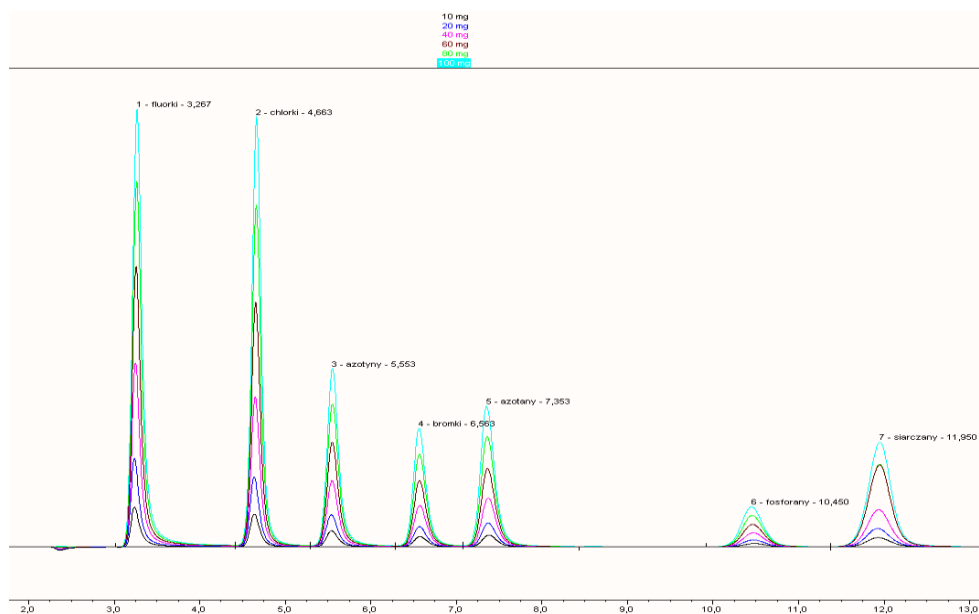
Tabela 11. Wybrane parametry walidacyjne dla metodyki stosowanej na etapie oznaczania wybranych anionów oraz kationów w próbkach wód butelkowanych

Parametr	Zakres pomiarowy	LOD [mg/l]	LOQ [mg/l]
Aniony	LOQ – 1000	0,01	0,03
Kationy	LOQ – 1000	0,06 – 0,09	0,18 – 0,27

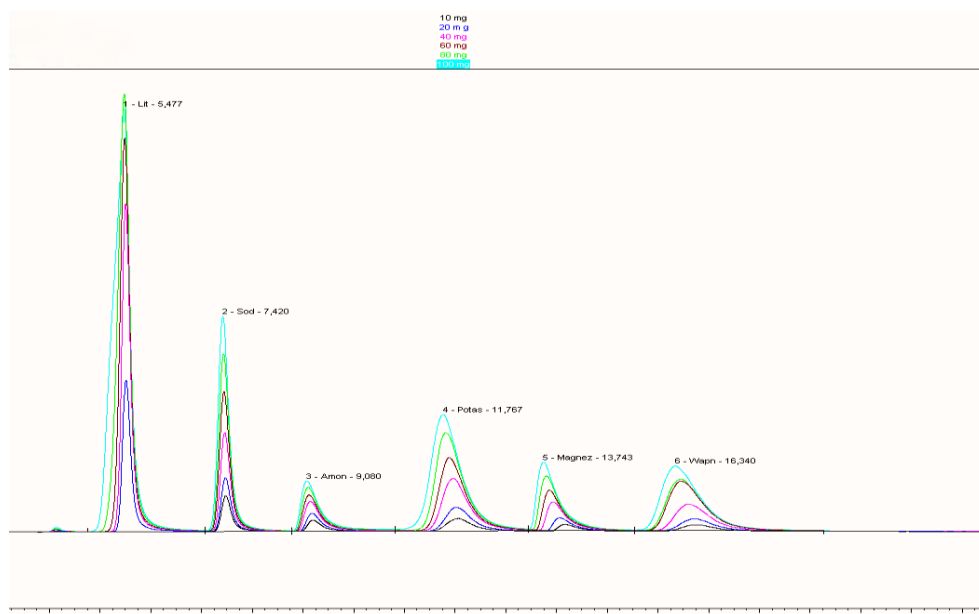
Etap przygotowania próbek obejmował operację odgazowania, w przypadku wód nisko-, średnio- oraz wysokonasyconych, dwutlenkiem węgla, z wykorzystaniem łaźni ultradźwiękowej.

Na etapie wrywania oraz do ilościowego oznaczania wybranych jonów nieorganicznych zastosowano technikę wzorca zewnętrznego. Porównywano odpowiednio czas retencji określonego analitu występującego w mieszaninie substancji wzorcowych

i w próbce (wykrywanie analitów) oraz powierzchnię piku określonej substancji wzorcowej, o znanym stężeniu, odpowiednio z powierzchnią piku analitu występującego w próbce (analiza ilościowa). Przykład chromatogramów uzyskanych w wyniku analiz roztworów wzorcowych dla wybranych zakresów stężeń, dla anionów i kationów przedstawiono odpowiednio na rysunku 3 i 4.



Rysunek 3. Chromatogramy uzyskane w wyniku analiz roztworów wzorcowych anionów



Rysunek 4. Chromatogramy uzyskane w wyniku analiz roztworów wzorcowych kationów

3.3.2 Opracowanie nowej metodyki wykorzystującej dwuwymiarową chromatografię jonową do oznaczania anionów w próbkach wód leczniczych

Jednym z problemów analitycznych, w przypadku analizy próbek z dysproporcją w stężeniach oznaczanych analitów, jest trudność w prawidłowym rozdzieleniu jonów. Dominujące stężenie jednego z analitów może doprowadzić do sytuacji, w której czasy retencji sąsiadujących ze sobą pików pokrywają się. Celem prowadzonych badań było stworzenie nowego narzędzia analitycznego wykorzystującego dwuwymiarową chromatografię jonową do oznaczania anionów w próbkach wód leczniczych charakteryzujących się znacznymi dysproporcjami w stężeniach poszczególnych jonów.

Proponowane rozwiązanie zakłada wstępne rozdzielenie analitów w wymiarze pierwszym. Natomiast skierowanie strumienia analitów z problematycznego obszaru do wymiaru drugiego oraz zastosowanie w miejscu klasycznej pętli dozującej kolumny zatrzymująco-wzbogacającej umożliwi całkowite ich rozdzielenie.

3.3.2.1 Konfiguracja elementów dwuwymiarowego układu chromatograficznego

Do wykrywania, identyfikacji i ilościowego oznaczania poziomów zawartości wybranych anionów w roztworach substancji wzorcowych oraz próbek wód leczniczych wykorzystano chromatograf jonowy marki Dionex ICS-3000 wraz z detektorem konduktometrycznym. W skład tego modelu wchodzi dwa niezależne systemy, z których każdy wyposażony jest w czterokanałową pompę, generator eluentu, sześcioprożny zawór dozujący oraz wspólny dla obu automatyczny podajnik próbek AS50 Auto Select.

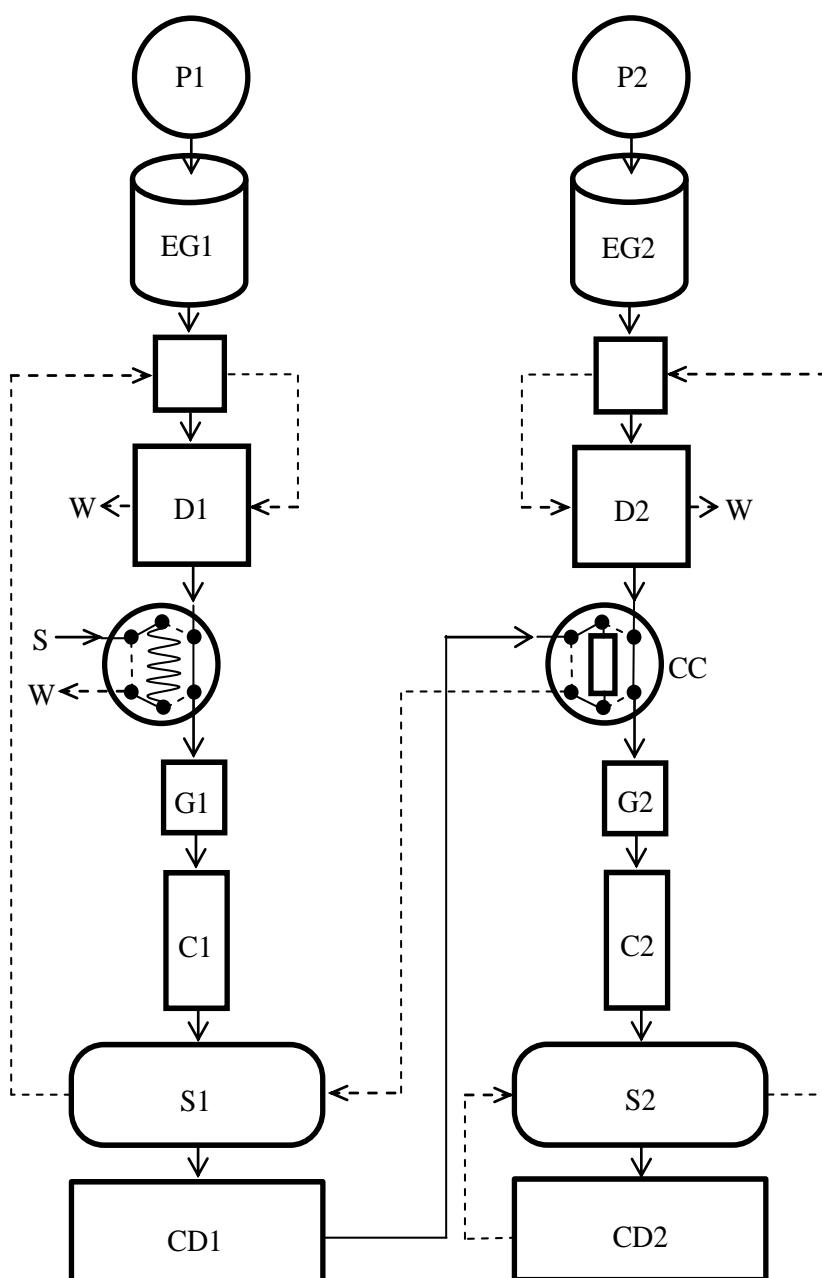
Do rozdzielenia analitów, na stopniu pierwszym, wykorzystano kolumnę chromatograficzną - Ion Pac AS19 (250 x 4) wraz z przedkolumną - Ion Pac AG19 (50 x 4) oraz supresorem typu samoregenerującego ASRS Ultra II (4 mm). Natomiast na stopniu drugim wykorzystano adekwatnie zestaw kolumn, odpowiednio: Ion Pac AC18 (250 x 2) oraz AG18 (50 x 2) wraz supresorem ASRS Ultra II (2 mm). W miejscu klasycznej pętli dozującej, w wymiarze drugim, zastosowano kolumnę UTAC-ULP1. Schemat konfiguracji elementów układu chromatograficznego przedstawiono na rysunku 5.

Analizę jakościową oraz ilościową wybranych anionów przeprowadzono w oparciu o metodę wzorca zewnętrznego, porównując:

- w przypadku analizy jakościowej: czas retencji określonego analitu występującego w mieszaninie substancji wzorcowych i w próbce;

- w przypadku analizy ilościowej: pole powierzchni piku chromatograficznego określonej substancji wzorcowej, o znanym stężeniu, z polem powierzchni piku tego samego analitu występującego w próbce rzeczywistej.

Do sterowania oraz kontroli parametrów pracy urządzenia, a także rejestracji i obróbki danych, wykorzystano oprogramowanie *Chromeleon 6.8* marki *Dionex*.



Rysunek 5. Schemat konfiguracji elementów układu chromatograficznego odpowiednio dla systemu I i II, P – pompa; EG – generator eluentu, D1 – odgazowywacz; G – przedkolumna; C – kolumna analityczna; S – supresor; CD – celka pomiarowa; CC – kolumna zatrzymująco/wzbogacająca.

3.3.2.2 Przygotowanie wzorców

Wszystkie roztwory wzorcowe oraz próbki modelowe przygotowane zostały metodą wagową bezpośrednio w 1,5 ml fiolkach wykonanych ze szkła z nakrętkami HDPE z membranami teflonowymi marki *Cronus SMI-LabHut* (Wielka Brytania). Do sporządzenia roztworów wzorcowych, ich mieszanin oraz próbek modelowych wykorzystano certyfikowane roztwory wzorcowe fluorków, chlorków, bromków, azotynów, azotanów, fosforanów i siarczanów marki *Merck* o stężeniu 1000 mg/l oraz mieszaninę tych jonów marki *Dionex*.

Eluent (wodorotlenek potasu) generowany był automatycznie w trakcie trwania analiz z zasobników generatoru eluentu marki *Dionex*.

Zarówno do przygotowania roztworów wzorcowych, jak i generowania eluentu wykorzystano wodę dejonizowaną (o oporności <18 MΩ cm) z urządzenia o dwustopniowym systemie dejonizacji *Milli-Q*[®].

3.3.2.3 Dobór parametrów pracy układu oraz optymalizacja warunków rozdzielania analitów

3.3.2.3.1 Wycinanie pików

Zadaniem etapu pierwszego było ustalenie momentu, w którym frakcja próbek powinna zostać zebrana i skierowana do systemu drugiego. Jest to etap kluczowy dla powodzenia całego procesu. Z jednej strony objętość zbieranej frakcji powinna być możliwie duża, w celu uzyskania pewności, że wszystkie jony azotynowe skierowane zostały do systemu drugiego. Z drugiej strony, wielkość ta jest ograniczona pojemnością kolumny pełniącej rolę pętli dozującej. Ponadto należało określić, czy wzrost siły jonowej matrycy, spowodowany znacznym zwiększeniem stężeniem jonów chlorkowych, może mieć wpływ nie tylko na kształt, ale i na czas elucji zarówno azotynów, jak i pozostałych analitów. Dlatego konieczne było także porównanie czasów retencji dla elucji z matryc o różnych siłach jonowych. W dodatku, z uwagi na docelowe duże stężenie jonów chlorkowych (przekraczające zakres pomiarowy kolumny chromatograficznej) kolejnym celem było możliwie proporcjonalne podzielenie jonów chlorkowych pomiędzy obie kolumny analityczne, celem prawidłowego ich rozdzielania i ilościowego oznaczenia.

W tym celu przygotowane zostały roztwory próbek modelowych o porównywalnych stężeniach wszystkich siedmiu anionów (~10 mg/l) w wodzie dejonizowanej oraz seria roztworów próbek modelowych o zwiększonym się stężeniu jonów chlorkowych

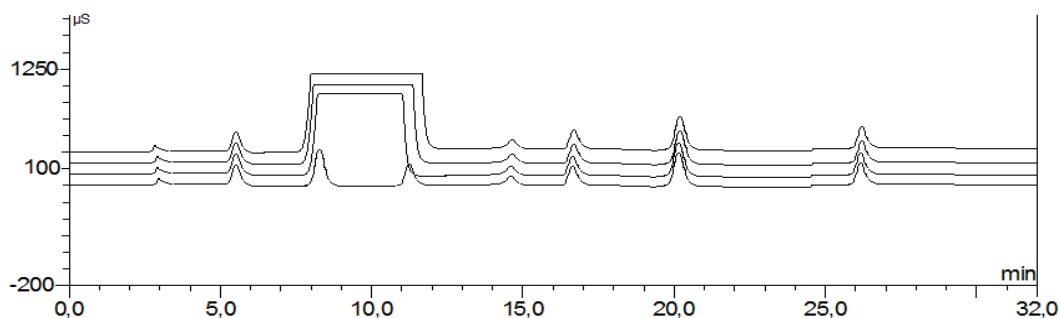
(odpowiednio 1000, 1500 i 2000 mg/l). Analizy przygotowanych próbek modelowych wykonane zostały z wykorzystaniem systemu pierwszego w warunkach zestawionych w tabeli 12.

Tabela 12. Parametry pracy układu chromatograficznego zastosowane w trakcie etapu określania momentu wycinania pików

Parametr	Wymiar I
Objętość dozowanej próbki	500 μ l
Skład eluentu	KOH
Rodzaj elucji	izokratyczna
Natężenie przepływu eluentu	1 ml/min
Ciśnienie robocze	2000 ~ 2500 psi
Przedkolumna	Ion Pac AG19 (50 x 4)
Kolumna analityczna	Ion Pac AS19 (250 x 4)
Temperatura pracy kolumny	30 °C
Supresor	ASRS Ultra II, 4 mm
Natężenie prądu	112 mA
Typ detektora	konduktometryczny
Temperatura pracy celki	35 °C

Porównanie uzyskanych chromatogramów przedstawiono na rysunku 6. W próbce, w której aniony obecne były na porównywalnym poziomie stężeń, do minuty 12 widoczne są trzy piki chromatograficzne. Przy zwiększonym stężeniu chlorków na chromatogramie widoczny jest już jedynie pierwszy z uzyskanych poprzednio pików, trzeci maskowany jest dominującym stężeniem elujących w drugiej kolejności chlorków. Widoczna jest również zwiększająca się szerokość podstawy piku, adekwatnie do wzrastającego stężenia chlorków.

Nie zaobserwowano jednak wpływu zwiększonej siły jonowej matrycy na zmianę czasów retencji pozostałych analitów. W oparciu o uzyskane chromatogramy, czas zbierania frakcji próbki kierowanej do systemu drugiego wyznaczono od 10,5 do 12,6 minuty.



Rysunek 6. Chromatogramy próbek modelowych o stężeniach anionów ~10 mg/l i odpowiednio o zwiększonym stężeniu jonów chlorkowych do 1000, 1500 i 2000 mg/l.

3.3.2.3.2 Temperatura pracy kolumn chromatograficznych

Kolejny etap prac polegał na optymalizacji warunków rozdzielania. Ponieważ wykorzystywany do prowadzenia badań model chromatografu jonowego dysponuje jedną wspólną przestrzenią dla pracy kolumn chromatograficznych, natomiast optymalne temperatury pracy wybranych kolumn różnią się między sobą o ok. 10 °C, konieczne było znalezienie nowej temperatury dla ich pracy. W tym celu wykorzystano funkcję, oprogramowania *Chromleon 6.8, Virtual Column*. Dzięki zastosowaniu symulacji komputerowej, optymalną temperaturę dla pracy wybranych kolumn chromatograficznych wyznaczono na 30 °C.

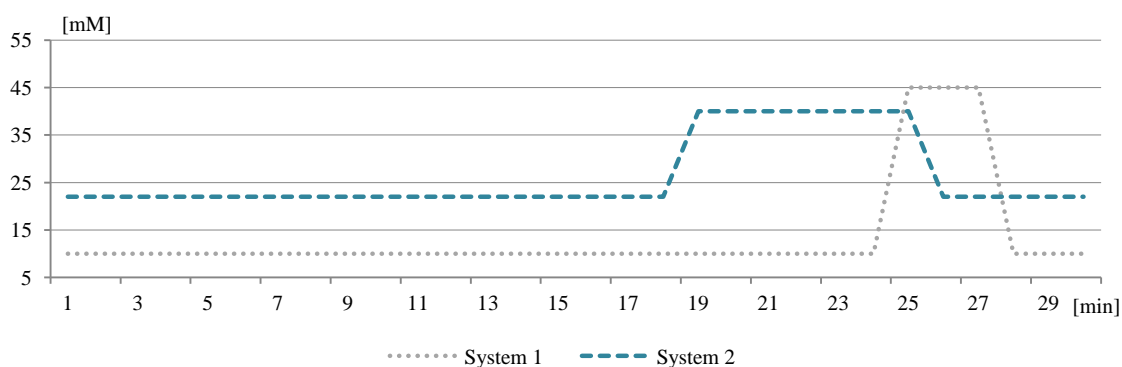
3.3.2.3.3 Program elucji

W celu satysfakcjonującego rozdzielania anionów chlorkowych i azotynowych w kolumnie chromatograficznej zastosowanej w wymiarze drugim oraz skrócenia czasów retencji pików eluujących z kolumny chromatograficznej wymiaru pierwszego, konieczna była modyfikacja stężenia eluentu w czasie. Optymalizację gradientu przeprowadzono dla serii próbek modelowych o porównywalnym stężeniu anionów (~10 mg/l) i zwiększonym stężeniu jonów chlorkowych do 2000 mg/l wychodząc od stężeniu KOH 25 mM. Ostatecznie uzyskany efekt profilu gradientu uzyskano eksperymentalnie i przedstawiono na rysunku 7, natomiast zoptymalizowane parametry pracy dwuwymiarowego układu chromatograficznego zestawiono w tabeli 13. Natomiast na rysunku 8 przedstawiono chromatogramy uzyskane dla roztworów wzorcowych azotynów oraz sporządzona w oparciu o nie krzywą kalibracyjną.

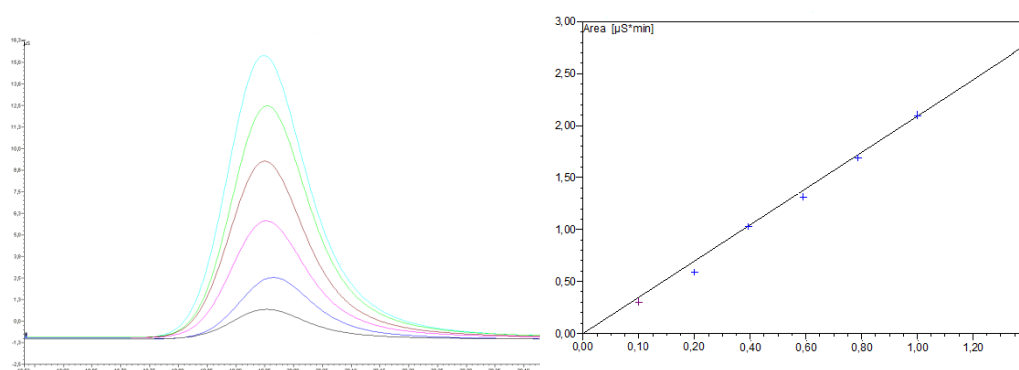
Tabela 13. Szczegółowe warunki pracy układu chromatograficznego opracowywanej metodyki dla wymiaru I i II.

Parametr	Wymiar I	Wymiar II
Objętość dozowanej próbki	500 µl	UTAC-ULP1*
Skład eluentu	KOH	KOH
Rodzaj elucji	Gradientowa	gradientowa
Natężenie przepływu eluentu	1 ml/min	0,25 ml/ min
Ciśnienie robocze	2000 ~ 2500 psi	2000 ~ 2500 psi
Przedkolumna	Ion Pac AG19 (50 x 4)	Ion Pac AG18 (50 x 2)
Kolumna analityczna	Ion Pac AS19 (250 x 4)	Ion Pac AS18 (250 x 2)
Temperatura pracy kolumny	30 °C	30 °C
Supresor	ASRS 300, 4 mm	ASRS 300, 2 mm
Natężenie prądu	112 mA	25 mA
Typ detektora	Konduktometryczny	konduktometryczny
Temperatura pracy celki	35 °C	35 °C

* kolumna zatrzymująco/wzbogacająca



Rysunek 7. Wykres zmiany stężenia eluentu w czasie odpowiednio dla wymiaru 1 i 2.



Rysunek 8. Chromatogramy uzyskane dla roztworów wzorcowy azotynów oraz sporządzona w oparciu o nie krzywa kalibracyjna

3.3.2.4 Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych opracowanej metodyki analitycznej

W celu zapewnienia odpowiedniego poziomu kontroli oraz dla zapewnienia jakości wyników analitycznych, przeprowadzono proces walidacji metodyki oznaczania anionów wskaźnikowych w próbkach wód leczniczych. Walidacja definiowana jest jako proces pozwalający na ustalenie parametrów charakteryzujących sprawność działania i ograniczenia danej metody oraz sprawdzenie jej przydatności do określonych celów [146].

W pierwszej kolejności przeprowadzono kalibrację dla urządzenia kontrolno-pomiarowego. Proces ten polega na opracowaniu wykresu kalibracyjnego, który stanowi odwzorowanie rzeczywistej zależności wielkości sygnału analitycznego, uzyskanego z zastosowaniem określonej aparatury, od stężenia substancji wzorcowej znajdującej się w poddanym analizie roztworze. W celu sporządzenia krzywych kalibracyjnych przygotowano serię wodnych roztworów substancji wzorcowych, w których stężenia anionów wynosiły odpowiednio: 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 0,1; 0,2; 0,4; 0,6;

0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10; 20; 40; 60; 80; 100; 200; 400; 600; 800; 1000; 1500 mg/l. Następnie roztwory te poddano analizie chromatograficznej, wykonując trzy niezależne powtórzenia dla każdego z oznaczeń. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono krzywe kalibracyjne przedstawiające wykres zależności między powierzchnią pików określonego analitu (anionu), a jego stężeniem w roztworze wzorcowym.

Opracowanie metodyki analitycznej powiązane jest z koniecznością wyznaczenia zakresu jej liniowości. Parametr ten określa przedział zakresu pomiarowego procedury analitycznej, w którym sygnał wyjściowy jest proporcjonalny do stężenia oznaczanego związku chemicznego, według wyznaczonego równania krzywej kalibracyjnej:

$$y = ax + b \quad /1/$$

gdzie: y – wartość mierzona,
x – stężenie analitu,
a – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej,
b – współczynnik przesunięcia krzywej kalibracyjnej.

Parametry wyznaczonych krzywych kalibracyjnych dla określonych przedziałów ich liniowości zestawiono w tabeli 14.

Granica wykrywalności (LOD) jest to parametr walidacyjny określany jako najmniejsza ilość lub stężenie określonej substancji, jaka jest możliwa do wykrycia, z wykorzystaniem danej metody lub techniki analitycznej, z określonym prawdopodobieństwem. Z kolei pojęcie granicy oznaczalności (LOQ) odnosi się do najmniejszej ilości lub stężenia substancji możliwej do ilościowego oznaczenia, z wykorzystaniem określonej metody lub techniki analitycznej (z założoną dokładnością, precyzją i niepewnością) [146]. W celu wyznaczenia liczbowej wartości IDL zastosowano równanie /2/:

$$IDL = \frac{3,3 \cdot s}{b} \quad /2/$$

gdzie: s – odchylenie standardowe wyrazu wolnego krzywej kalibracyjnej uzyskanej dla danego związku,
b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej (wyraża czułość metodyki analitycznej).

Wyznaczona wartość liczbową parametru IDL może zostać przyjęta za poprawną, jeżeli spełnia ona następujące warunki: $10 \times IDL > c_{\min}$ oraz $IDL < c_{\min}$,

gdzie:

c_{\min} – najniższe stężenie analitu w sporządzonym roztworze).

W przypadku określania wartości liczbowych granicy oznaczalności zastosowano zależność /3/:

$$IQL = 3 \cdot IDL \quad /3/$$

Obliczone wartości liczbowe granicy wykrywalności (IDL) i granicy oznaczalności (IQL) dla oznaczanych anionów zestawiono w tabeli 14.

Przy dokonywaniu oceny opracowanych metodyk analitycznych wyznaczono również następujące parametry walidacyjne:

- liniowość;
- wartości liczbowe granic wykrywalności i oznaczalności;
- powtarzalność.

Tabela 14. Parametry krzywych kalibracyjnych oraz wyznaczone granice wykrywalności i oznaczalności dla anionów

Analit	Czas retencji [min]	Zakres stężeń [mg/L]	Współczynnik regresji r	IDL [mg/L]	IQL [mg/L]	Rozszerzona niepewność [%]
F ⁻	5,1	IQL -10	0,9987	0,009	0,027	10
		10-1000	0,9998			
Cl ⁻	7,1	IQL -10	0,9989	0,011	0,033	10
		10-1500	0,9992			
NO ₂ ⁻	16,1	IQL -10	0,9987	0,007	0,021	10
		10-1000	0,9989			
Br ⁻	14,3	IQL -10	0,9991	0,011	0,033	10
		10-1000	0,9983			
NO ₃ ⁻	15,9	IQL -10	0,9989	0,012	0,036	10
		10-1000	0,9993			
SO ₄ ²⁻	20,8	IQL -10	0,9992	0,012	0,036	10
		10-1000	0,9993			
PO ₄ ³⁻	25,7	IQL -10	0,9995	0,014	0,042	10
		10-1000	0,9997			

Wartości liczbowe współczynnika regresji dla opracowanych procedur mieszczą się w zakresie 0,9983 – 0,9997 (tabela 14). Takie wartości liczbowe wspomnianego parametru walidacyjnego świadczą o liniowości metodyki w badanym zakresie stężeń analitów.

Dla opracowanej procedury analitycznej oznaczania zawartości anionów w próbkach wód butelkowanych z wykorzystaniem dwuwymiarowej chromatografii jonowej, wartości

liczbowe granic wykrywalności (MDL) oraz oznaczalności (MQL) spełniają następującą zależność:

$$\text{MDL} = \text{LOD} \quad /4/$$

$$\text{MQL} = \text{LOQ} \quad /5/$$

3.3.3 Oznaczanie zawartości TOC z wykorzystaniem mineralizacji utleniającej

Na etapie oznaczania całkowitej zawartości węgla organicznego wykorzystano metodę mineralizacji utleniającej. Wszystkie analizy wykonano z wykorzystaniem automatycznego analizatora całkowitej zawartości węgla organicznego TOC-V_{CSH}, marki *Shimadzu* wyposażonego w detektor NDIR.

Metoda utleniania katalitycznego, przez spalanie w temperaturze 680 °C, pozwala osiągnąć całkowite spalanie próbek przez ogrzewanie, w środowisku o wysokiej zawartości tlenu, wewnątrz rur do spalania wypełnionych katalizatorem platynowym. Umożliwia ona skuteczne utlenianie nawet wielkocząsteczkowych związków organicznych, które trudno ulegających rozpadowi. Wykorzystywana zasada utleniania przez ogrzewanie i spalanie, nie wymaga dodatkowo wstępnego i końcowego użycia utleniaczy. Dytlenek węgla wytwarzany w procesie utleniania jest wykrywany przez analizator gazu pracujący w podczerwieni.

Szczegółowe informacje dotyczące warunków prowadzenia analizy oraz wybranych parametrów walidacyjnych stosowanej metodyki zestawiono odpowiednio w tabelach 15 i 16.

Tabela 15. Warunki prowadzenia analizy w trakcie oznaczania TOC w próbkach wód butelkowanych.

Parametr	Wartość
Objętość nastrzykiwanej próbki	80 [μl]
Natężenie przepływu gazu	150 [ml/min]
Ciśnienie robocze	3 – 6 [bar]

Tabela 16. Wybrane parametry walidacyjne dla metodyki stosowanej na etapie oznaczania TOC w próbkach wód butelkowanych

Parametr	Zakres pomiarowy	LOD [mg/l]	LOQ [mg/l]
TOC	LOQ – 100	0,02	0,06

3.4 Ocena wpływu wybranych czynników zewnętrznych na potencjalne zmiany składu różnego typu wód butelkowanych

3.4.1 Charakterystyka próbek wód butelkowanych

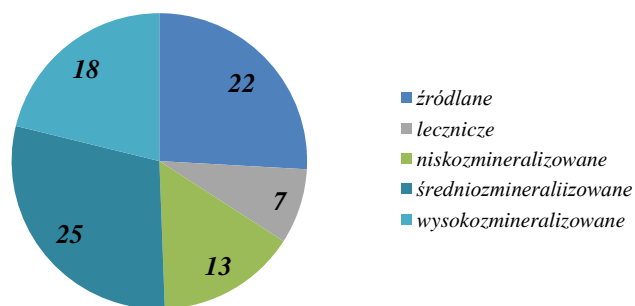
Wszystkie wody butelkowane zostały zakupione w latach 2010 – 2014, w ogólnodostępnych punktach handlowych i usługowych. Łącznie analizom poddano 360 próbek będących przedstawicielami 85 różnych marek. Zestawienie szczegółowych informacji uwzględniających nazwy handlowe produktów, rodzaje wód oraz nazwy i lokalizacje ich ujęć zebrano w tabeli X (w załączniku).

Poszczególne produkty różniły się między sobą cechami samej wody, takimi jak jej rodzaj (naturalne wody mineralne, wody źródlane i lecznicze) oraz obecnością i stopniem nasycenia ich dwutlenkiem węgla (niegazowane, gazowane, w tym nisko-, średnio- oraz wysokonasyczone) – (rysunki 9 i 10).

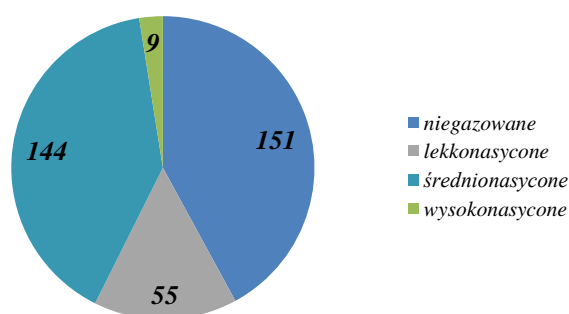
Ponadto wszystkie dostępne były w opakowaniach wykonanych ze szkła (70 sztuk) oraz PET (290 sztuk) różniących się między sobą takimi cechami, jak:

- objętość: od 0,250 ml do 6 l (rysunek 11);
- kolor oraz jego nasycenie (rysunek 12).

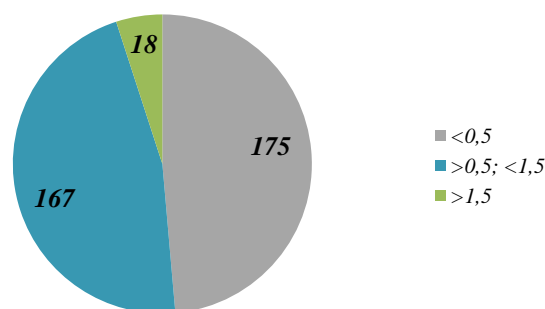
Szczegółowe zestawienie informacji uwzględniających wymienione różnice, dla wybranych cech opakowań analizowanych próbek, zebrano w tabeli Y (w załączniku).



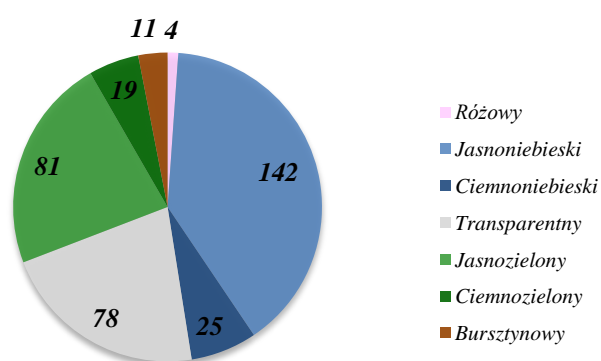
Rysunek 9. Rodzaje analizowanych próbek wód butelkowanych



Rysunek 10. Obecność oraz stopnie nasycenia dwutlenkiem węgla analizowanych próbek wód butelkowanych



Rysunek 11. Objętości opakowań analizowanych próbek wód butelkowanych



Rysunek 12. Kolory opakowań analizowanych próbek wód butelkowanych

Wszystkie próbki wód poddano analizom w celu oznaczania wybranych anionów, kationów oraz zawartości TOC, aby określić ich skład wyjściowy. Następnie, celem oceny wpływu wybranych czynników na potencjalne zmiany ich składu, poddano je odpowiednio ekspozycji na działanie wybranych czynników zewnętrznych, każdorazowo powtarzając zakres wykonywanych analiz.

3.4.2 Wybrane czynniki zewnętrzne

Rozporządzenie ministra zdrowia (Dz.U. 2011 nr. 85 poz. 466) nie określa warunków, w jakich produkt powinien być przechowywany od momentu jego otwarcia do spożycia. Wytyczne dotyczące tych aspektów określone są jedynie przez część producentów, i w większości przypadków różnią się one między sobą. Z reguły czas przeznaczony na spożycie wody waha się, w zakresie od 12 do 72 godzin, natomiast w przypadku temperatury najczęściej deklarowaną wartością są 4 °C.

Na podstawie tych informacji oraz przeglądu literatury wybrano trzy modele warunków przechowywania próbek wód:

- symulujący warunki najczęściej określone w zaleceniach producentów wód butelkowanych (temperatura 0 – 4 °C, bez dostępu promieni UV);

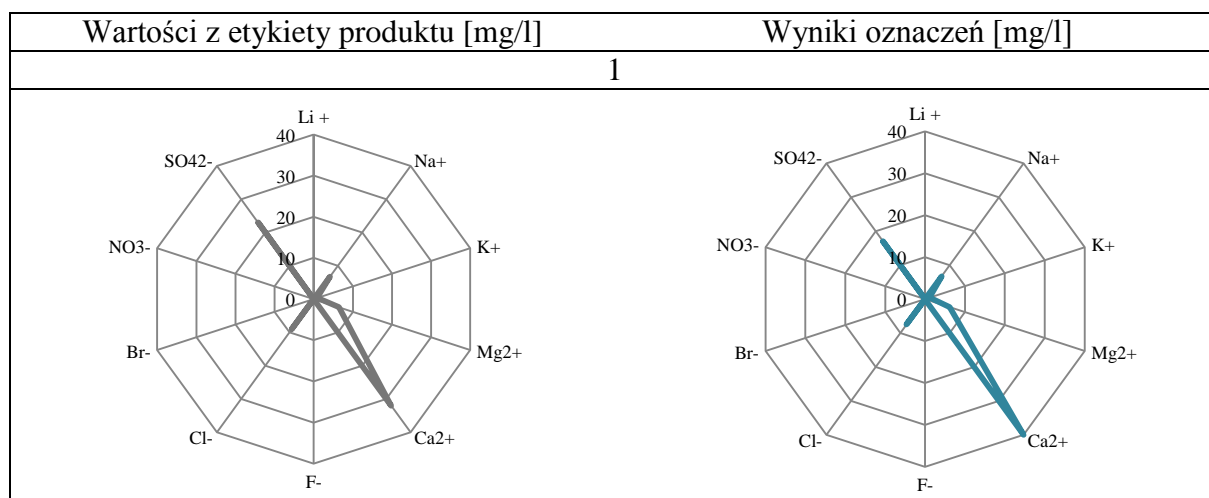
- symulujący najpowszechniej stosowany sposób przechowywania wód butelkowanych (temperatura pokojowa 20 – 25 °C, w wariantach bez, i z dostępem promieni UV);
- symulujący najbardziej ekstremalne warunki, jakie możliwe są do uzyskania w porze letniej klimatu umiarkowanego (temperatury 40 – 60 °C, w wariantach bez, i z dostępem promieni UV).

3.4.3 Poziomy zawartości oznaczonych anionów i kationów

3.4.3.1 Bezpośrednio po otwarciu opakowań

Zawartość składników mineralnych, w wodach butelkowanych, jest jednym z podstawowych kryteriów determinujących wybór określonej wody przez konsumentów. To właśnie obecność poszczególnych kationów oraz anionów, a także ich wzajemne proporcje, są charakterystyczne dla różnych rodzajów wód (naturalnych, wód mineralnych, wód źródłanych, stołowych czy leczniczych). Dlatego jednym z wybranych parametrów oznaczanych w próbkach wód butelkowanych były wybrane aniony oraz kationy. Każdy z uzyskanych wyników jest średnią z trzech niezależnych oznaczeń uzyskanych w wyniku analizy przeprowadzonej z wykorzystaniem metodyki opisanej w punkcie 3.3.1

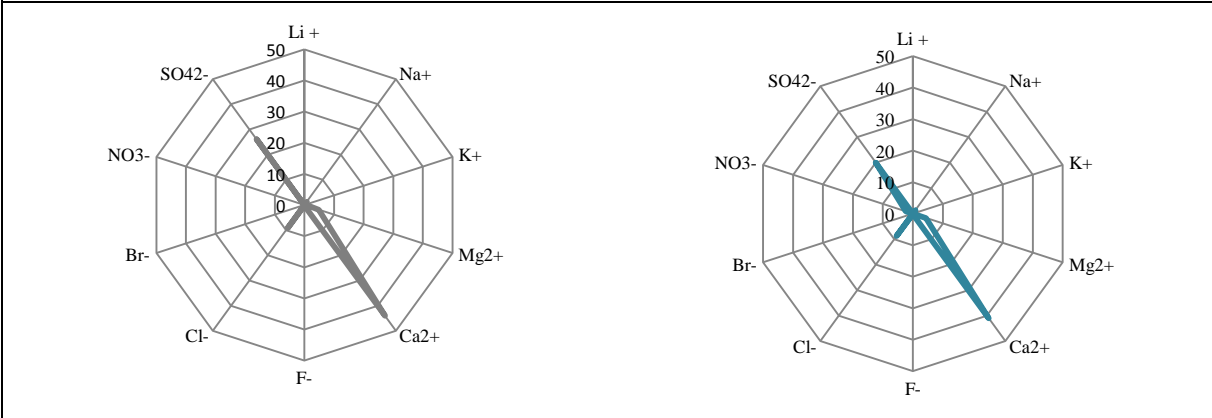
Oznaczenie zawartości wybranych anionów oraz kationów, bezpośrednio po otwarciu opakowań analizowanych wód, miało na celu określenie ich składu wyjściowego. Dodatkowo, dało to możliwość porównania uzyskanych wyników, z poziomami zawartości poszczególnych jonów, deklarowanymi przez producentów na etykietach produktów. Porównanie tych informacji przedstawiono na rysunku 13.



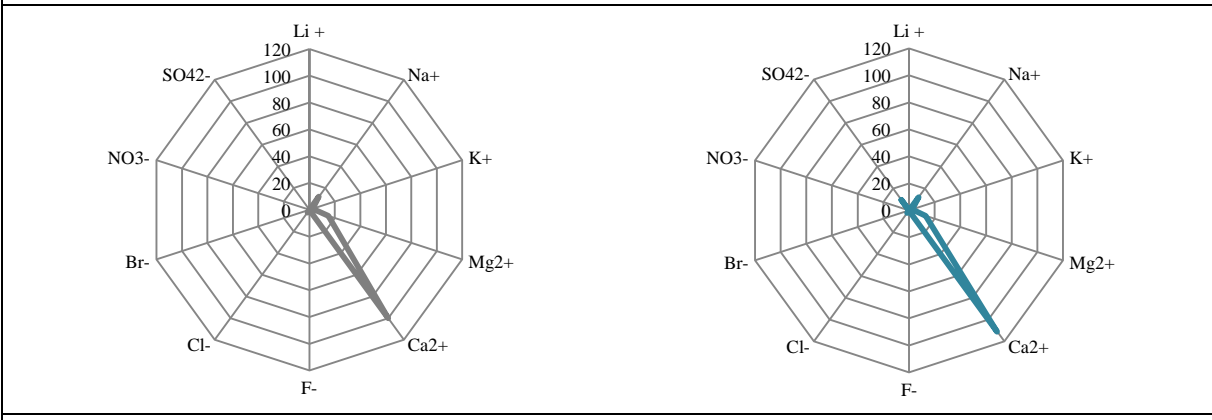
Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
2	
3	
4	
5	

Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

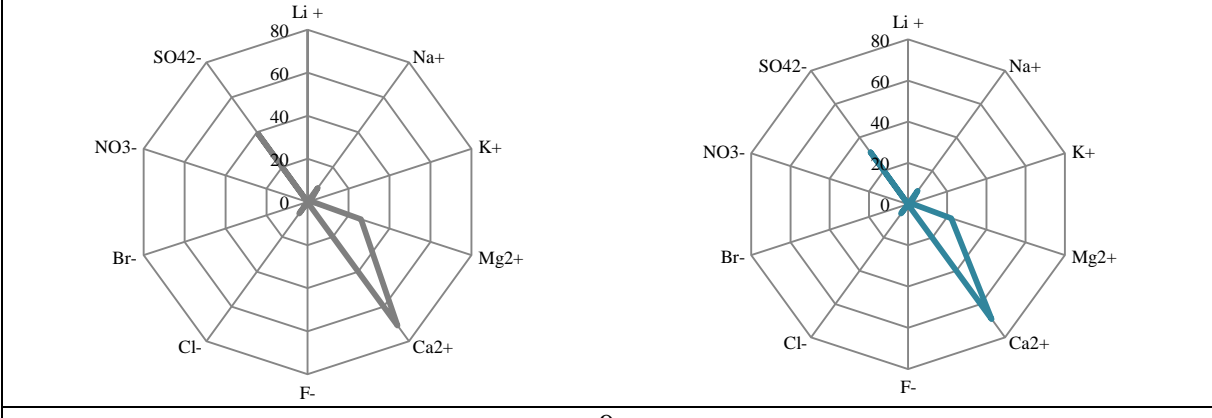
6



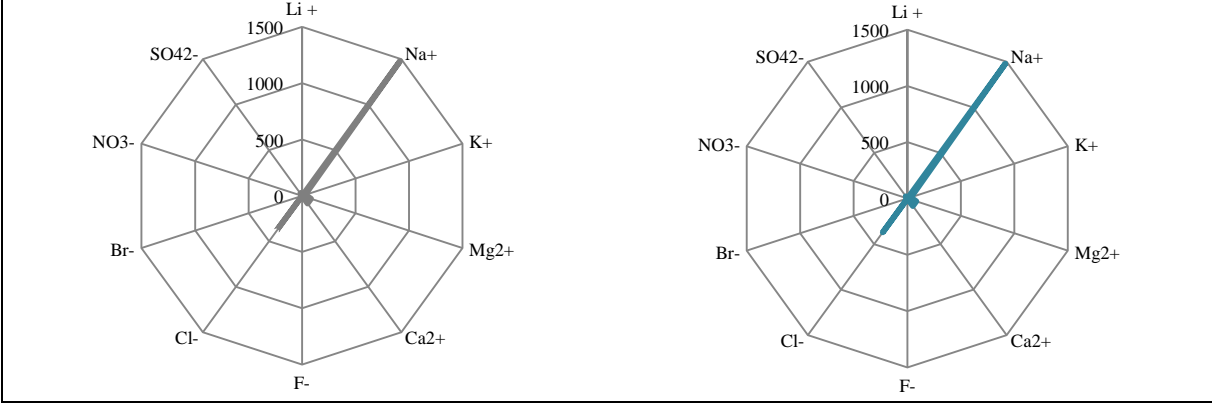
7



8

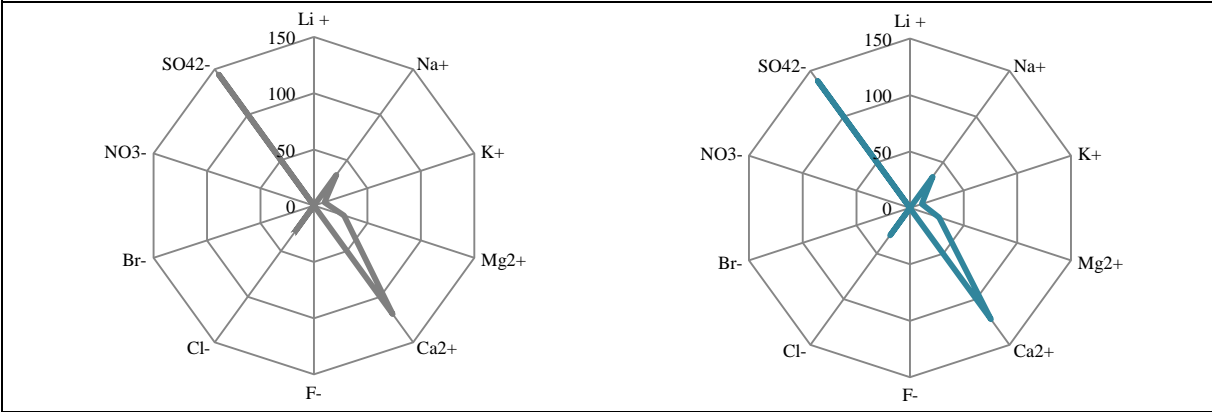


9

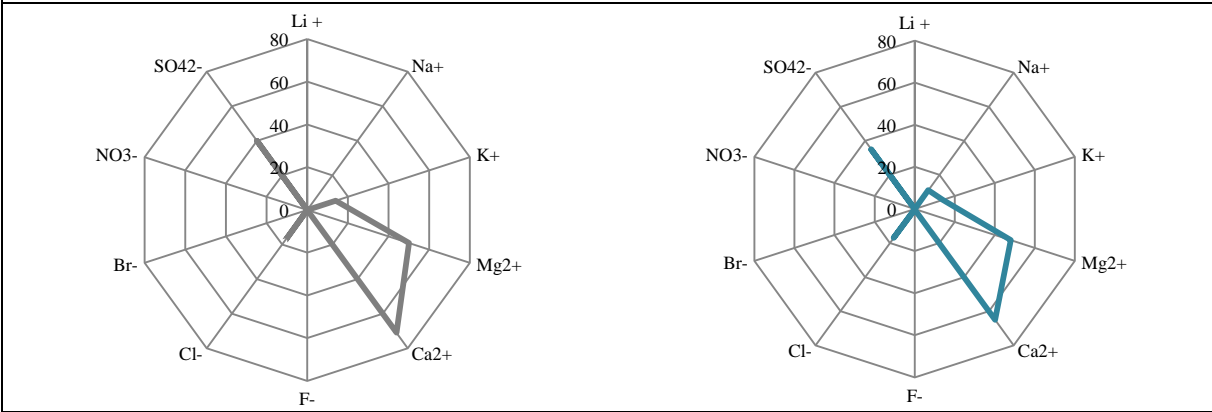


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

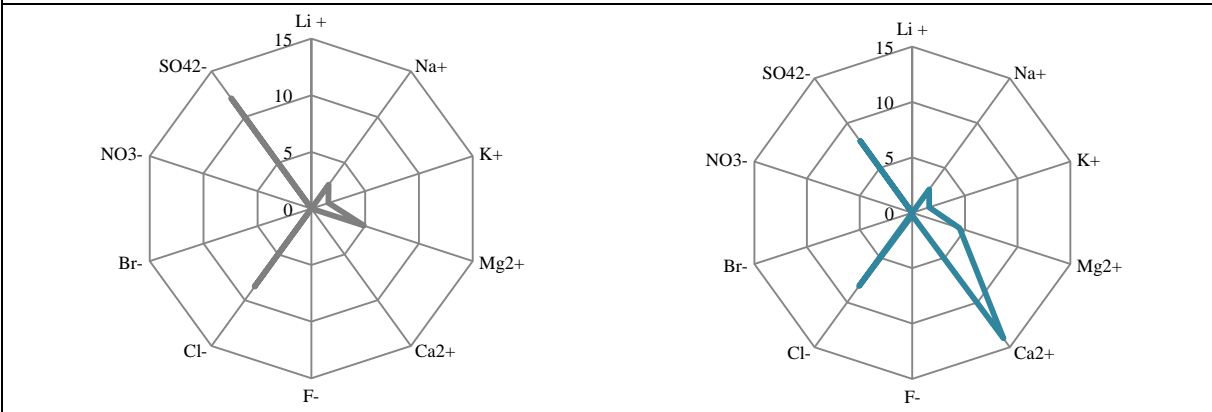
10	
----	--



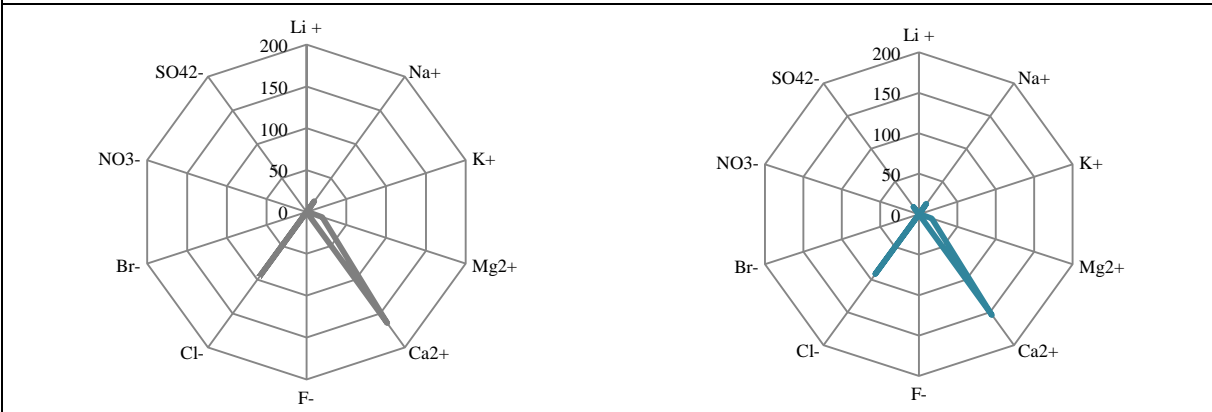
11	
----	--



12	
----	--

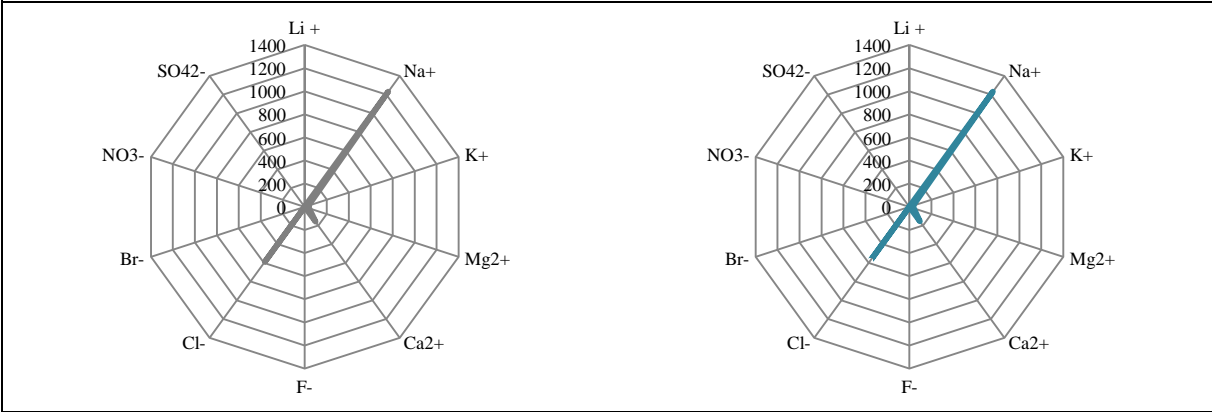


13	
----	--

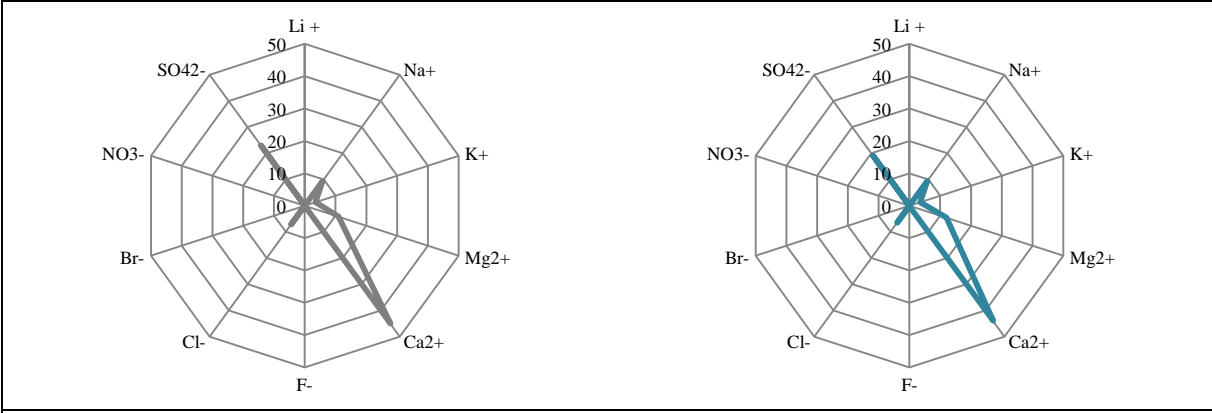


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

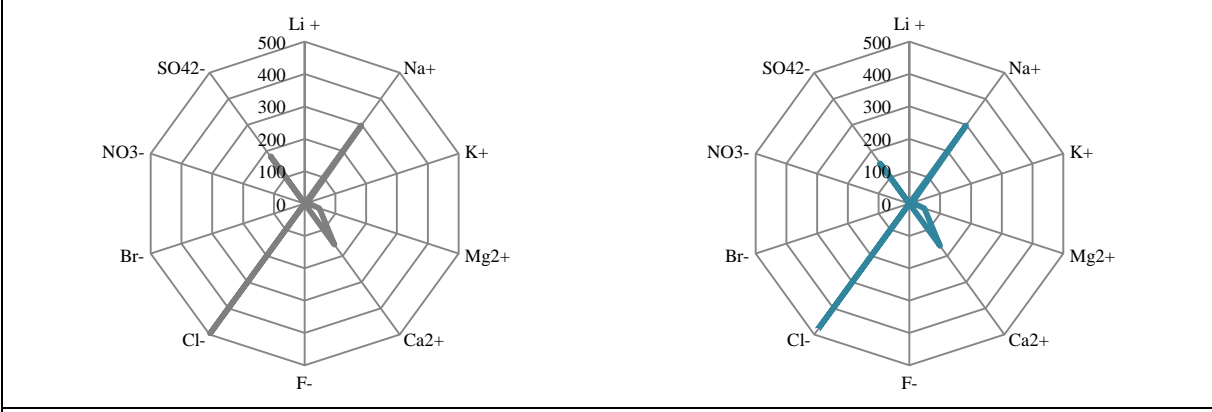
26	
----	--



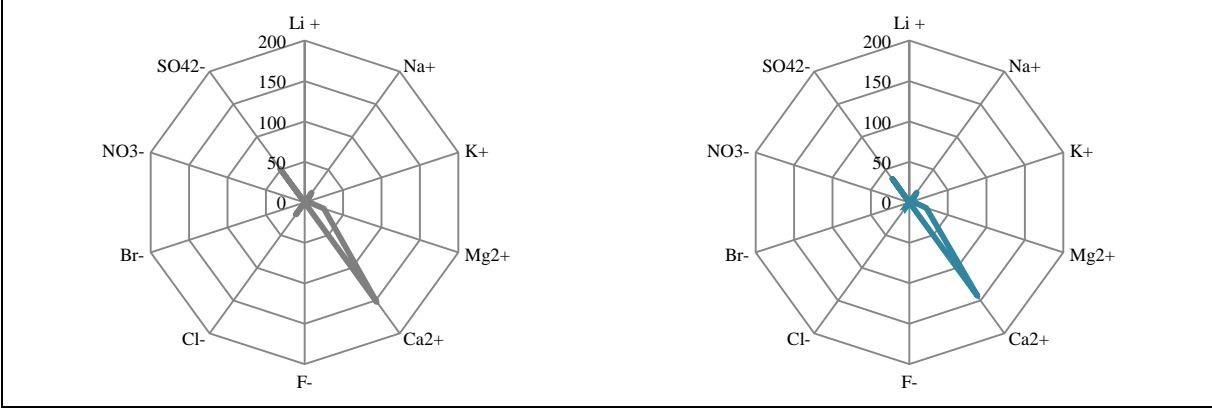
27	
----	--



28	
----	--

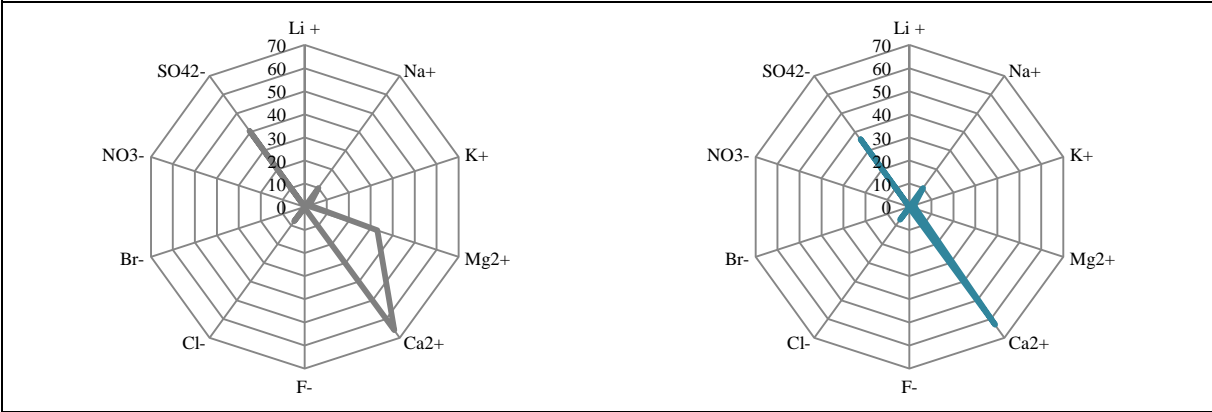


29	
----	--

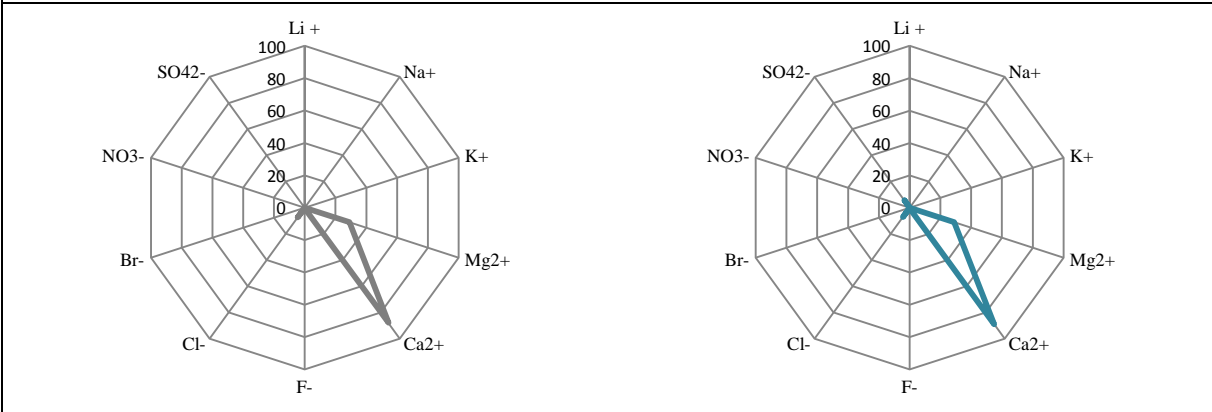


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

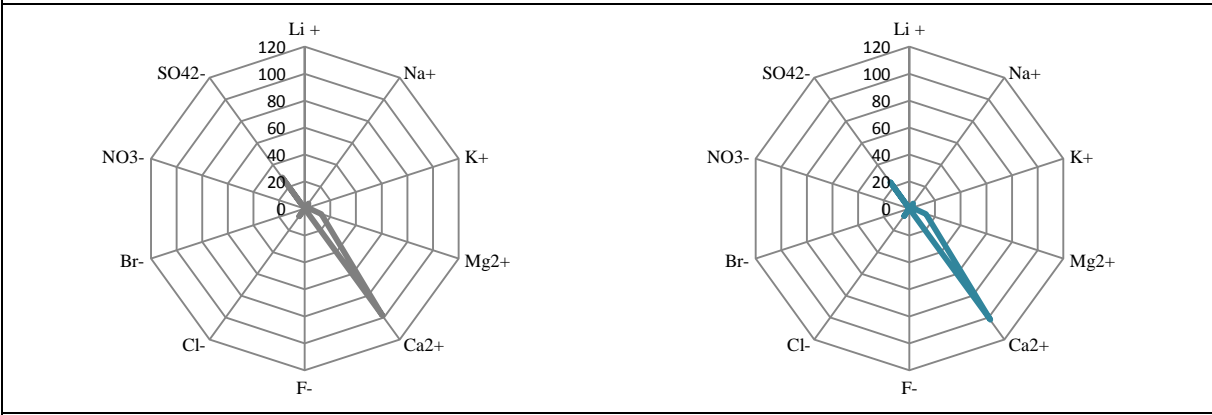
34



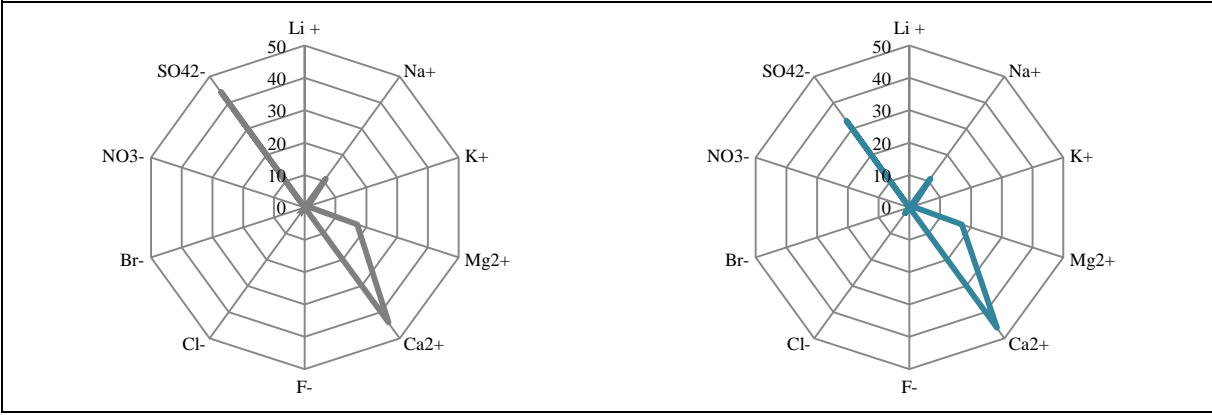
35



36

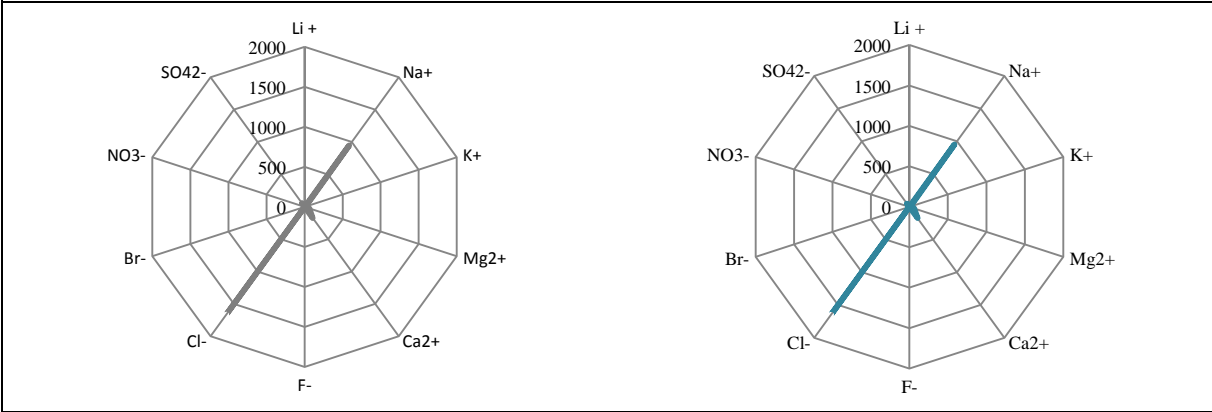


37

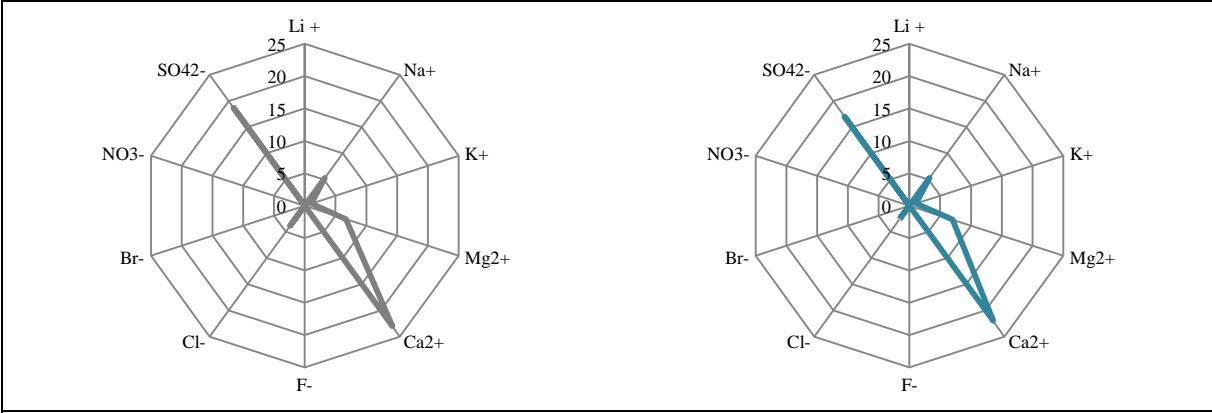


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

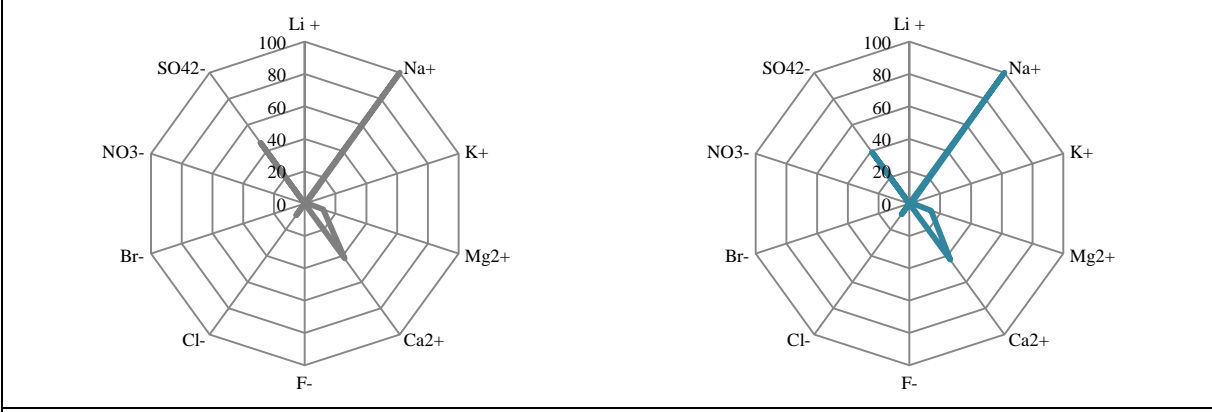
42



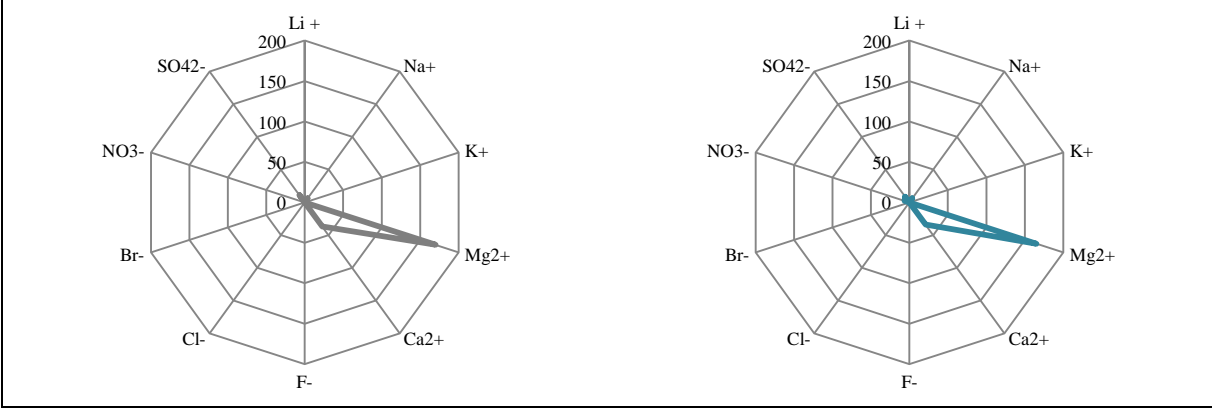
43



44

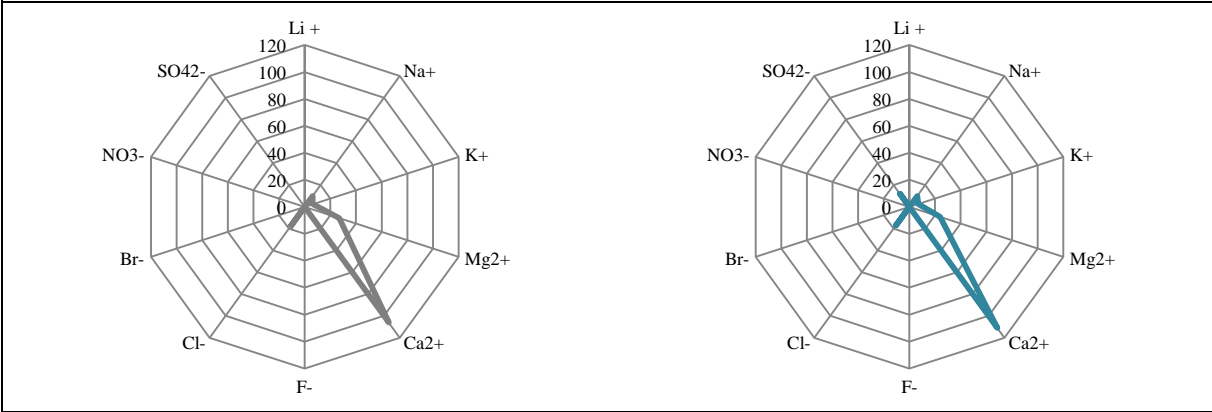


45

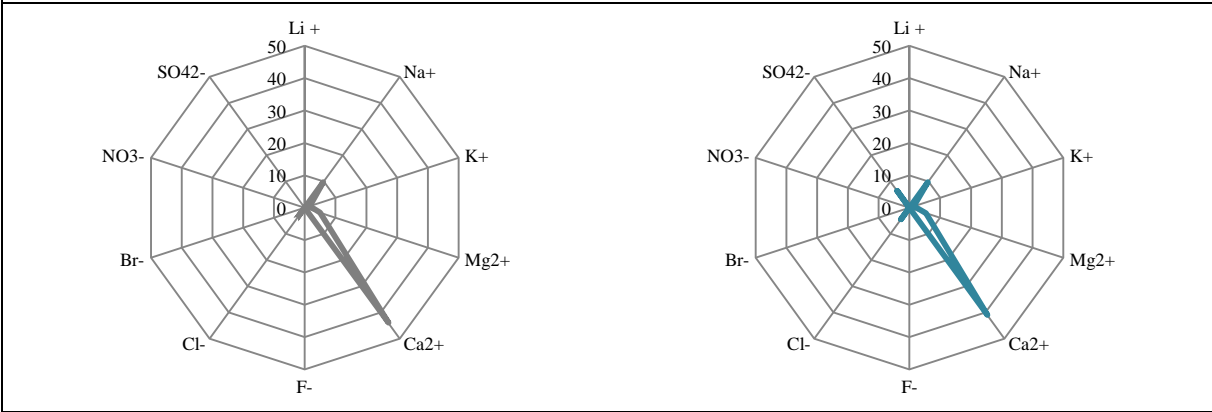


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

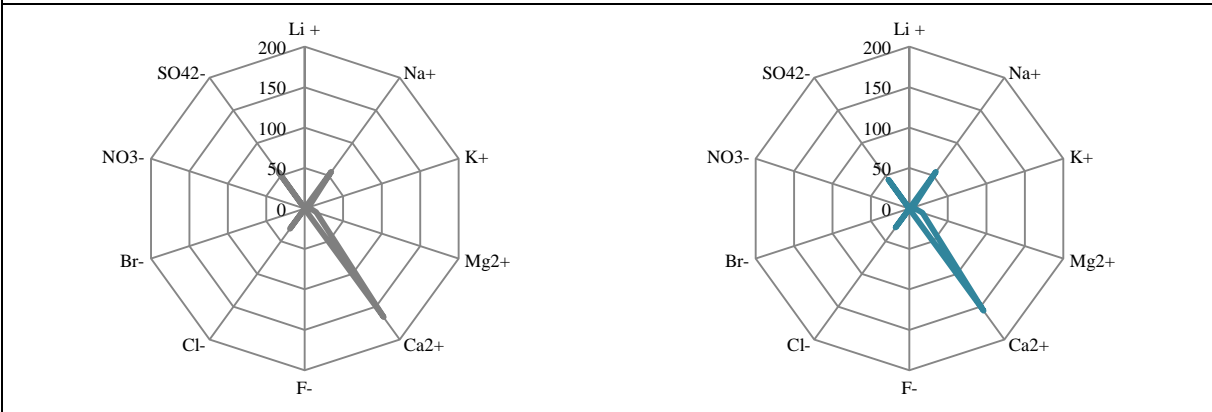
46



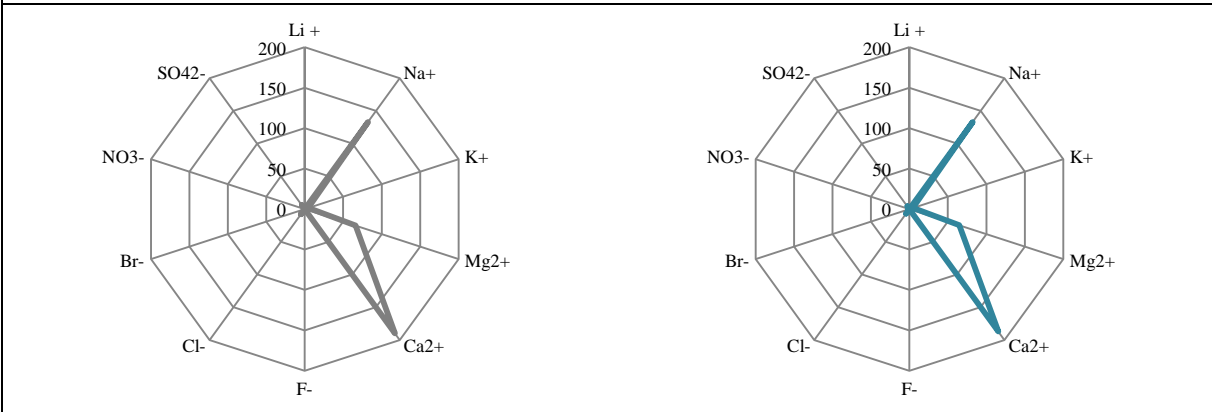
47



48

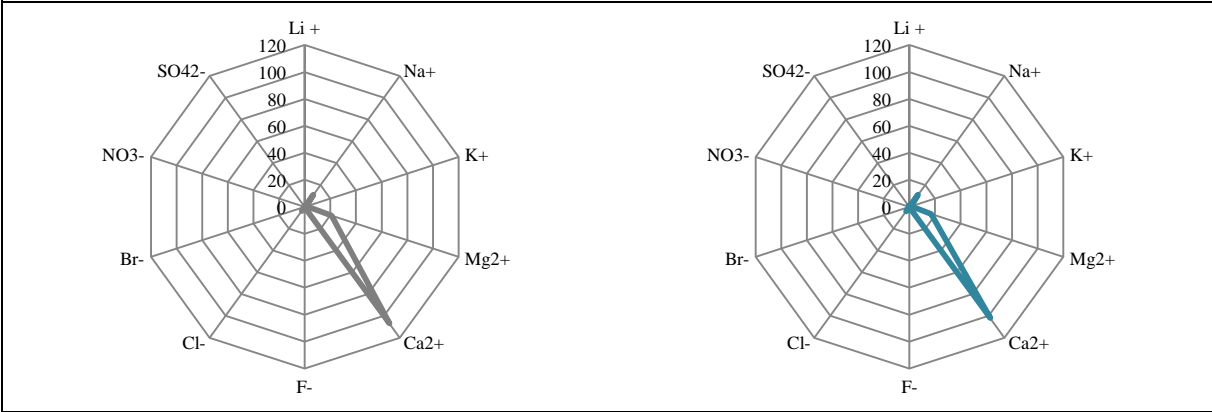


49

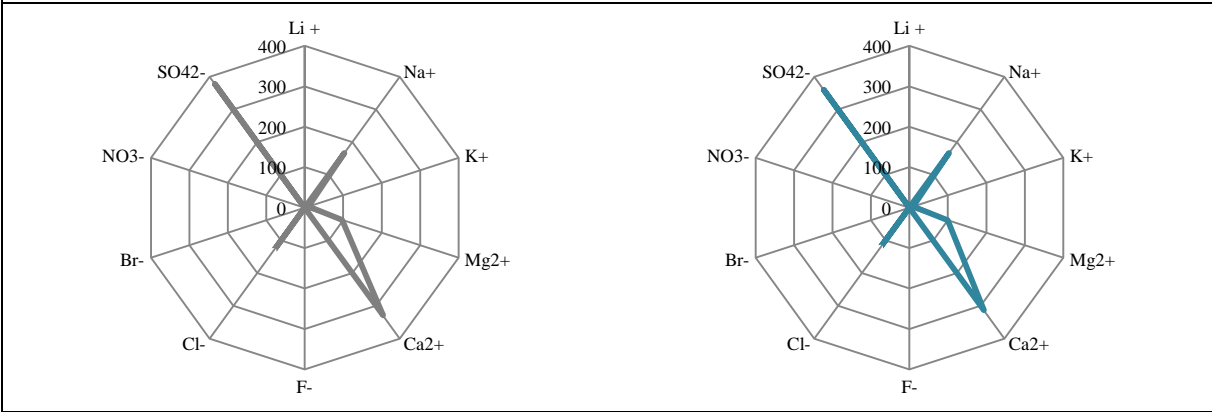


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

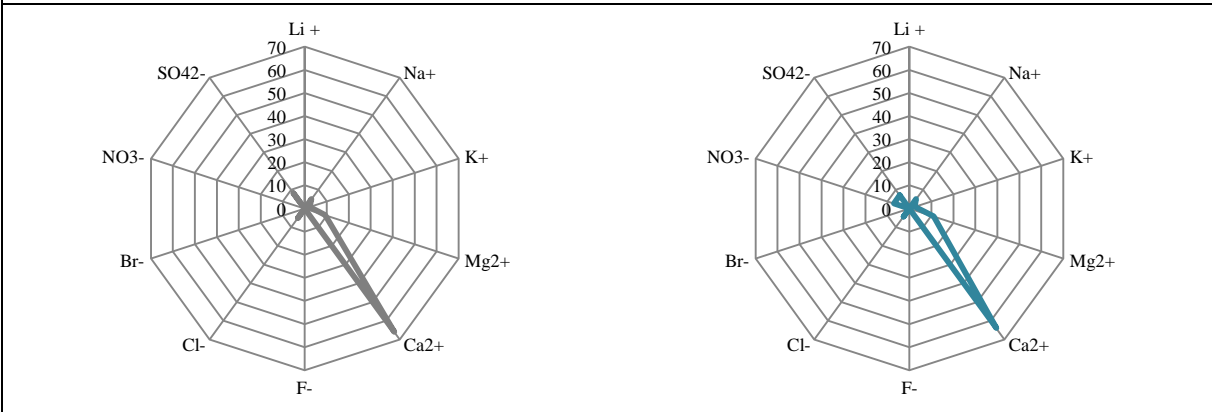
54



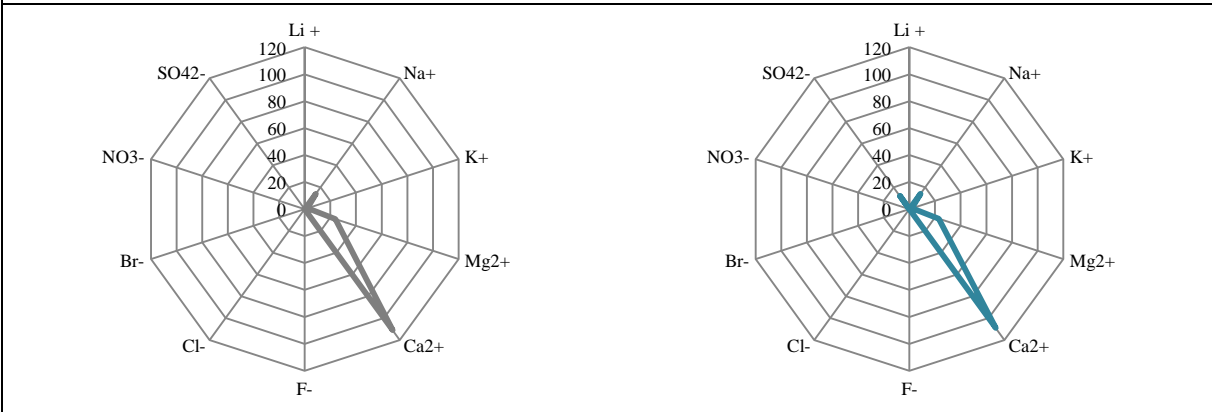
55



56

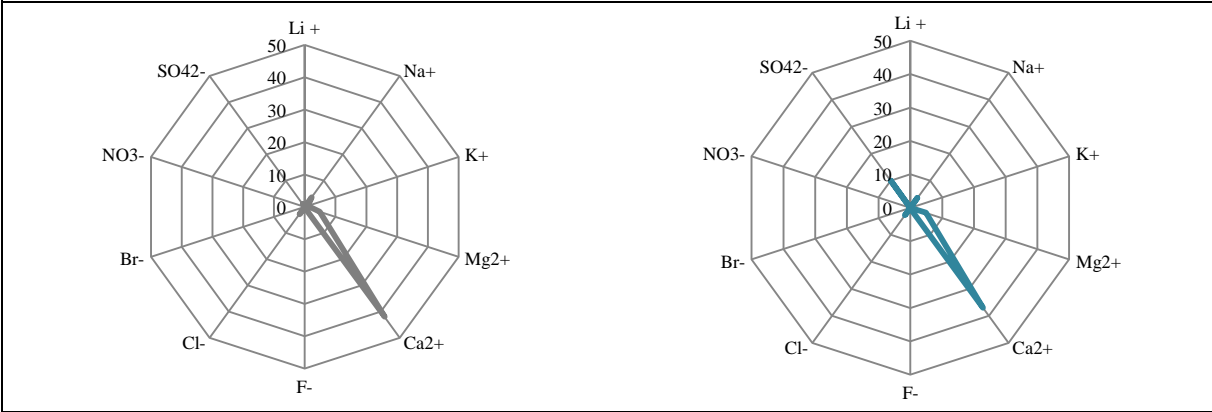


57

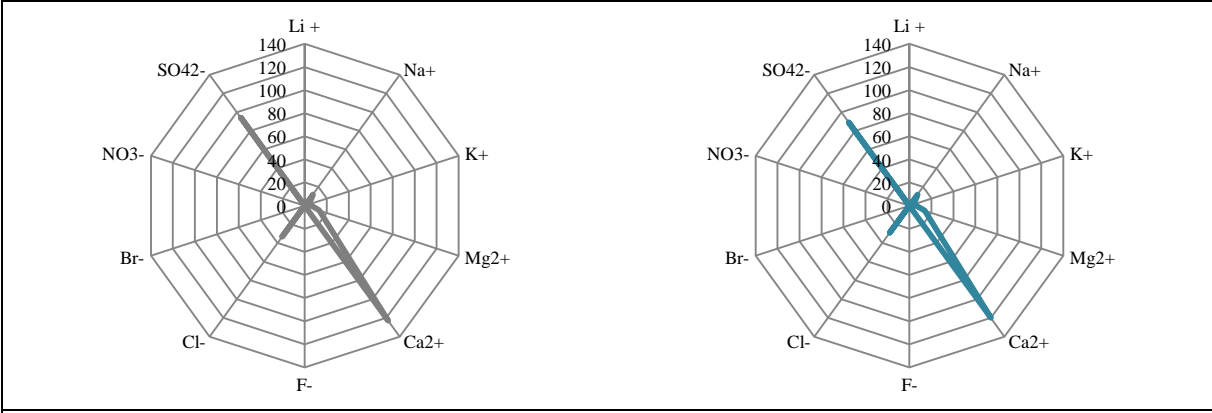


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

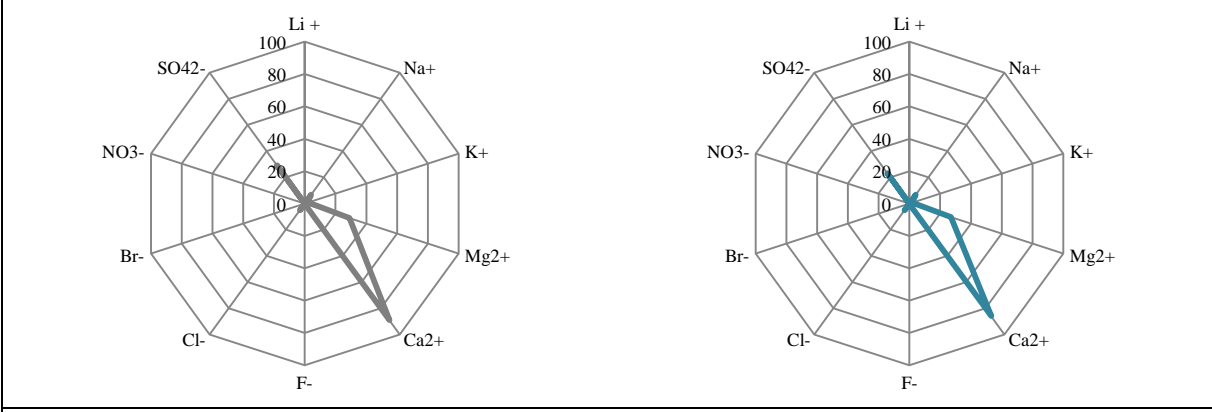
58



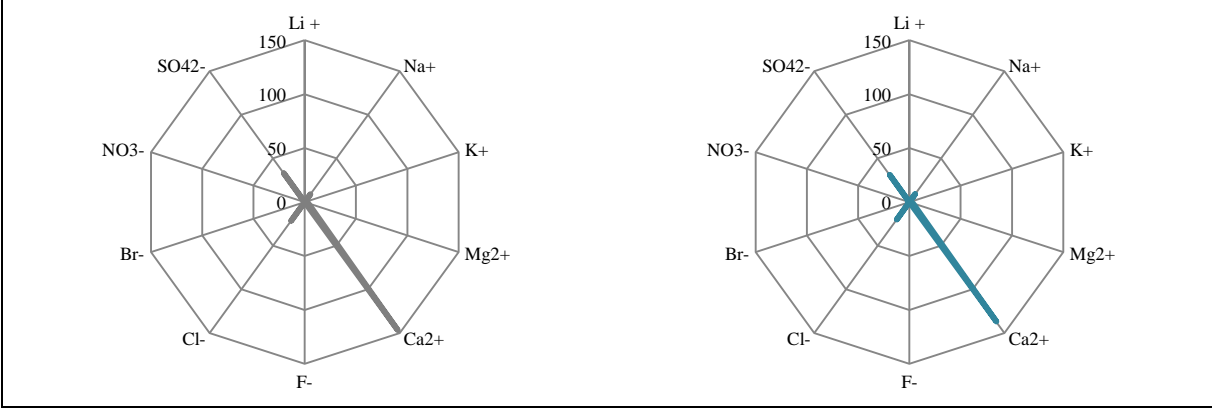
59



60

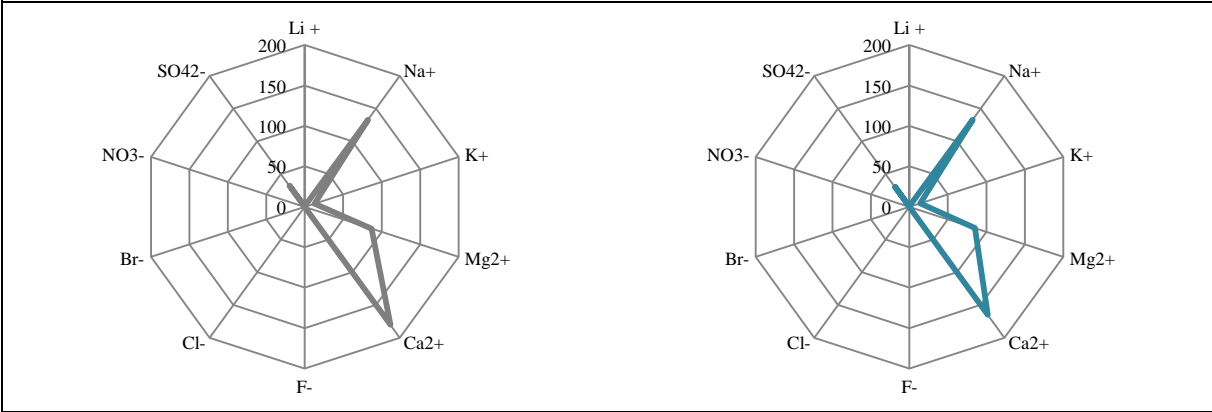


61

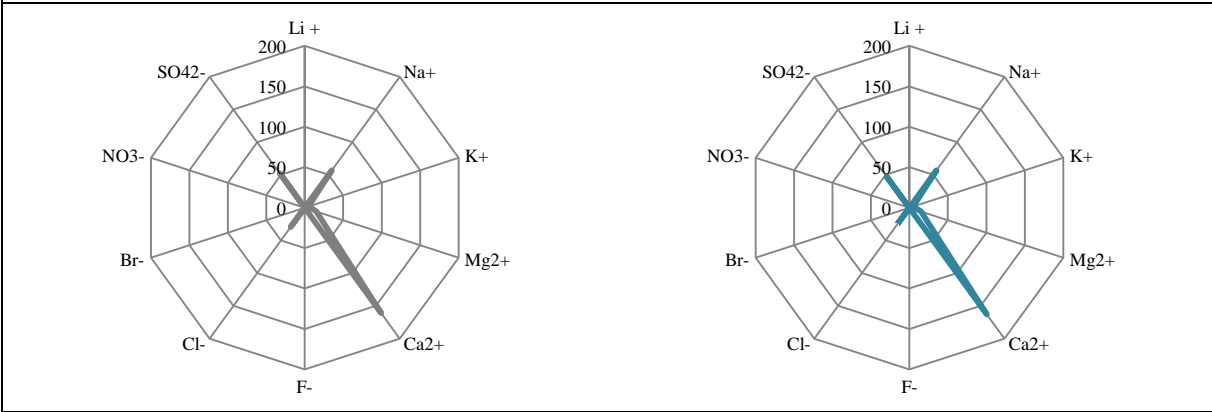


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

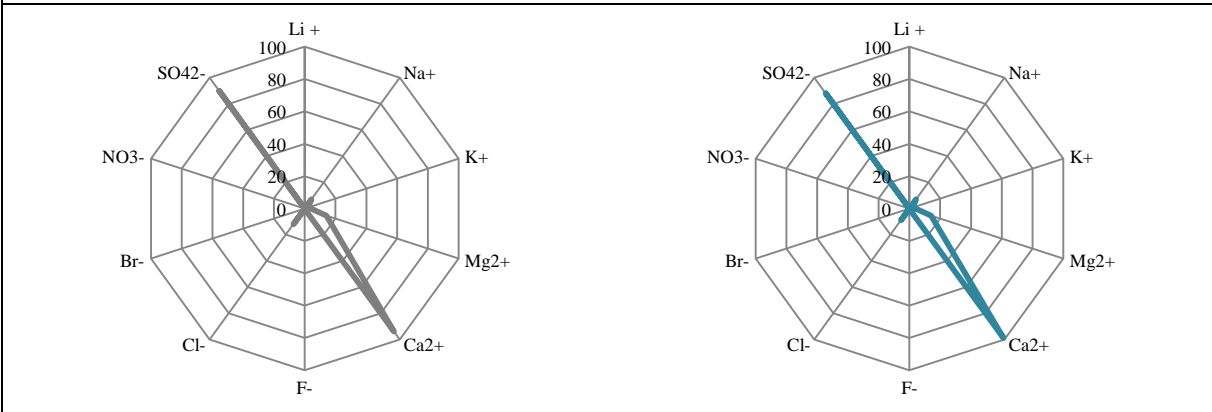
62



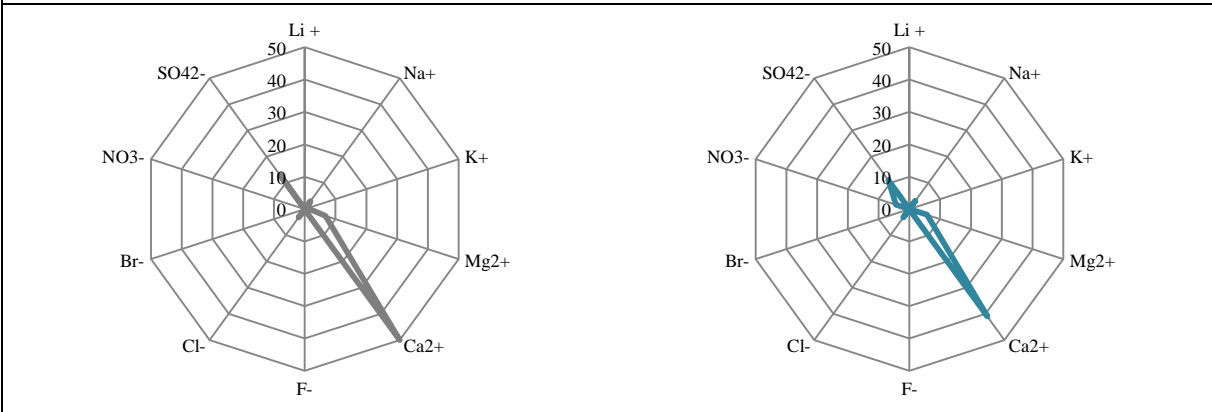
63



64

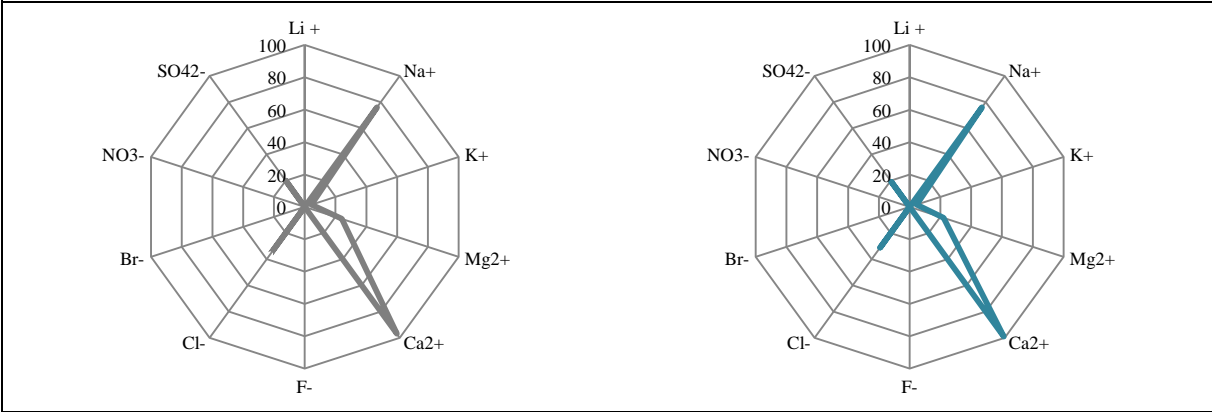


65

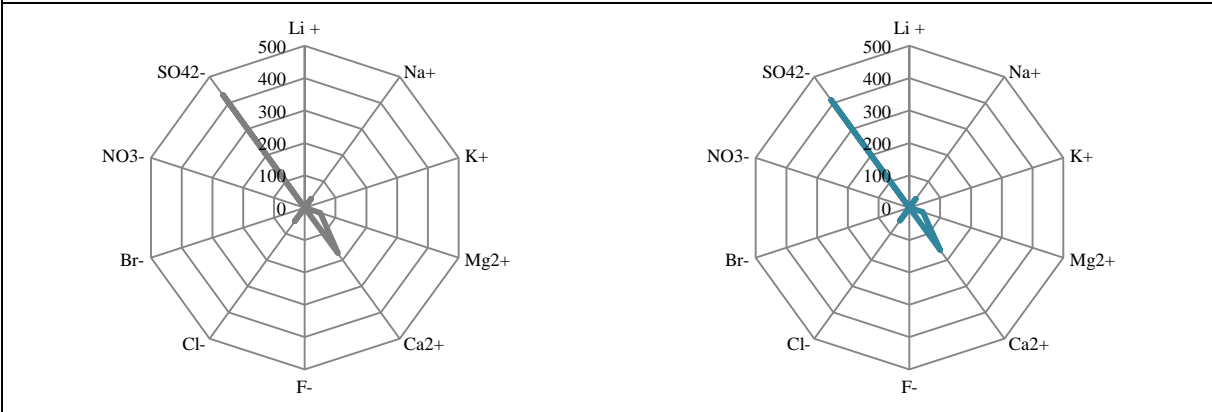


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

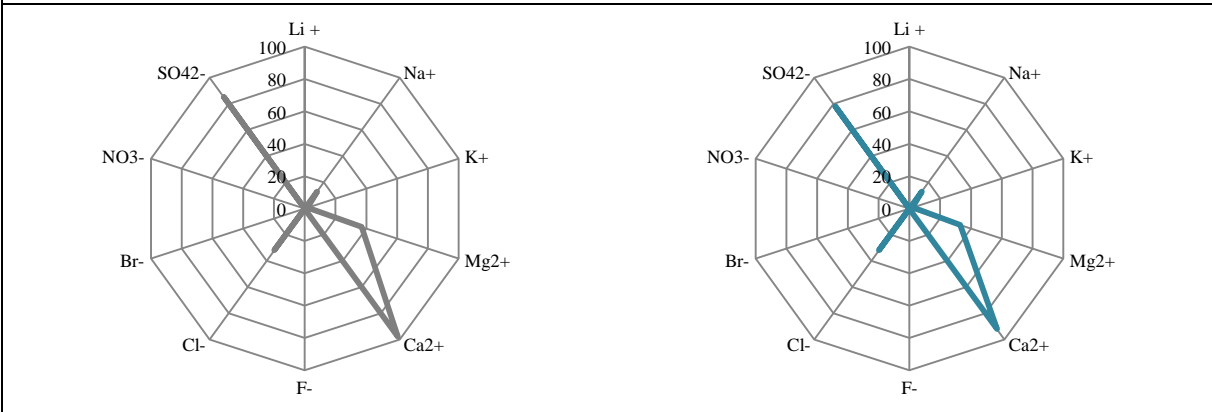
66



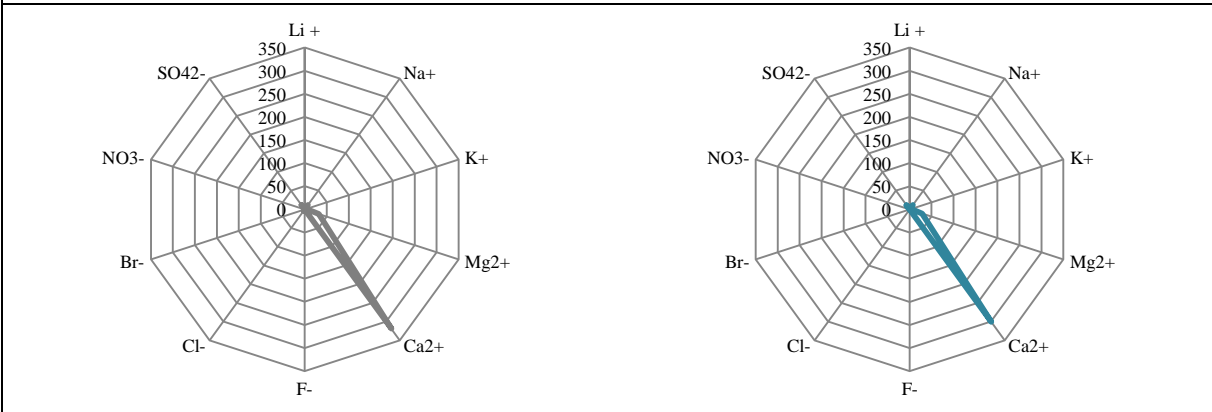
67



68

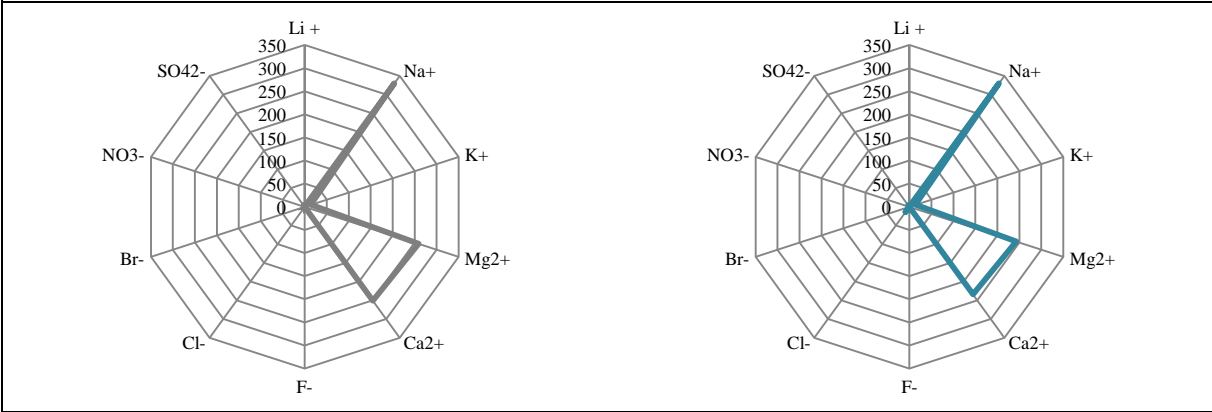


69

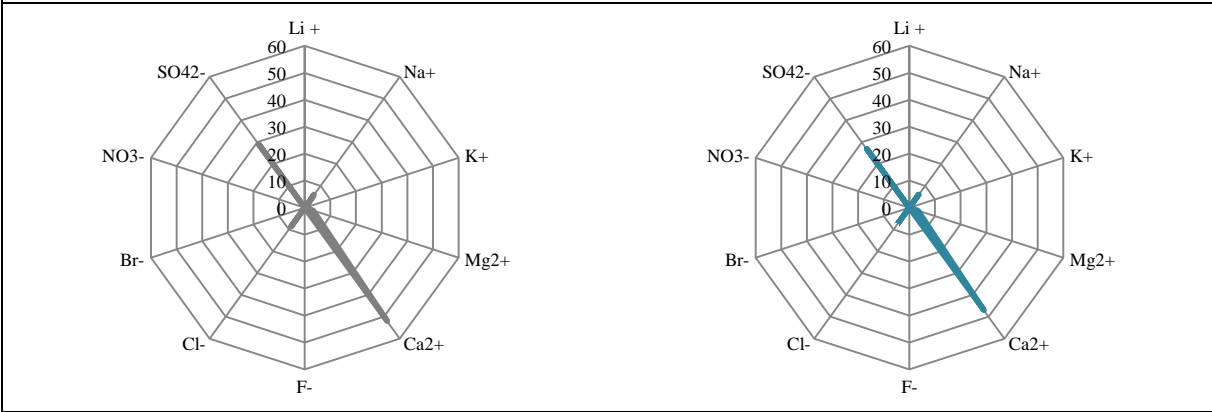


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

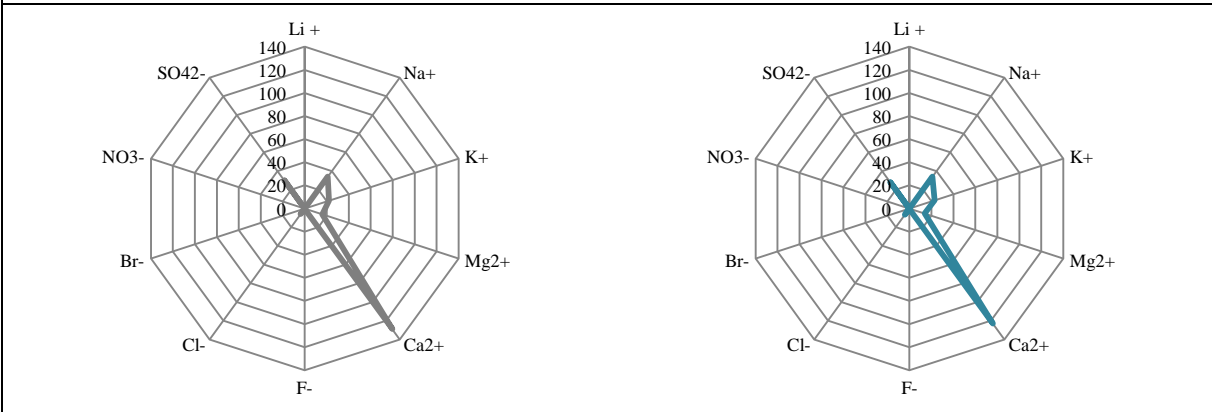
70



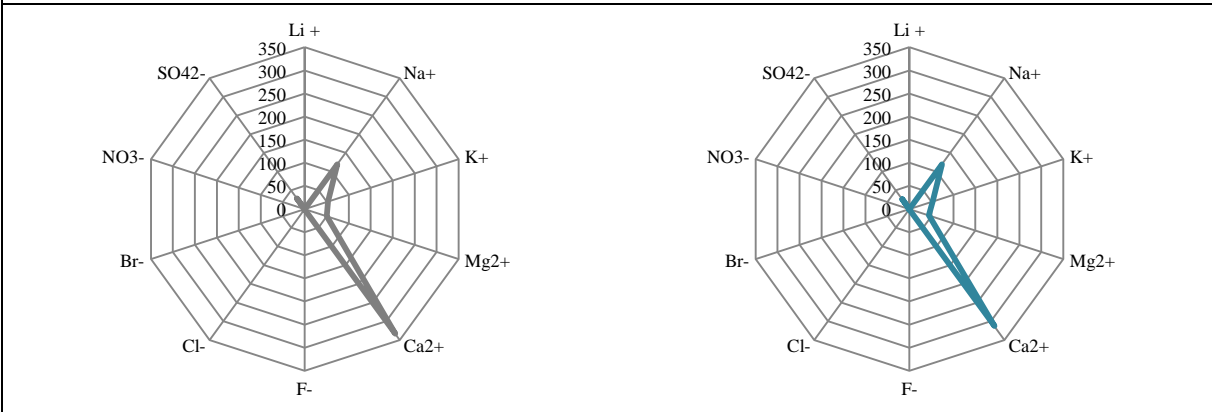
71



72

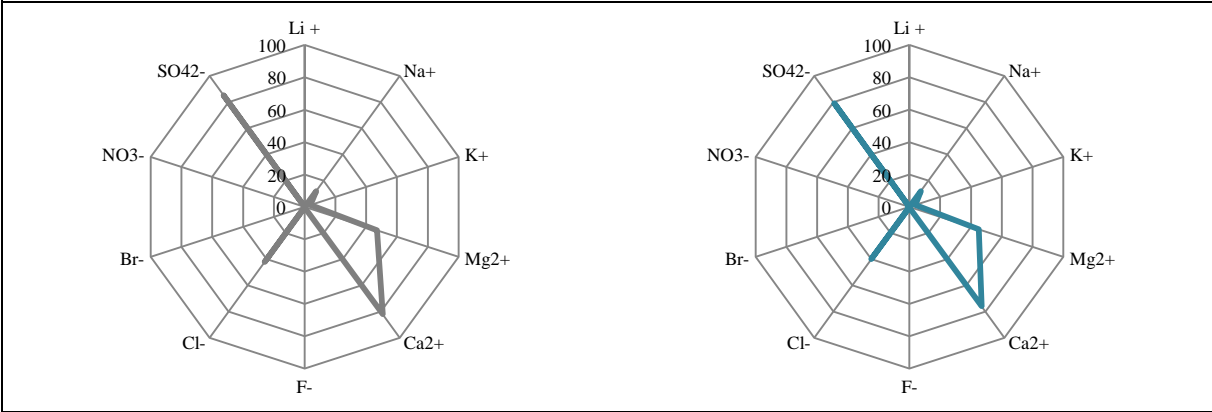


73

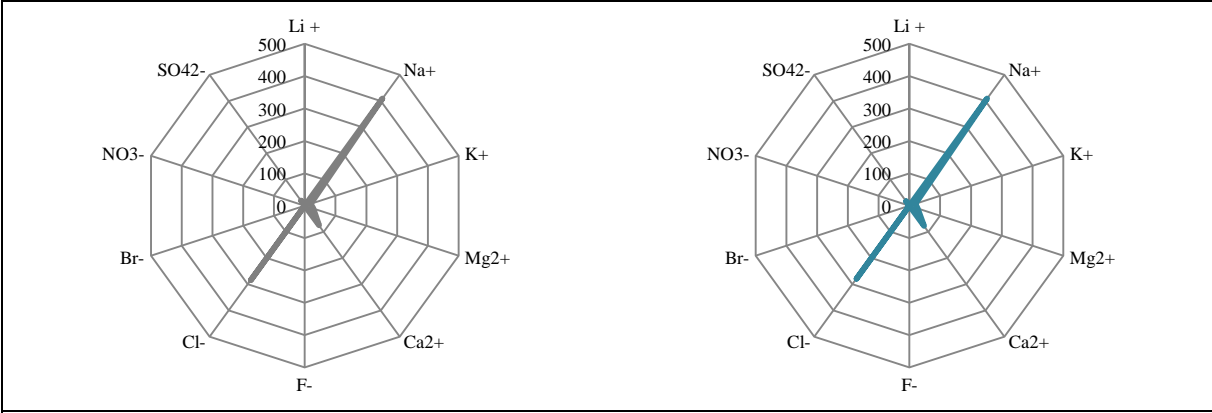


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

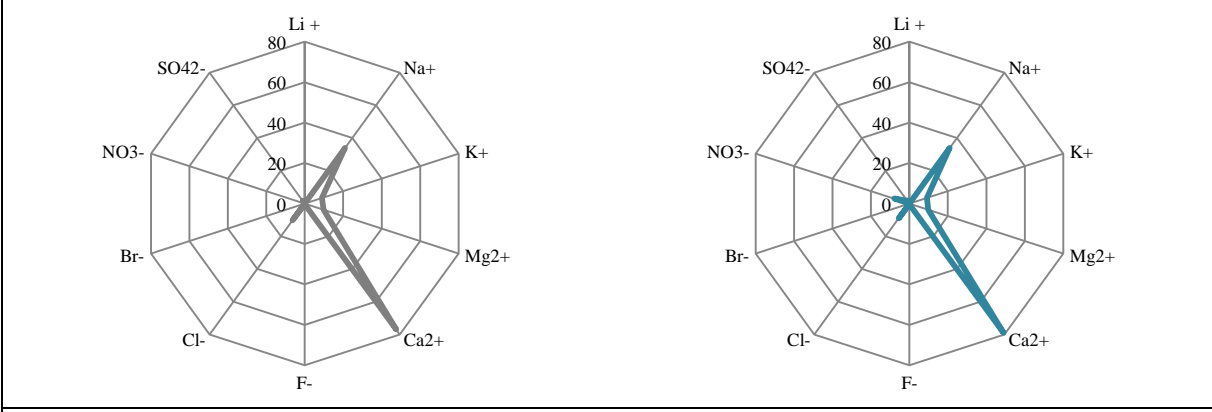
74



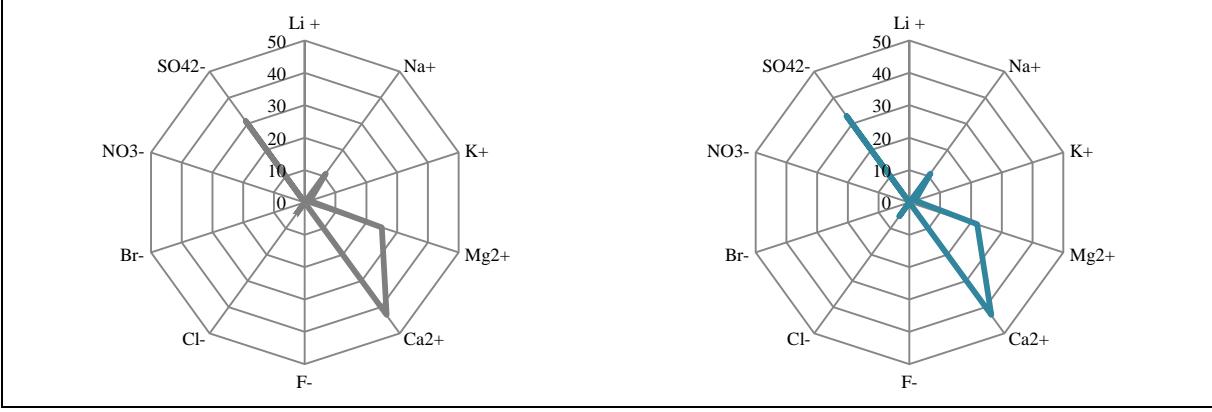
75



76

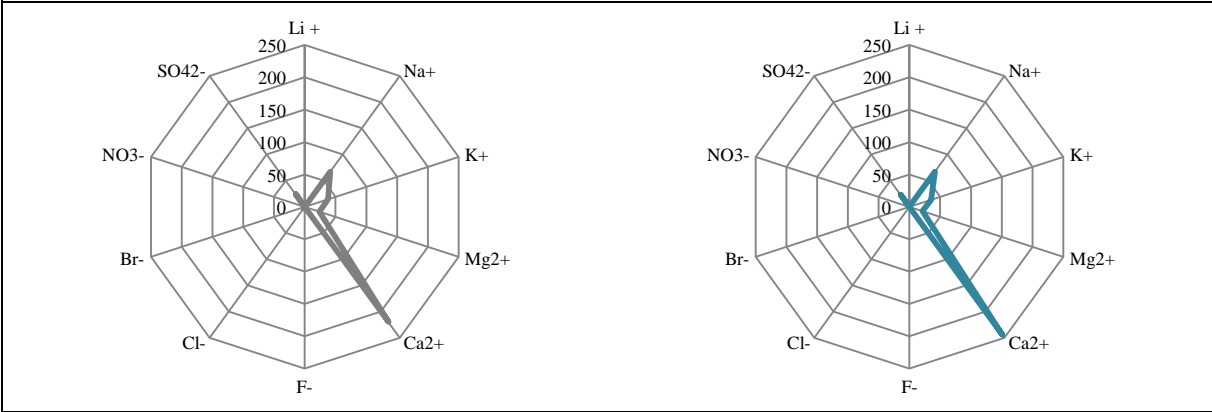


77

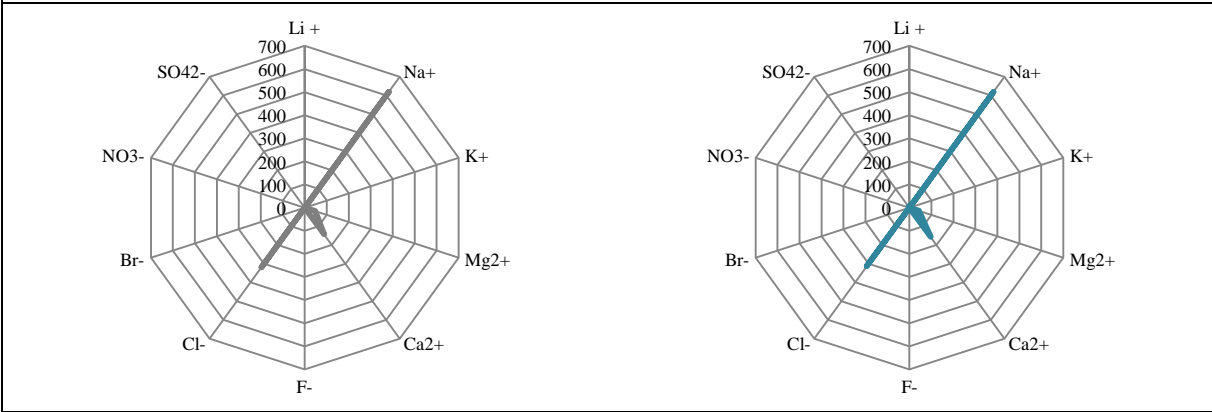


Wartości z etykiety produktu [mg/l]	Wyniki oznaczeń [mg/l]
-------------------------------------	------------------------

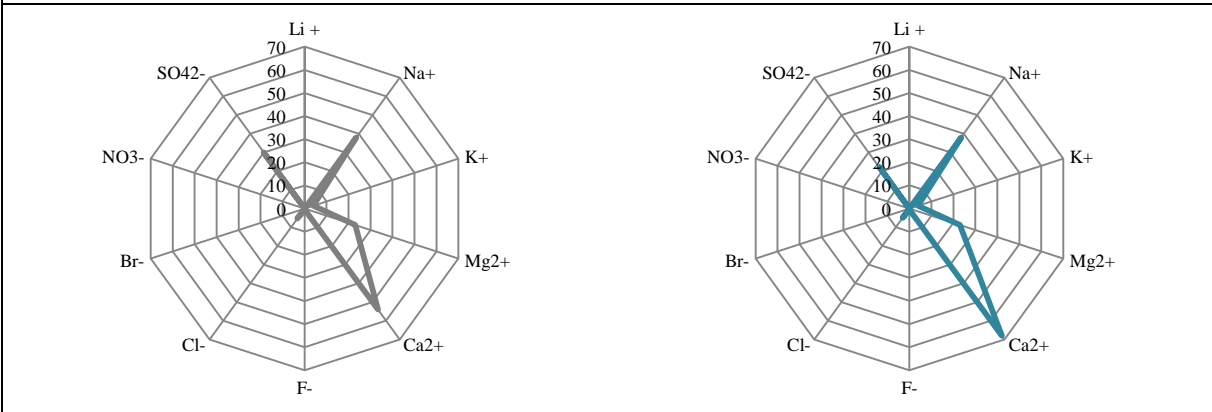
78



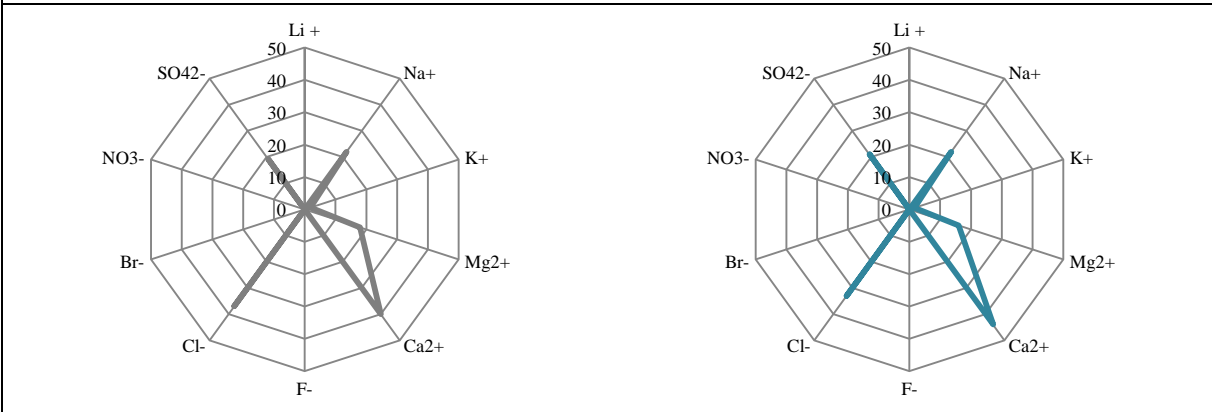
80

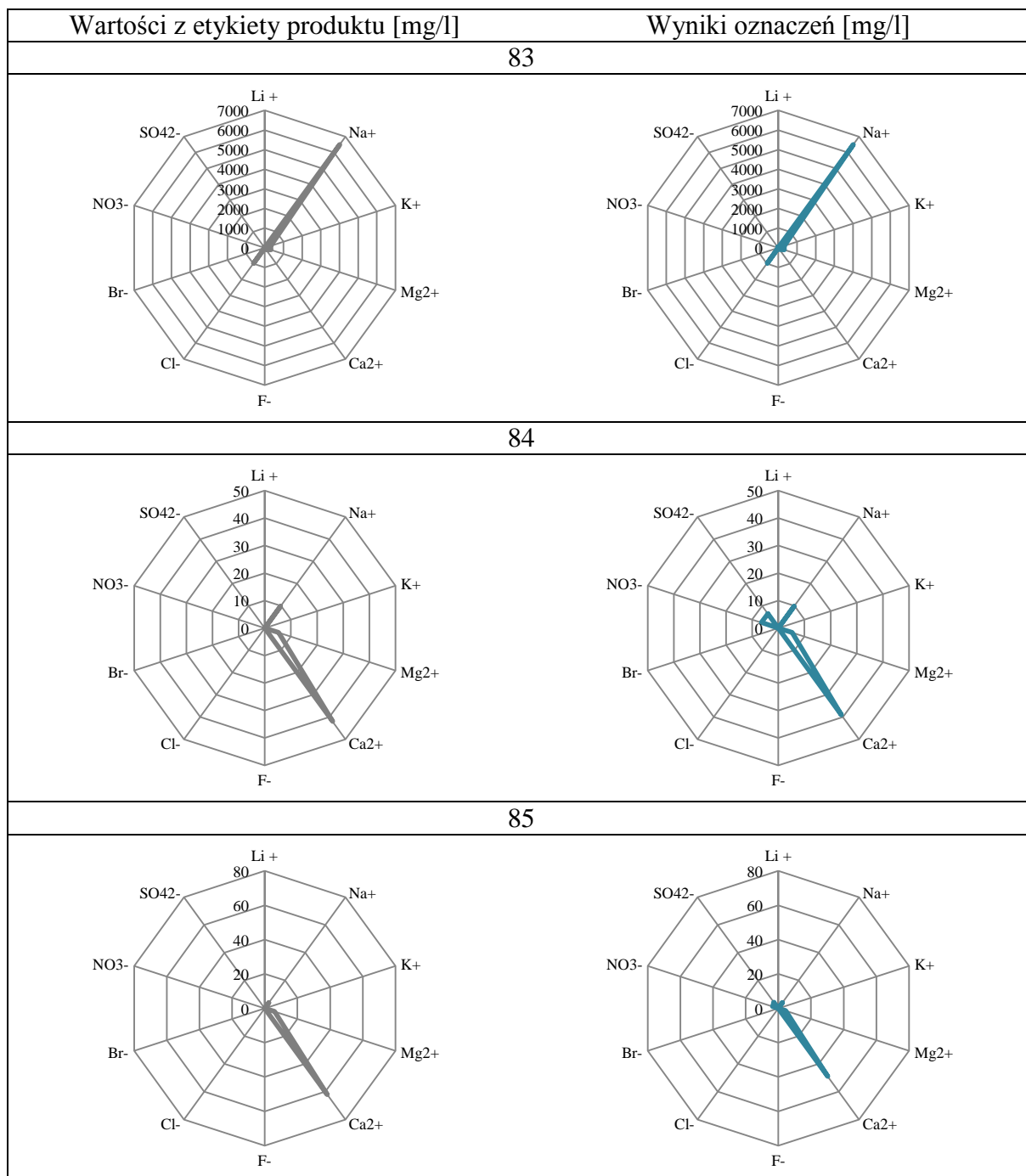


81



82





Rysunek 13. Zestawienie uzyskanych wyników oznaczeń anionów i kationów, dla próbek wód butelkowanych, z wartościami stężeń poszczególnych jonów deklarowanymi przez producentów na etykietach produktów

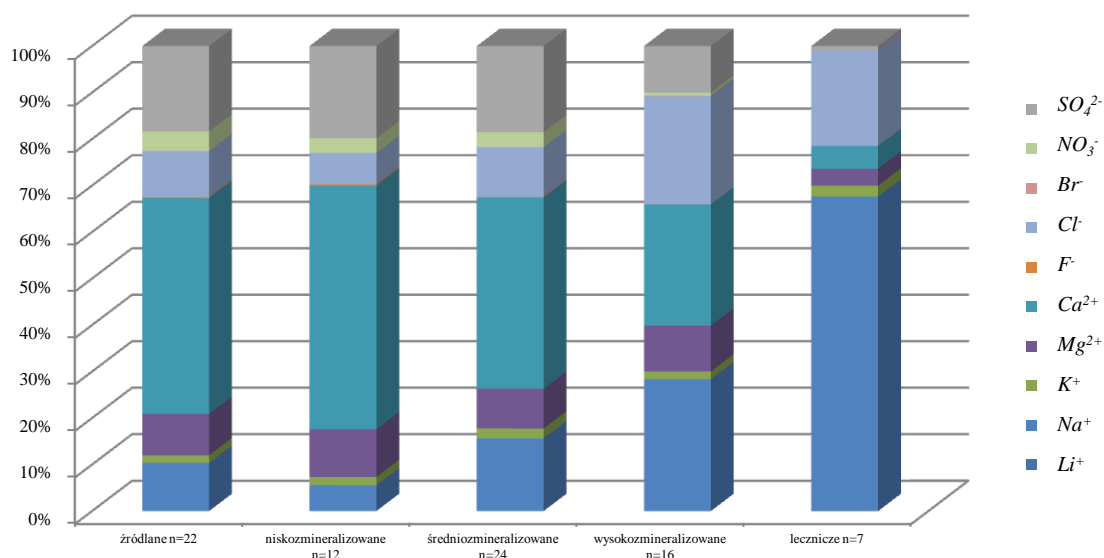
W większości przypadków oznaczone poziomy zawartości wybranych anionów oraz kationów różnią się od informacji umieszczanych na etykietach produktów. Jednak z reguły, różnica ta nie przekracza $\pm 20\%$. Pomimo, iż zazwyczaj wody podziemne charakteryzują się stałym składem, intensywna eksploatacja ich źródeł może w konsekwencji doprowadzić do wzmożonego napływania wód przyległych, a tym samym powodować wahania parametrów fizykochemicznych. Ponieważ uregulowania prawne nie określają częstotliwości aktualizacji

informacji dotyczących składu mineralnego wód butelkowanych, powszechną praktyką jest uaktualnianie składu mineralnego raz na kilka lat.

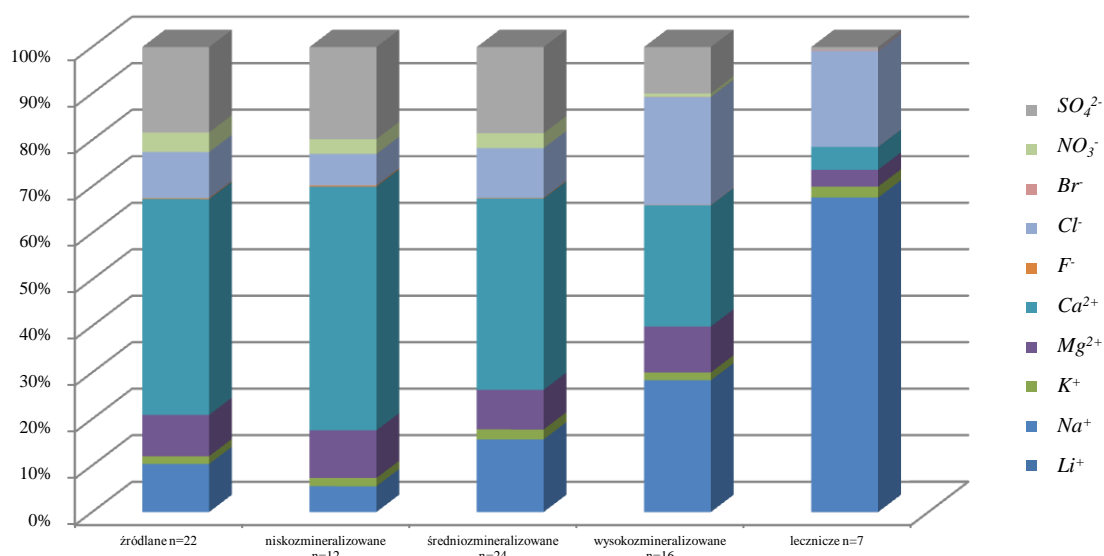
Ponadto w kilkunastu przypadkach (próbki nr: 6, 7, 11, 12, 18, 24, 34, 47, 56, 57, 65, 83 i 84) widoczne są wyraźne różnice w kształcie uzyskanych wykresów. Są one spowodowane nie tylko różnicami w poziomach stężeń poszczególnych jonów, ale głównie obecnością analitów, których nie uwzględniono na etykietach produktów. Sumarycznie dla wszystkich próbek wskazane różnice przedstawiono w tabeli 16 oraz na rysunkach 14 i 15.

Tabela 16. Zestawienie wyników oznaczonych anionów oraz kationów, w próbkach wód butelkowanych, z wartościami deklarowanymi przez producentów.

Parametr	Etykieta			Wartości oznaczone		
	Zakres [mg/l]	Średnia [mg/l]	f [%]	Zakres[mg/l]	Średnia[mg/l]	f [%]
<i>Aniony</i>						
F ⁻	0,050 – 2,5	0,35	14	0,05 – 2,8	0,33	73
Cl ⁻	2,5 – 2163	115	90	2,9 – 2316	109	93
Br ⁻	2,1–10	6,3	2,4	0,14 – 10	3,0	6
NO ₃ ⁻	0,20	–	1,2	0,20 – 8,5	5,5	13
SO ₄ ²⁻	0,50 – 690	55	81	0,89– 667	42	99
<i>Kationy</i>						
Li ⁺	0,010 – 13	2,5	8,3	0,012 – 13	2,1	11
Na ⁺	1,0 – 6495	244	96	1,0 – 6550	241	98
K ⁺	0,40 – 320	12	89	0,80 –311	13	84
Mg ²⁺	0,40 – 331	40	100	0,35 – 311	37	100
Ca ²⁺	10 – 415	118	99	14 – 448	114	100



Rysunek 14. Procentowy udział poszczególnych jonów, dla różnych typów wód butelkowanych, w oparciu o informacje z etykiet produktów



Rysunek 15. Procentowy udział procentowy zawartości poszczególnych jonów dla różnych typów wód butelkowanych w oparciu o wartości średnie uzyskanych wyników.

W przypadku wszystkich anionów liczba próbek, w których oznaczono zawartość poszczególnych analitów (f %) była większa, niż wynikało to z deklaracji producentów. Wzrost ten wyniósł odpowiednio dla: F⁻ – 59%, Cl⁻ – 3 %, Br⁻ – 3,6%, NO₃⁻ – 11,8%, SO₄²⁻ – 18%. Jednocześnie wszystkie średnie stężenia dla oznaczonych anionów były niższe. Podobna sytuacja miała miejsce w przypadku kationów i w tym przypadku wzrost liczby próbek, w których dany analit został oznaczony, wyniósł odpowiednio dla: Li⁺ – 8,5%, Na⁺ – 2% i Ca²⁺ – 1%. Wyjątek stanowił jon potasu, w przypadku którego zaobserwowano spadek liczby próbek, w których jon ten został oznaczony o 5%. Jedynie jon Mg²⁺ został oznaczony w 100% zgodnie z deklaracjami producentów. Podobnie, jak w przypadku anionów, średnie oznaczone stężenia kationów były niższe, niż wartości wynikające z deklaracji producentów wód.

Dotyczący większości oznaczanych jonów wzrost liczby próbek, w których oznaczono zawartość poszczególnych analitów, może być wynikiem kilku czynników. Jednym z nich jest fakt, iż rozporządzenie ministra zdrowia, w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i stołowych (Dz.U. 2011 nr 85 poz. 466) nie określa szczegółowej listy składników, których zawartość należy zamieścić na etykiecie produktu. Ponadto, w wielu przypadkach, dochodzić może do celowego pomijania informacji na temat zawartości wybranych składników. Z jednej strony, szczególnie w przypadku składników swoistych, takich jak lit, brom czy fluor, może to wynikać z faktu zbyt niskiego poziomu ich zawartości, który na oznaczonym poziomie nie wykazuje korzystnego oddziaływania na zdrowie ludzi.

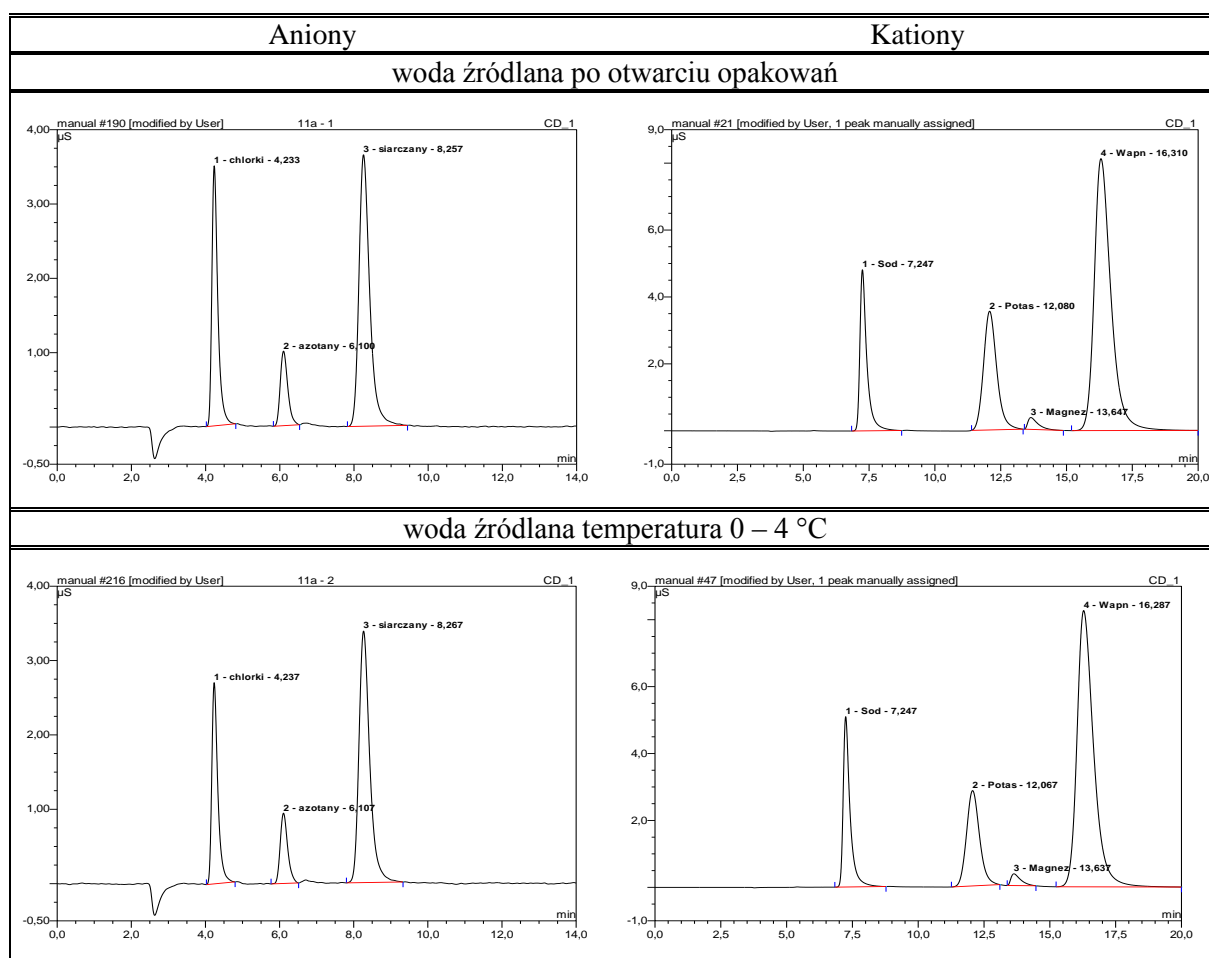
Z drugiej strony, np. w przypadku jonów azotanowych, celowość pomijania ich zawartości, może być związana z przeświadczeniem konsumentów o negatywnym ich oddziaływaniu. Jednocześnie warto zaznaczyć, że żaden z oznaczonych jonów nie przekroczył najwyższego dopuszczalnego stężenia określonego rozporządzeniem (Dz.U. 2011 nr 85 poz. 466) [30].

3.4.3.1 Po ekspozycji próbek na działanie wybranych czynników zewnętrznych

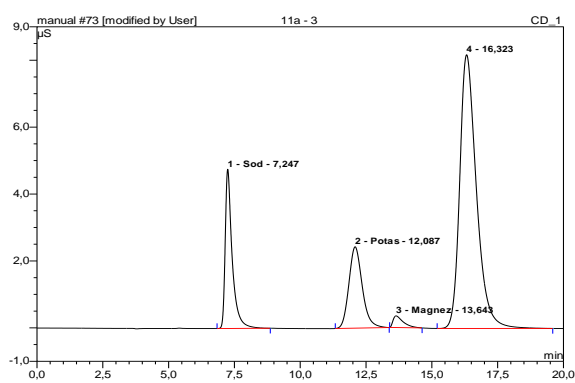
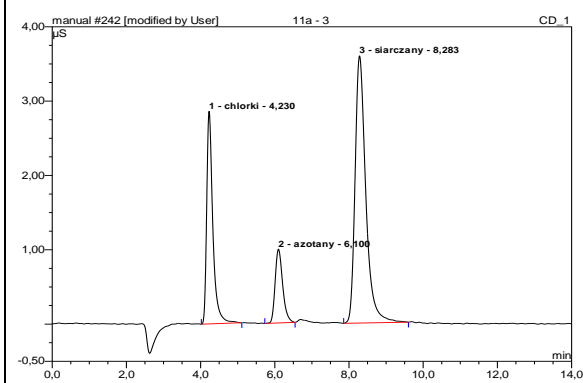
Po otwarciu opakowań wszystkie próbki wód butelkowanych, przez okres 14 dni, poddano kolejno ekspozycji na działanie wybranych czynników zewnętrznych:

- temperatura 0 – 4 °C (bez dostępu promieni UV);
- temperatura 20 – 25 °C (w wariantach bez, i z dostępem promieni UV);
- temperatura 40 – 60 °C (w wariantach bez, i z dostępem promieni UV);

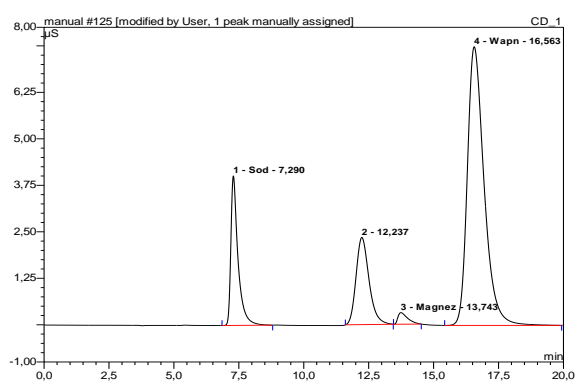
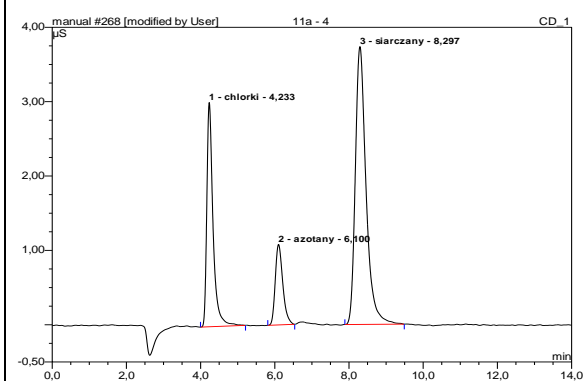
każdorazowo powtarzając analizy, w celu oznaczenia wybranych anionów oraz kationów. Przykładowe chromatogramy uzyskane w wyniku analiz wybranych próbek (wody źródlanej, naturalnej wody mineralnej oraz wody leczniczej) po ekspozycji na kolejne warunki przechowywania, przedstawiono na rysunku 16.



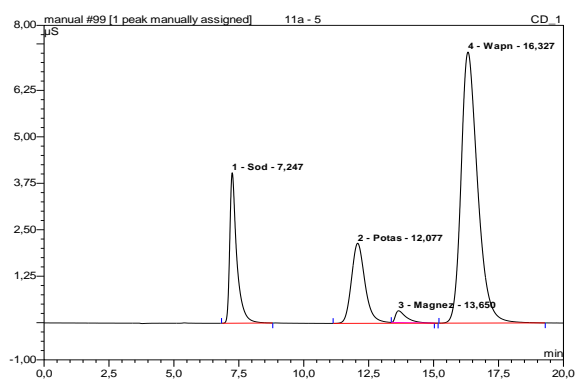
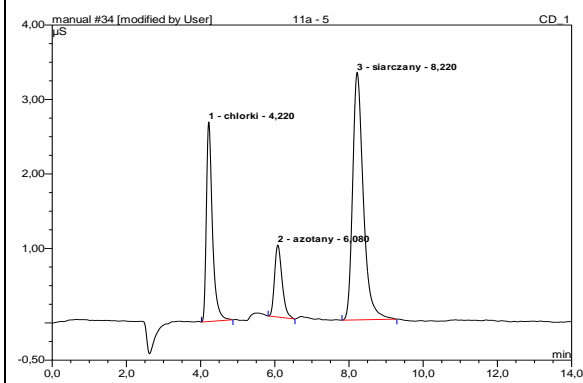
woda źródlana temperatura 20 – 25 °C



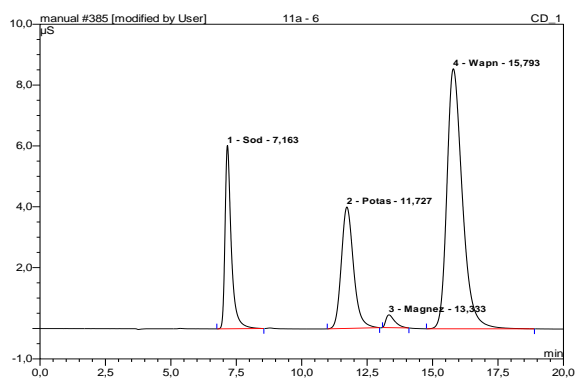
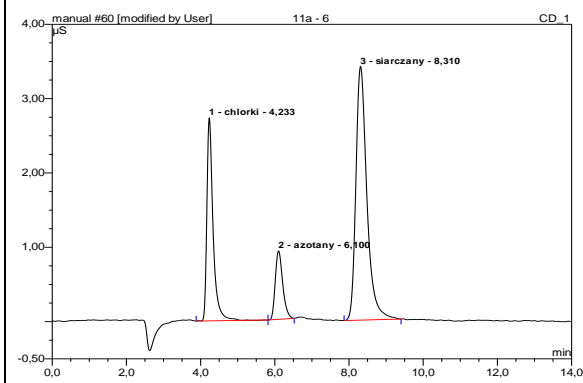
woda źródlana temperatura 20 – 25 °C + UV



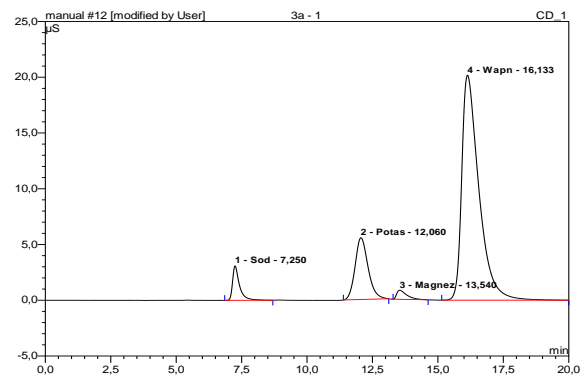
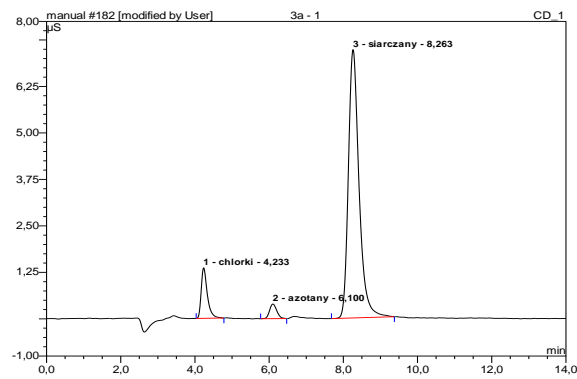
woda źródlana temperatura 40 – 60 °C



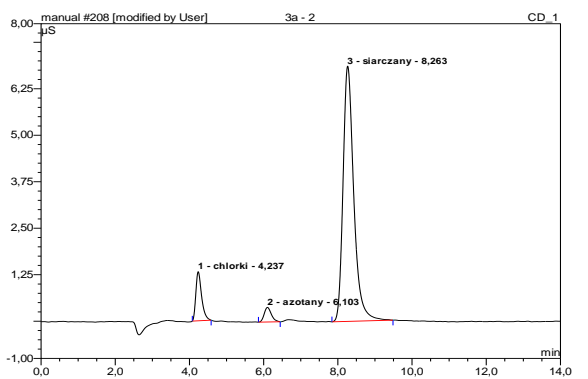
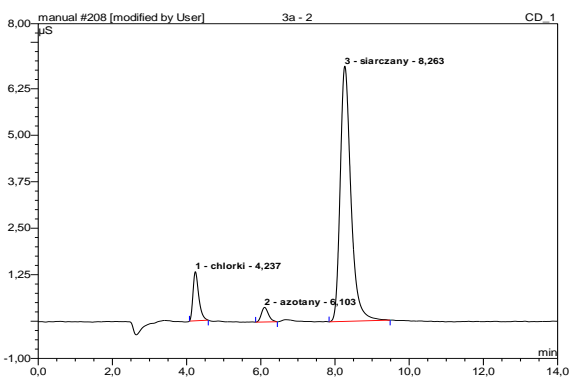
woda źródlana temperatura 40 – 60 °C + UV



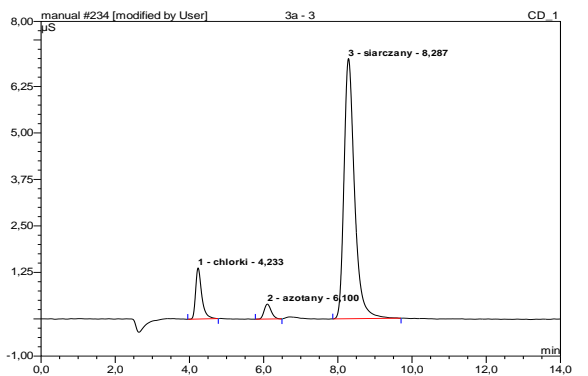
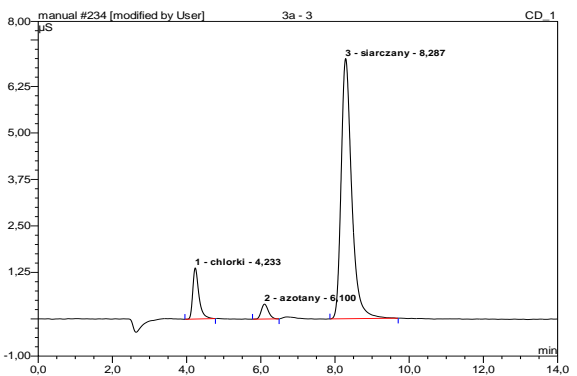
naturalna woda mineralna po otwarciu opakowań



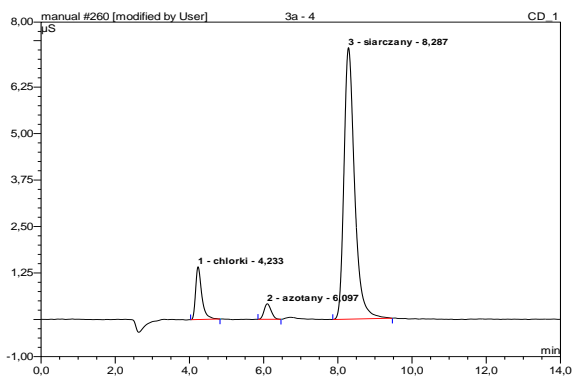
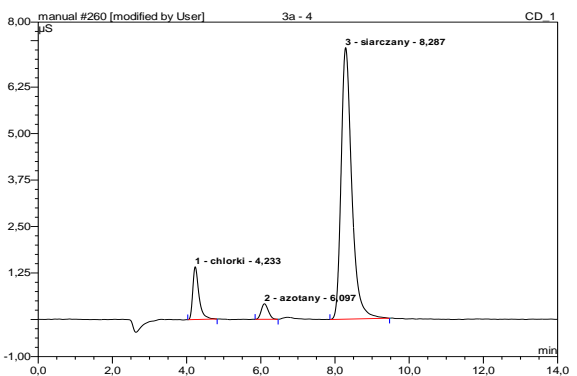
naturalna woda mineralna temperatura 0 – 4 °C



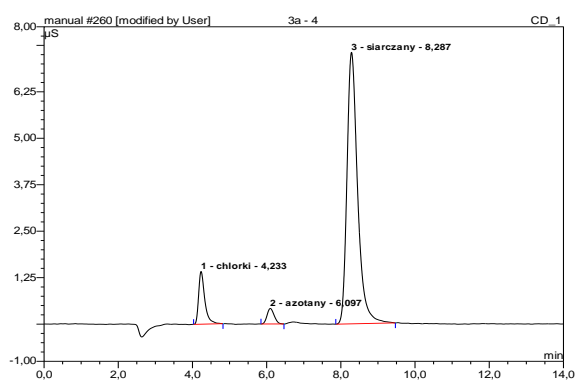
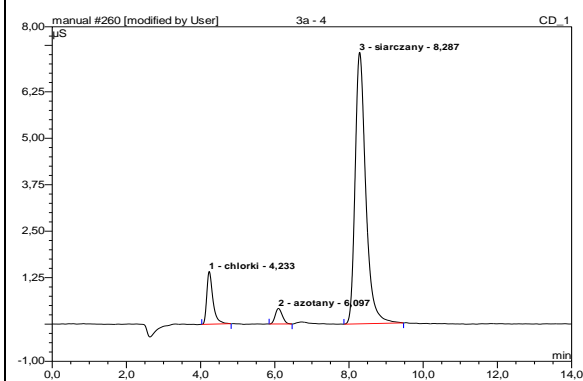
naturalna woda mineralna temperatura 20 – 25 °C



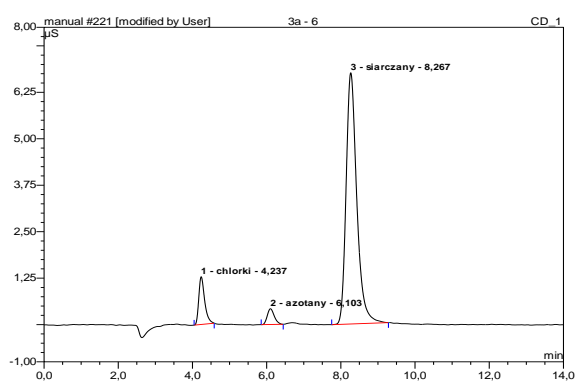
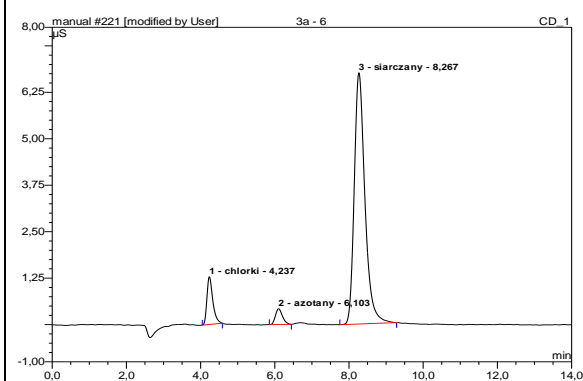
naturalna woda mineralna temperatura 20 – 25 °C + UV



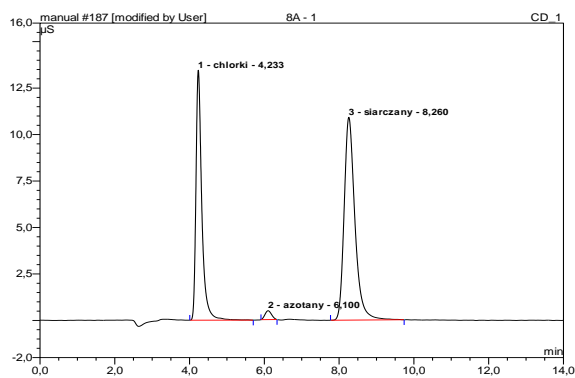
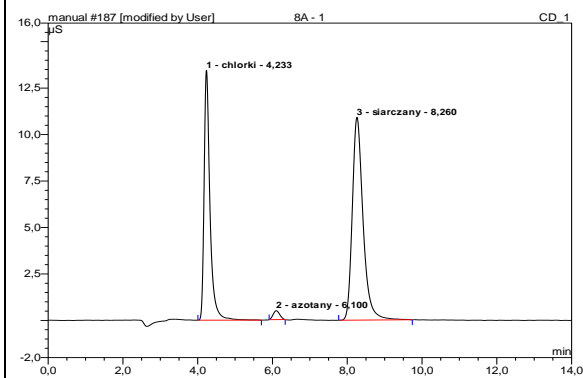
naturalna woda mineralna temperatura 40 – 60 °C



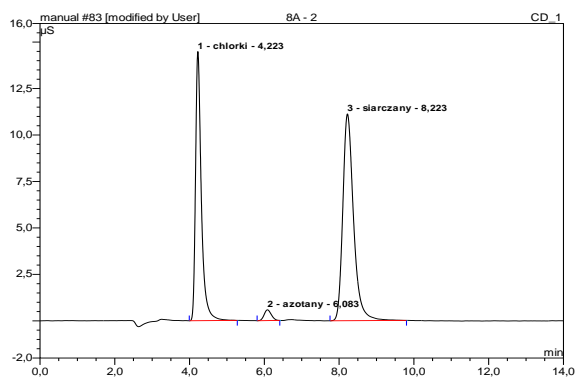
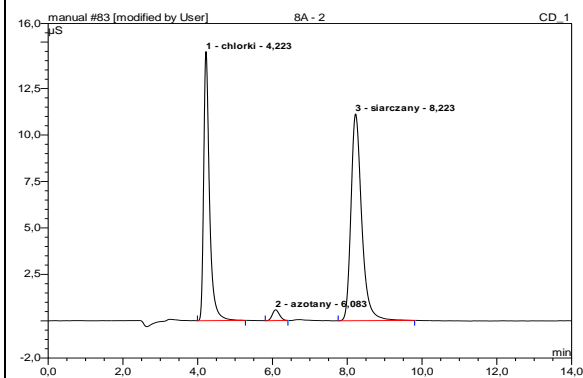
naturalna woda mineralna temperatura 40 – 60 °C + UV

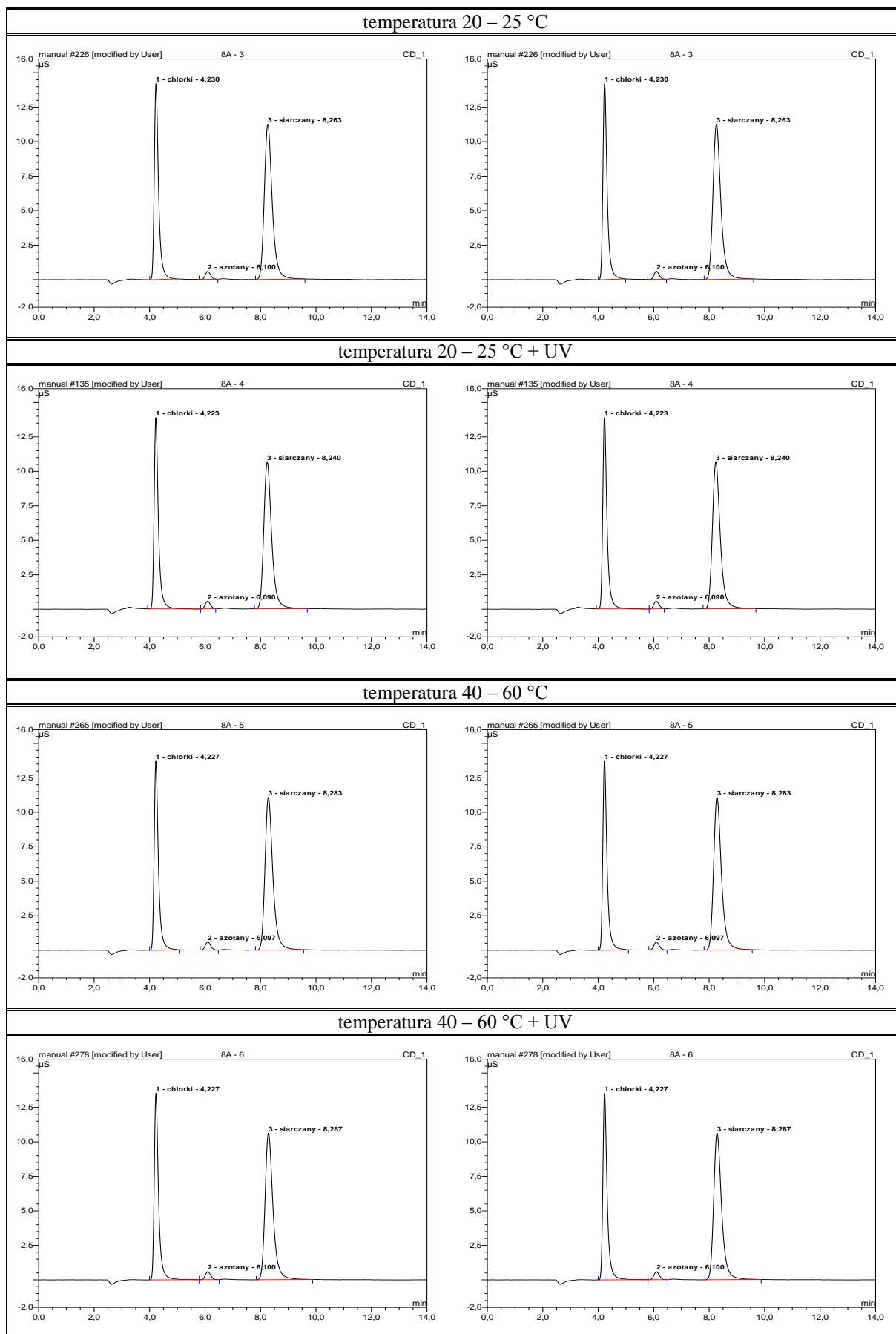


woda lecznicza po otwarciu opakowań



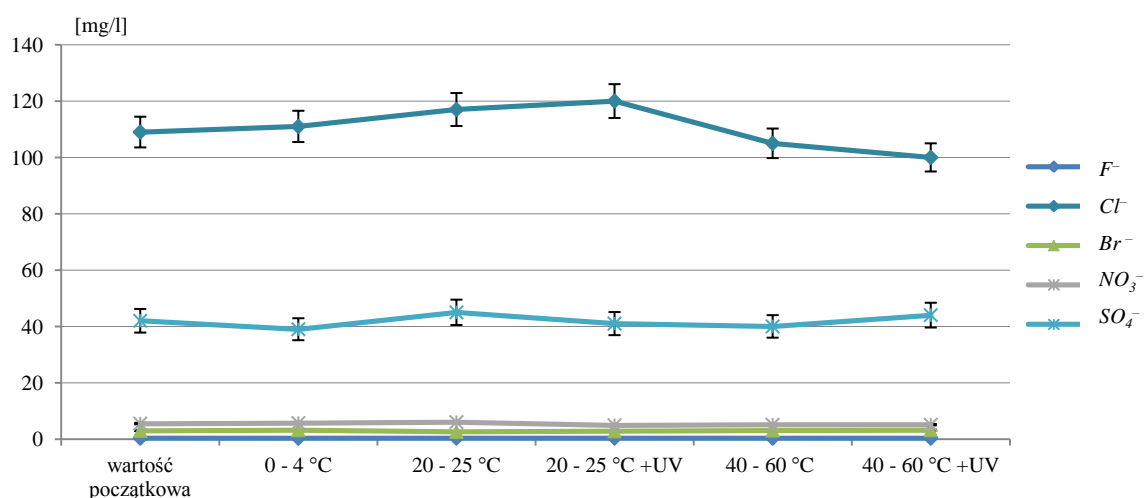
temperatura 0 – 4 °C



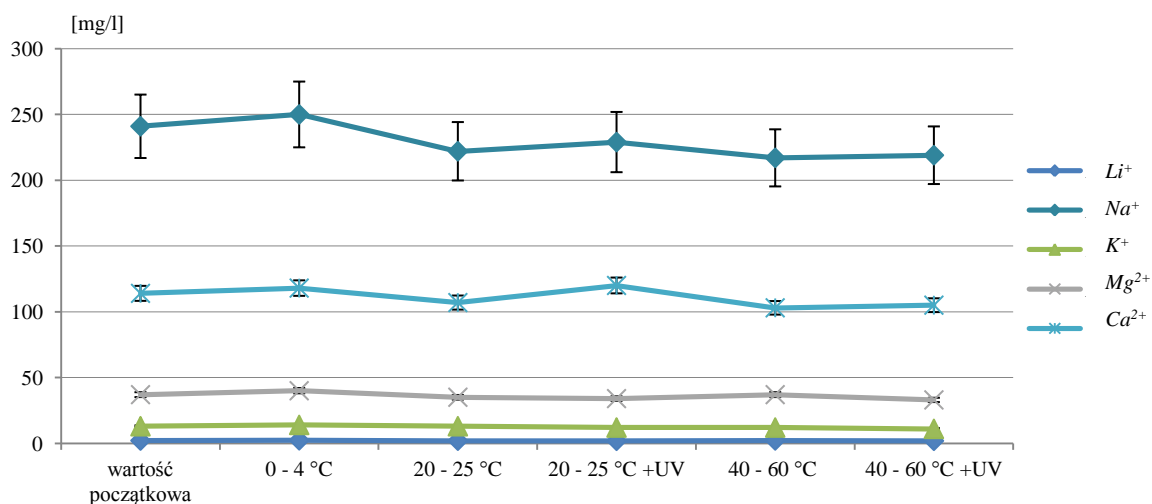


Rysunek 16. Chromatogramy uzyskane w wyniku analizy wybranych próbek wód butelkowanych, przed i po ich ekspozycji, na działanie wybranych czynników zewnętrznych

Dla wszystkich wybranych symulacji warunków przechowywania, w większości przypadków, nie zaobserwowano statystycznie istotnego wpływu ekspozycji próbek na oznaczone zawartości zarówno anionów, jak i kationów. Sumarycznie zestawienie średnich wartości wyników oznaczeń, uzyskanych dla próbek wód analizowanych przed i po ekspozycji, na wybrane warunki przechowywania przedstawiono na rysunkach 17 i 18. Może to sugerować, że czynniki zewnętrzne, takie jak temperatura oraz dostępność promieni UV (w analizowanym zakresie), nie mają istotnego wpływu na zawartość wybranych składników mineralnych.



Rysunek 17. Wartości średnie dla wyników oznaczeń anionów, w próbkach wód butelkowanych, poddanych ekspozycji na działanie wybranych warunków przechowywania.



Rysunek 18. Wartości średnie dla wyników oznaczeń kationów, w próbkach wód butelkowanych, poddanych ekspozycji na działanie wybranych warunków przechowywania.

3.4.4 Poziomy zawartości oznaczonej wartości TOC

3.4.4.1 Bezpośrednio po otwarciu opakowań

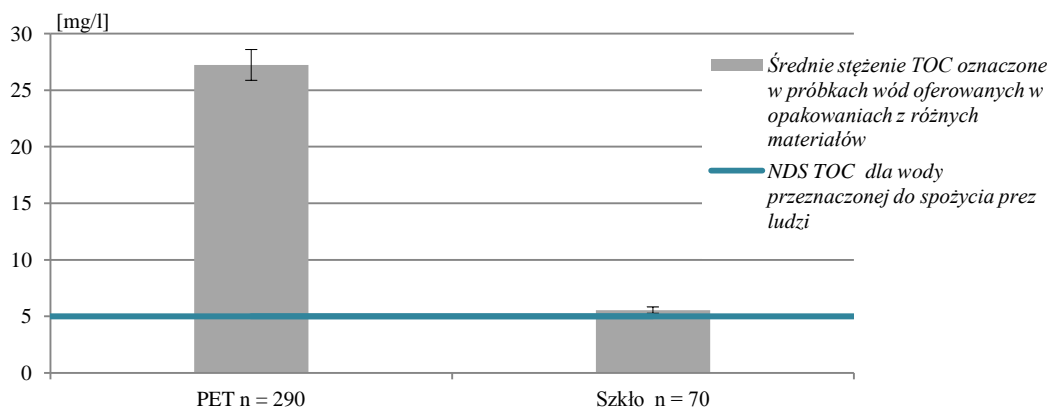
Aktualny stan wiedzy na temat związków organicznych mogących migrować z materiału opakowania uniemożliwia określenie stopnia zanieczyszczenia wód butelkowanych na drodze identyfikacji i ilościowego oznaczenia określonych związków chemicznych. Głównie z uwagi na fakt, iż istnieje wiele potencjalnych ich źródeł, a co za tym idzie, mogą należeć do bardzo szerokiego spektrum związków chemicznych, w dodatku, prawdopodobnie, obecnych na bardzo zróżnicowanych poziomach stężeń. Pośrednio zadanie to uniemożliwia również brak i/lub ograniczenia dostępnych narzędzi analitycznych.

Z kolei rozdzielenie, identyfikacja i ilościowe oznaczenie opisanych w literaturze związków organicznych, podlegających procesowi migracji, jest zadaniem nie tylko pracochłonnym, ale docelowo nie odzwierciedla faktycznego stanu poziomu zawartości związków organicznych w próbkach wody. Dlatego w celu określenia stanu wyjściowego wód oraz potencjalnego wpływu wybranych czynników na efektywność procesu migracji związków organicznych z materiału opakowania, wybrano parametr sumarycznej zawartości węgla organicznego (TOC).

Podane wartości są średnią arytmetyczną dla wyników uzyskanych w wyniku przeprowadzenia trzech równoległych i niezależnych powtórzeń analizy wykonanych dla każdej z próbek.

W pierwszym etapie prowadzonych badań, analogicznie jak w przypadku anionów i kationów, dokonano oceny stanu wyjściowego analizowanych wód. W tym celu zawartość TOC oznaczono we wszystkich próbkach wód, bezpośrednio po otwarciu opakowań. Z uwagi na fakt, że rozporządzenie (Dz. U. 2011 nr 85 poz. 466) nie określa najwyższego dopuszczalnego stężenia TOC dla wód butelkowanych, za wartość odniesienia przyjęto poziom 5 mg/l [30,] Wartość ta określona jest w ustawie dotyczącej jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [147]. W blisko 80% wszystkich analizowanych próbek oznaczone stężenie TOC przekroczyło wartość 5 mg/l. Najwyższe stężenie wynoszące 39,9 mg/l, oznaczono w próbce nr 47 (wz, gazowanej, opakowanie PET, objętość 0,5 l, kolor jasnoniebieski). Najniższe natomiast, wynoszące 0,33 mg/l, w próbce numer 80 (nwm, niegazowanej, opakowanie szklane, transparentne, objętość 0,33 l). Dlatego w dalszej kolejności porównano oznaczone poziomy stężeń TOC, w zależności od wybranych właściwości wody (jej rodzaju oraz obecności i stopnia jej nasycenia dwutlenkiem węgla), a także wskazanych cech opakowania (rodzaju materiału, objętości oraz koloru). Uzyskane

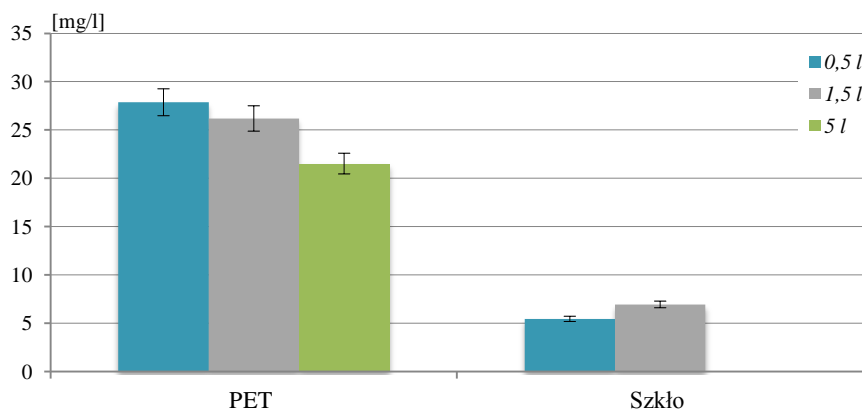
rezultaty porównań, dla wymienionych kryteriów przedstawiono kolejno na rysunkach 19 - 21.



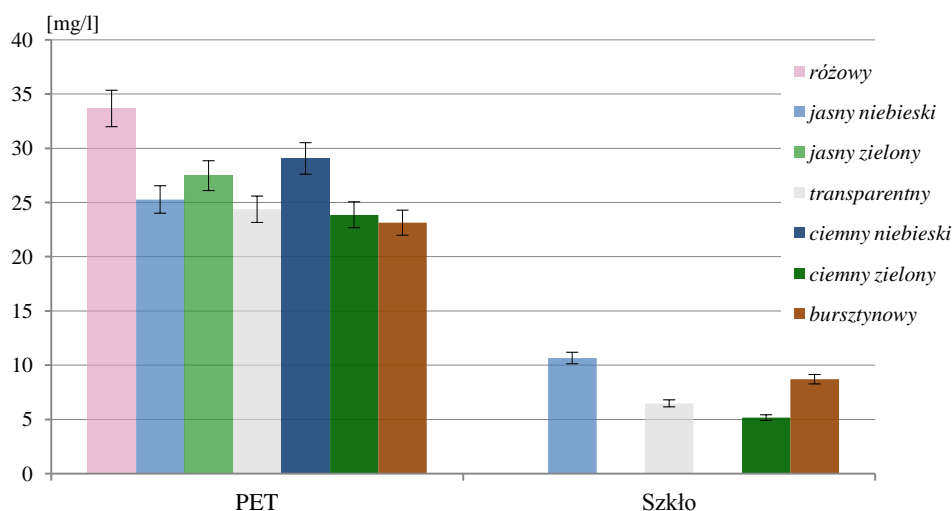
Rysunek 19. Średnie stężenie TOC oznaczone dla próbek wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach wykonanych ze szkła oraz PET.

W przypadku materiału opakowania, w jakim oferowane były próbki poddane analizom, widoczna jest bardzo wyraźna dysproporcja w wielkościach oznaczonego stężenia TOC. Dla próbek wód oferowanych w butelkach szklanych, średnia wartość oznaczonego TOC nieznacznie przekracza stężenie 5,0 mg/l. Natomiast w przypadku próbek wód oferowanych w opakowaniach wykonanych z PET, wartość ta wyniosła blisko 28 mg/l. Warto zaznaczyć, że spośród wszystkich próbek poddanych analizie, blisko 30% stanowiły marki, które produkt swój oferują zarówno w butelkach wykonanych ze szkła, jak i PET (załącznik, tabela Y), co daje możliwość bezpośredniego porównania wody pochodzącej z tego samego ujęcia. Otrzymane wyniki mogą wskazywać, że jedno z potencjalnych źródeł obecności związków organicznych w wodach butelkowanych może stanowić materiał opakowania.

Z uwagi na wyraźną dysproporcję, w poziomach stężeń TOC oznaczonych dla próbek wód oferowanych w opakowaniach wykonanych z różnych materiałów, porównanie kolejnych kryteriów przeprowadzono z uwzględnieniem tego podziału.



Rysunek 20. Średnie stężenie TOC, oznaczone w próbach wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach z PET i szkła, dla różnych objętości opakowania.

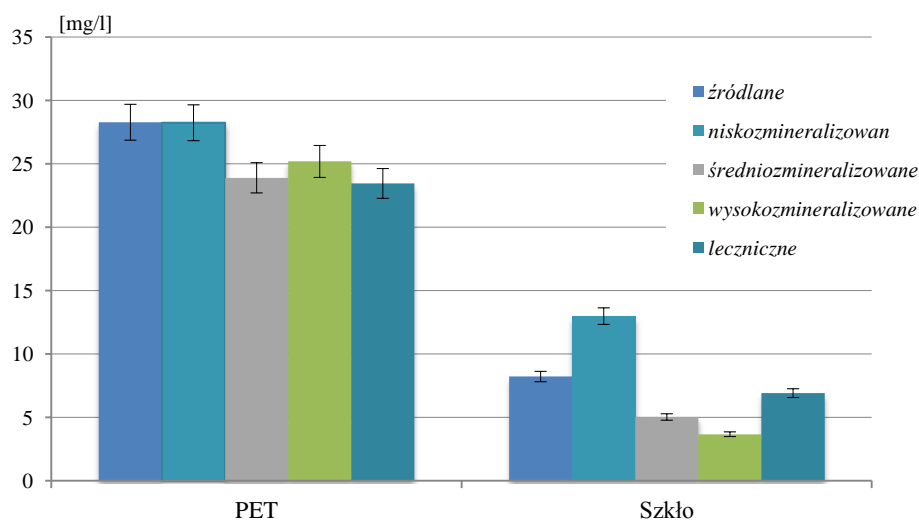


Rysunek 21. Średnie stężenie TOC, oznaczone w próbach wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach z PET i szkła, dla różnych kolorów materiału opakowania.

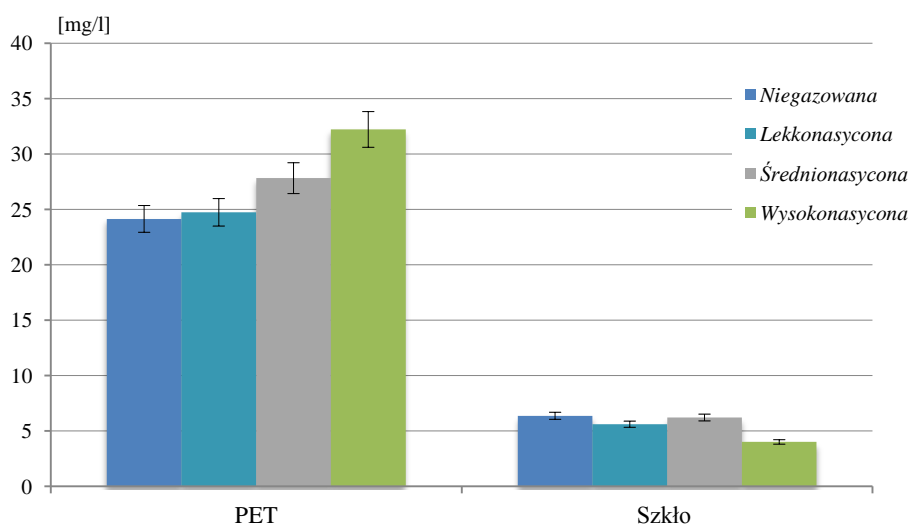
Wybrane cechy opakowań (objętość oraz kolor) w różnym stopniu wykazały domniemany związek z poziomem oznaczonej zawartości TOC. Za potwierdzeniem hipotezy wpływu materiału opakowania na poziom oznaczonego stężenia TOC, przemawia porównanie wyników uzyskanych dla wód oferowanych w opakowaniach o różnej objętości (rysunek 20). W przypadku wód oferowanych w butelkach wykonanych z PET, najwyższe średnie stężenie TOC oznaczono w próbkach oferowanych w opakowaniach o objętości do 0,5 l, w których szacunkowy współczynnik powierzchni materiału opakowania, przypadający na jednostkę objętości wody, jest większy, niż w przypadku opakowań o objętości 1,5 l i większych. Efektem czego, przy występowaniu procesu migracji, jest potencjalnie większe stężenie oznaczonego TOC. Przy użyciu butelek szklanych, różnica pomiędzy średnim poziomem oznaczonego stężenia TOC w przypadku opakowań o objętości do 0,5 l, w porównaniu z opakowaniami o objętości do 1,5 l jest zdecydowanie mniejsza, niż w przypadku opakowań wykonanych z PET i mieści się zakresie błędów stosowanej metody pomiarowej. Jednak z uwagi na brak dostępnych na rynku produktów oferowanych w opakowaniach szklanych większych niż 1,5, dokonanie analogicznego porównania i określenie ewentualnego kierunku zmian, nie jest w pełni możliwe.

W kwestii koloru opakowania, mimo widocznych różnic, w średnich stężeniach oznaczonego poziomu TOC, bezpośrednie porównanie tych dwóch zmiennych nie jest w pełni miarodajne (rysunek 21). Głównie z uwagi na fakt, iż wybrane przypadki (opakowania różowe wykonane z PET oraz jasnoniebieskie wykonane ze szkła) reprezentowane są jedynie przez produkt jednej marki). Ponadto, w większości opakowań

o silniejszym nasyceniu koloru (ciemnoniebieski i zielony oraz bursztynowy) oferowane są wody wysokozmineralizowane lub lecznicze. Natomiast w przypadku wód źródłanych i nisko- oraz średnio zmineralizowanych, 90% produktów niegazowanych oferowanych jest w opakowaniach w kolorze jasnoniebieskim, natomiast nasyconych CO₂, w jasnozielonych.



Rysunek 22. Średnie stężenie TOC, oznaczone w próbach wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach z PET i szkła, dla różnych typów wód butelkowanych



Rysunek 23. Średnie stężenie TOC, oznaczone w próbach wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach z PET i szkła, dla różnych stopni nasycenia wód CO₂

Wybrane cechy wody, podobnie jak w przypadku cech opakowań, wykazały różny wpływ na średnie wartości oznaczonego poziomu TOC. W kontekście rodzaju wody, zarówno w przypadku wód oferowanych w opakowaniach ze szkła, jaki z PET, najwyższe średnie wartości TOC oznaczono w próbkach wód źródłanych oraz niskoizmineralizowanych (rysunek 22). Może być to podstawą stwierdzenia, że poza czynnikami mogącymi mieć

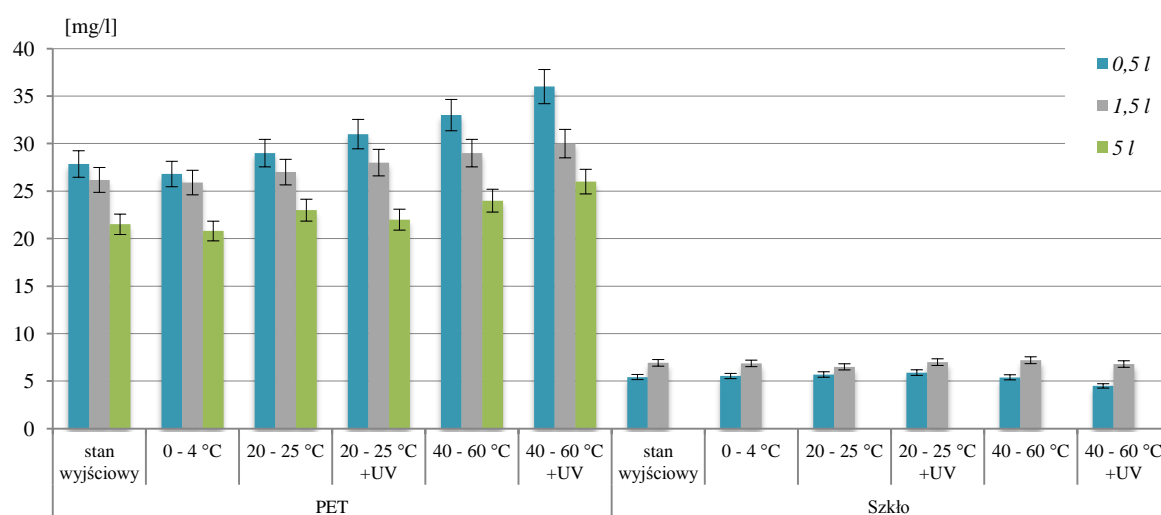
wpływ na gotowy produkt, jego jakość zależna jest od szeregu czynników, w tym stanu wody surowej.

Obecność oraz stopień nasycenia wód CO₂, w próbkach oferowanych w butelkach wykonanych ze szkła, nie wykazuje wpływu na oznaczoną zawartość TOC. We wszystkich analizowanych przypadkach średnia wartość oznaczonego parametru oscylowała w granicach 5 mg/l. Inaczej sytuacja wygląda dla próbek wód oferowanych w opakowaniach wykonanych z PET, gdzie zauważalna jest wyraźna tendencja wzrastającej wartości oznaczonego stężenia TOC, wraz ze wzrostem stopnia nasycenia wód CO₂ (rysunek 23). Wody nasycane CO₂ przechowywane są w opakowaniach, wewnątrz których ciśnienie jest relatywnie wyższe, w porównaniu z wodami niegazowanymi. Powoduje to stały większy nacisk sił na materiał opakowania, co w konsekwencji może także być jednym z czynników mogących mieć wpływ na występowanie oraz intensywność procesów migracji.

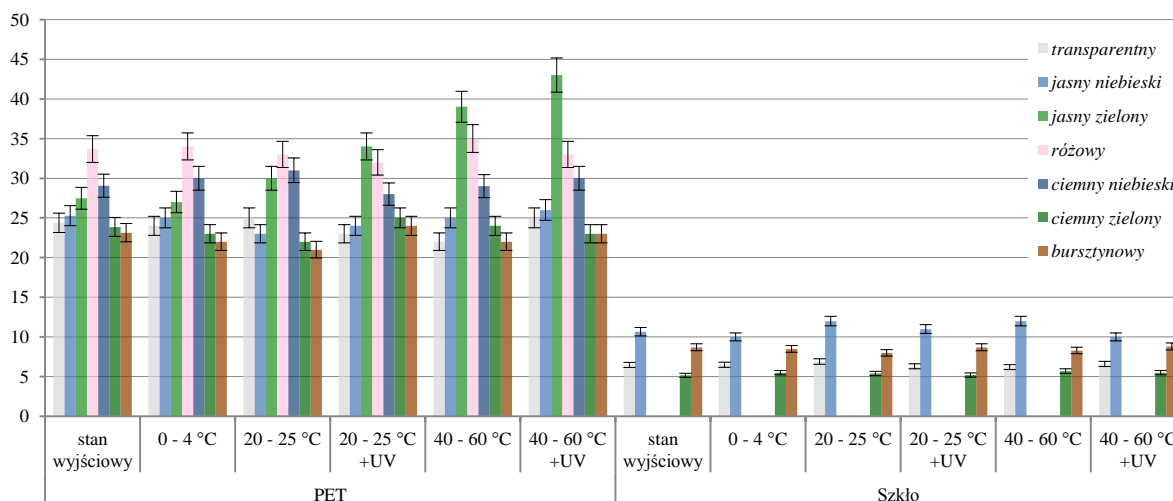
3.4.4.2 Po ekspozycji próbek na działanie czynników zewnętrznych

Analogicznie, jak w przypadku anionów i kationów, po ekspozycji próbek wód na działanie czynników opisanych w punkcie 3.4.2 ponownie poddano je analizom, w celu oznaczenia poziomów zawartości TOC.

Porównanie uzyskanych wyników, z uwzględnieniem cech opakowań, przedstawiono na rysunkach 24 i 25.



Rysunek 24. Średnie stężenie TOC, oznaczone w próbkach wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach z PET i szkła, dla różnych objętości opakowania, przed i po ekspozycji na działanie wybranych czynników zewnętrznych.

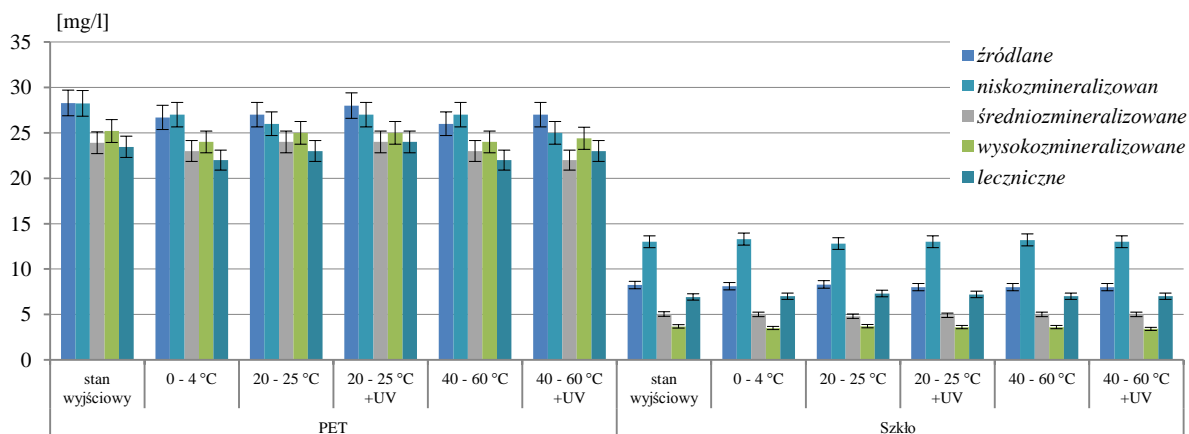


Rysunek 25. Średnie stężenie TOC, oznaczone w próbach wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach z PET i szkła, dla różnych kolorów materiału opakowania, przed i po ekspozycji na działanie wybranych czynników zewnętrznych

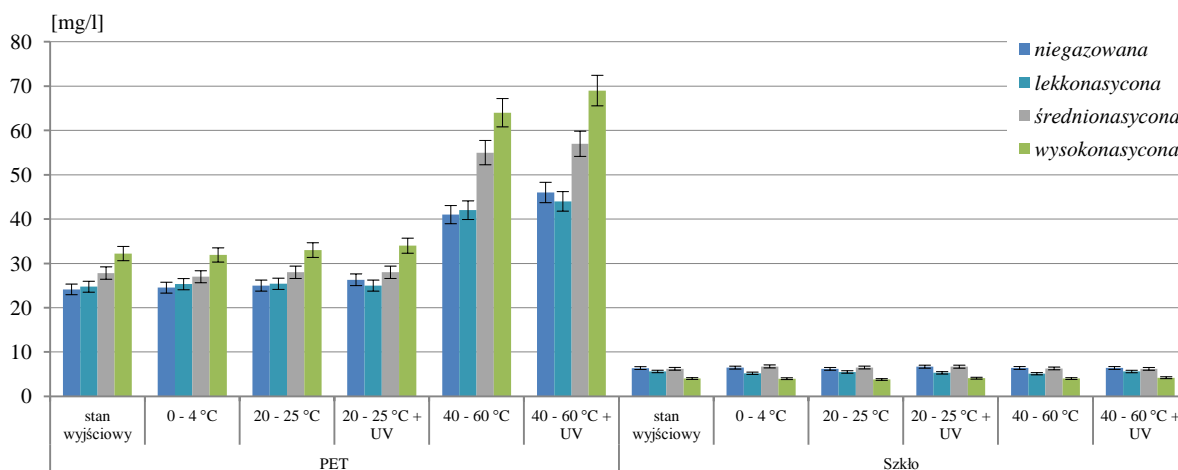
Po ekspozycji próbek wód na wybrane czynniki zewnętrzne, cechy opakowań (objętość oraz kolor) w różnym stopniu wykazały domniemany związek na poziom oznaczonych wartości TO. Jeżeli chodzi o objętość opakowania, dla wód oferowanych w opakowaniach wykonanych z PET, nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic pomiędzy stanem wyjściowym próbek, a tych przechowywanych w temperaturze 0 – 4 °C, bez dostępu promieni UV. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury, jak i obecnością promieni UV, wzrastała wartość oznaczonego stężenia TOC. Tendencja ta ma zróżnicowany charakter. Najwyższe występuje w próbkach wód oferowanych w opakowaniach do objętości 0,5 l, jednak zależność tę zaobserwować można zarówno w przypadku opakowań o objętości 1,5 l, jak i 5 l.

W przypadku koloru opakowania, jedynie dla wód oferowanych w butelkach jasnozielonych, wykonanych z PET, widoczna jest wyraźna zależność pomiędzy ekspozycją próbek na działanie wybranych czynników zewnętrznych, a wartością oznaczonego średniego stężenia TOC. Jednak może być to wynikiem korelacji pomiędzy kolorem opakowania, a nasyceniem wód dwutlenkiem węgla, ponieważ blisko 89% wód nisko-, średnio- oraz wysokonasycionych oferowana jest w butelkach wykonanych z PET koloru jasnozielonego.

Porównanie wyników sprzed i po ekspozycji próbek wód, dla wybranych cech wody, przedstawiono na rysunkach 26 i 27.



Rysunek 26. Średnie stężenie TOC, oznaczone w próbach wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach z PET i szkła, dla różnych typów wód butelkowanych, przed i po ekspozycji na działanie wybranych czynników zewnętrznych



Rysunek 27. Średnie stężenie TOC, oznaczone w próbach wód butelkowanych oferowanych w opakowaniach z PET i szkła, dla różnych stopni nasycenia wód CO₂, przed i po ekspozycji na działanie wybranych czynników zewnętrznych

W przypadku różnych stopni nasycenia wód dwutlenkiem węgla, nie zaobserwowano wpływu warunków przechowywania na średnie oznaczone stężenia TOC dla próbek oferowanych w opakowaniach szklanych. W przypadku próbek wód oferowanych w opakowaniach wykonanych z PET, wyniki analogiczne uzyskano dla temperatur z zakresów 0 – 4 °C oraz 20 – 25 °C. Natomiast w przedziale temperatur 40 – 60 °C zaobserwowano znaczący wzrost oznaczonych stężeń TOC, szczególnie dla próbek wód średnio- oraz wysokonasycionych CO₂.

3.4.5 Korelacje pomiędzy analitami oznaczonymi w próbkach wód butelkowanych

W celu oceny zależności pomiędzy analitami oznaczanymi w próbkach wód (jonami oraz TOC) uzyskany zbiór danych poddano analizie statystycznej oraz chemometrycznej. W Tabeli 17 zestawiono obliczone współczynniki korelacji Pearsona, dla stężeń wszystkich analitów, oznaczanych każdorazowo, po kolejnych ekspozycjach próbek na działanie wybranych czynników zewnętrznych. Wyrażają one poziom zależności liniowej pomiędzy poszczególnymi zmiennymi (analitami). Wartości liczbowe współczynników mogą przyjmować wartości z zakresu od -1 do 1. Ujemne, w przypadku istnienia zależności o charakterze odwrotnie proporcjonalnym oraz dodatnie, adekwatnie w przypadku istnienia zależności o charakterze proporcjonalnym. Natomiast występowanie i/lub siłę korelacji określa wartość liczbową współczynnika, odpowiednio poniżej i powyżej wartości $\pm 0,5$. Wartości wskazujące na występowanie wzajemnych relacji pomiędzy stężeniami poszczególnych analitów, w tabeli 17, oznaczono pogrubioną czcionką.

Tabela 17. Wartości liczbowe współczynników korelacji Pearsona obliczone na podstawie stężeń analitów, oznaczonych w próbkach wód butelkowanych, odpowiednio dla wybranych warunków przechowywania

Bezpośrednio po otwarciu opakowań											
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TOC
F ⁻	1,00										
Cl ⁻	-0,19	1,00									
Br ⁻	0,19	-0,06	1,00								
NO ₃ ⁻	0,08	-0,17	-0,17	1,00							
SO ₄ ²⁻	-0,18	-0,04	-0,04	-0,11	1,00						
Li ⁺	-0,27	0,40	-0,46	0,14	-0,14	1,00					
Na ⁺	0,11	0,57	0,47	-0,21	-0,19	-0,29	1,00				
K ⁺	-0,24	0,27	0,19	-0,29	0,29	0,50	0,48	1,00			
Mg ²⁺	-0,04	0,33	-0,02	-0,15	0,55	0,47	-0,25	0,76	1,00		
Ca ²⁺	-0,02	0,34	0,01	-0,17	0,59	0,14	-0,05	0,38	0,57	1,00	
TOC	-0,04	0,34	-0,14	0,51	0,47	0,34	-0,24	-0,41	0,32	0,11	1,00
Temperatura 0 – 4 °C											
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TOC
F ⁻	1,00										
Cl ⁻	-0,17	1,00									
Br ⁻	0,21	-0,08	1,00								
NO ₃ ⁻	0,18	-0,14	-0,18	1,00							
SO ₄ ²⁻	-0,08	-0,03	-0,11	-0,13	1,00						
Li ⁺	-0,23	0,42	-0,49	0,24	-0,13	1,00					
Na ⁺	0,13	0,55	0,45	-0,11	-0,11	-0,27	1,00				
K ⁺	-0,22	0,28	0,21	-0,33	0,24	0,49	0,43	1,00			
Mg ²⁺	-0,02	0,31	-0,03	-0,15	0,51	0,44	-0,19	0,72	1,00		
Ca ²⁺	-0,02	0,32	0,03	-0,16	0,55	0,14	-0,03	0,33	0,56	1,00	
TOC	-0,02	0,24	-0,16	0,53	0,43	0,33	-0,21	-0,44	0,31	0,14	1,00

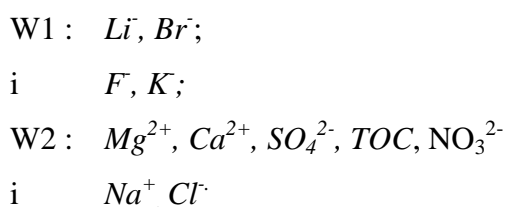
Temperatura 20 – 25 °C											
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TOC
F ⁻	1,00										
Cl ⁻	-0,19	1,00									
Br ⁻	0,23	-0,08	1,00								
NO ₃ ⁻	0,19	-0,17	-0,18	1,00							
SO ₄ ²⁻	-0,08	-0,07	-0,11	-0,14	1,00						
Li ⁺	-0,22	0,45	-0,51	0,27	-0,14	1,00					
Na ⁺	0,15	0,53	0,44	-0,09	-0,12	-0,25	1,00				
K ⁺	-0,21	0,27	0,23	-0,29	0,24	0,48	0,41	1,00			
Mg ²⁺	-0,03	0,28	-0,04	-0,11	0,50	0,42	-0,16	0,74	1,00		
Ca ²⁺	-0,04	0,34	0,03	-0,19	0,56	0,13	-0,06	0,37	0,57	1,00	
TOC	-0,02	0,21	-0,14	0,41	0,37	0,35	-0,22	-0,42	0,34	0,13	1,00
Temperatura 20 – 25 °C + UV											
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TOC
F ⁻	1,00										
Cl ⁻	-0,17	1,00									
Br ⁻	0,19	-0,11	1,00								
NO ₃ ⁻	0,18	-0,16	-0,11	1,00							
SO ₄ ²⁻	-0,11	-0,04	-0,14	-0,13	1,00						
Li ⁺	-0,21	0,41	-0,54	0,21	-0,17	1,00					
Na ⁺	0,12	0,58	0,41	-0,11	-0,13	-0,21	1,00				
K ⁺	-0,24	0,23	0,16	-0,12	0,22	0,50	0,41	1,00			
Mg ²⁺	-0,01	0,33	-0,01	-0,16	0,58	0,38	-0,14	0,71	1,00		
Ca ²⁺	-0,06	0,31	0,08	-0,17	0,52	0,17	-0,04	0,32	0,52	1,00	
TOC	-0,07	0,16	-0,11	0,31	0,32	0,27	-0,17	-0,41	0,32	0,12	1,00
Temperatura 40 – 60 °C											
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TOC
F ⁻	1,00										
Cl ⁻	-0,16	1,00									
Br ⁻	0,15	-0,09	1,00								
NO ₃ ⁻	0,20	-0,14	-0,14	1,00							
SO ₄ ²⁻	-0,10	-0,02	-0,10	-0,13	1,00						
Li ⁺	-0,22	0,44	-0,48	0,17	-0,17	1,00					
Na ⁺	0,10	0,53	0,40	-0,14	-0,13	-0,21	1,00				
K ⁺	-0,20	0,20	0,14	-0,13	0,22	0,50	0,41	1,00			
Mg ²⁺	-0,03	0,33	-0,03	-0,14	0,58	0,38	-0,14	0,71	1,00		
Ca ²⁺	-0,07	0,38	0,07	-0,18	0,52	0,17	-0,04	0,32	0,52	1,00	
TOC	-0,11	0,17	-0,10	0,47	0,32	0,27	-0,17	-0,41	0,32	0,12	1,00
Temperatura 40 – 60 °C + UV											
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	TOC
F ⁻	1,00										
Cl ⁻	-0,19	1,00									
Br ⁻	0,19	-0,06	1,00								
NO ₃ ⁻	0,08	-0,17	-0,17	1,00							
SO ₄ ²⁻	-0,18	-0,04	-0,04	-0,11	1,00						
Li ⁺	-0,27	0,40	-0,46	0,14	-0,14	1,00					
Na ⁺	0,11	0,57	0,47	-0,21	-0,19	-0,29	1,00				
K ⁺	-0,24	0,27	0,19	-0,29	0,29	0,50	0,48	1,00			
Mg ²⁺	-0,04	0,33	-0,02	-0,15	0,55	0,47	-0,25	0,76	1,00		
Ca ²⁺	-0,02	0,34	0,01	-0,17	0,59	0,14	-0,05	0,38	0,57	1,00	
TOC	-0,04	0,34	-0,14	0,51	0,47	0,34	-0,24	-0,41	0,32	0,11	1,00

Obliczone współczynniki korelacji Pearsona w niewielu przypadkach wykazały zależność liniową pomiędzy poszczególnymi analitami. Może być to związane z dużą różnorodnością składu mineralnego, analizowanej grupy próbek wód. W przypadku oznaczanych jonów, obliczone współczynniki wyrażają korelację pomiędzy zawartością kationów wapnia i magnezu, a występowaniem anionów siarczanowych oraz pomiędzy zawartością kationów sodu i anionów chlorkowych. Może być to związane z obecnością najpowszechniej występujących w wodach mineralnych soli. Ponadto w kilku przypadkach można zaobserwować związek pomiędzy występowaniem kationów wapnia i magnezu, a także bromu i litu. W pierwszym przypadku może być to związane z charakterystyczną dla naturalnych wód mineralnych, współzależnością w występowaniu tych jonów. W drugim natomiast z analogiczną sytuacją w odniesieniu do wód leczniczych.

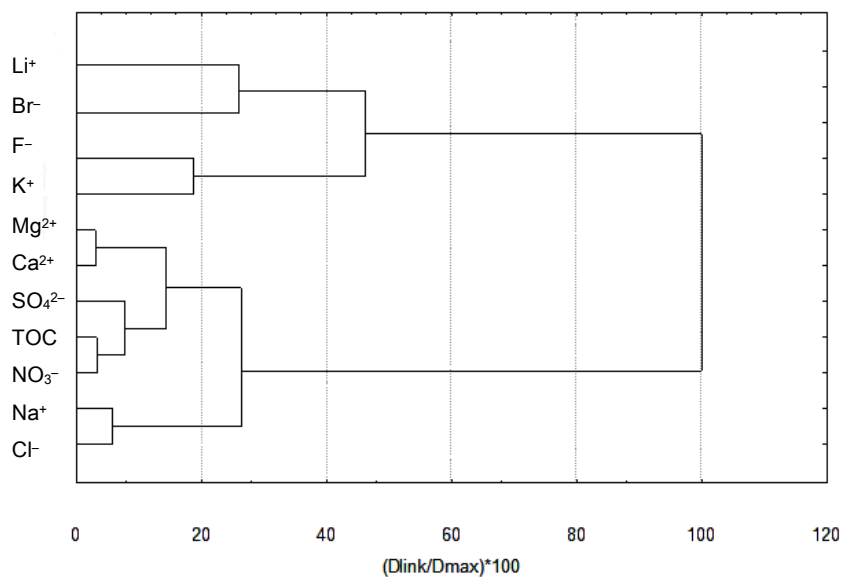
W większości przypadków wyznaczone współczynniki korelacji nie wykazały korelacji pomiędzy zawartością wybranego z jonów, a oznaczoną zawartością TOC. Wyjątek stanowiły aniony azotanowe, w przypadku analizy próbek wód bezpośrednio po otwarciu oraz przechowywanych w warunkach obniżonej temperatury. Może to dowodzić, że oznaczone stężenie TOC związane jest z wyjściową jakością wody.

Na rysunkach 28 i 29 przedstawiono hierarchiczne dendogramy dla wszystkich 11 obiektów (analitów) sumarycznie przed i po ekspozycji próbek wód, na działanie wybranych czynników zewnętrznych. Wykresy te uzyskano w wyniku przeprowadzenia analizy wiązkowej (metoda Warda, podobieństwo wyrażone kwadratem odległości euklidesowej), która umożliwia grupowanie obiektów na podstawie określania podobieństw pomiędzy nimi. Znaczenie skupień oznaczano zgodnie z dwoma poziomami kryterium Sneatha (1/3 lub 2/3 D_{max} , D_{max} znormalizowana do 100%).

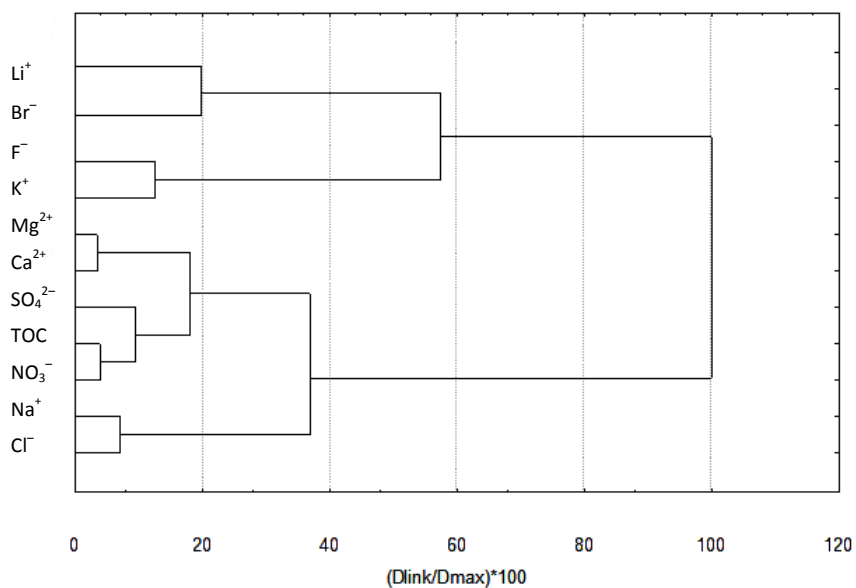
Dla pierwszego zbioru danych, bezpośrednio po otwarciu opakowań (rysunek 28) uzyskano wyraźny podział zmiennych na dwie główne wiązki (W1 i W2):



Pokazuje on relacje pomiędzy składnikami chemicznymi występującymi w wodach mineralnych, które określają zarówno ich jakość, jak i specyficzne właściwości. W1 jest ściśle związana z zawartością składników swoistych odpowiedzialnych za tzw. specyficzne właściwości wody, natomiast W2 może określać zawartość tzw. składników głównych czy typowych.



Rysunek 28. Dendrogram dla wyników oznaczeń analitów, w próbkach wód butelkowanych bezpośrednio po otwarciu opakowań.



Rysunek 29. Dendrogram dla wyników oznaczeń analitów, w próbkach wód butelkowanych po ekspozycji na działanie serii czynników zewnętrznych.

W przypadku drugiego zbioru danych, po ekspozycji na działanie serii czynników zewnętrznych (rysunek 29) podział wiązek, przedstawiają się następująco:

W1 : Li^-, Br^- ;

i F^-, K^- ;

W2 : $Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, TOC, NO_3^{2-}$

i Na^+, Cl^-

W porównaniu z pierwszym zbiorem danych różnice widoczne są jedynie w poziomach znaczenia skupień, jednak struktura układu wiązek jest niemal identyczna. Może to być podstawą stwierdzenia, że dla wybranej grupy próbek, niezależnie od ich składu wyjściowego, wraz z zmieniającymi się warunkami przechowywania zmiany dla wszystkich obiektów zachodzące zmiany mają ten sam kierunek. Z punktu widzenia poszczególnych parametrów, wartości jednych mogą ulegać obniżeniu, innych natomiast podwyższeniu. Ponadto, wybrane warunki przechowywania, nie wywarły istotnego wpływu na zmiany w oznaczonych poziomach stężeń poszczególnych analitów.

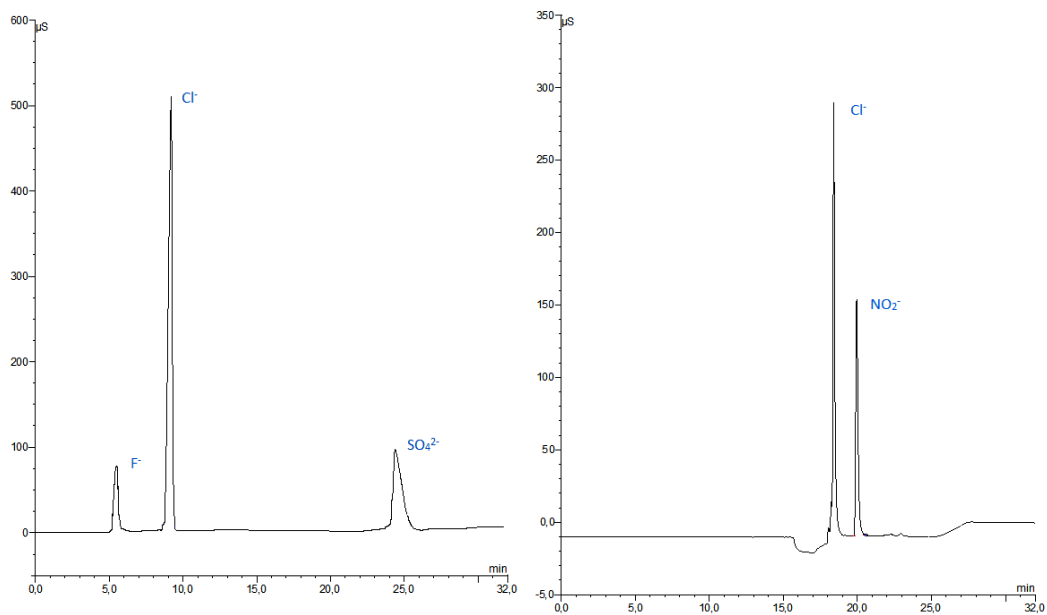
3.5 Oznaczanie zawartości anionów z wykorzystaniem dwuwymiarowej chromatografii jonowej w rzeczywistych próbkach wód leczniczych

Po etapie optymalizacji warunków rozdzielania oraz wyznaczeniu wybranych parametrów walidacyjnych opisanych w podpunktach od 3.3.2.1 do 3.3.2.4, sprawdzono możliwość wykorzystania proponowanego rozwiązania, wykorzystującego dwuwymiarową chromatografię jonową, w analityce anionów rzeczywistych próbek wód charakteryzujących się dysproporcjami w stężeniach poszczególnych analitów. W ramach prowadzonych badań wykonano analizy 6 próbek wód butelkowanych oraz 6 próbek wód pochodzących z uzdrowisk zlokalizowanych na terytorium Polski odznaczających się zróżnicowaną zawartością jonów chlorkowych.

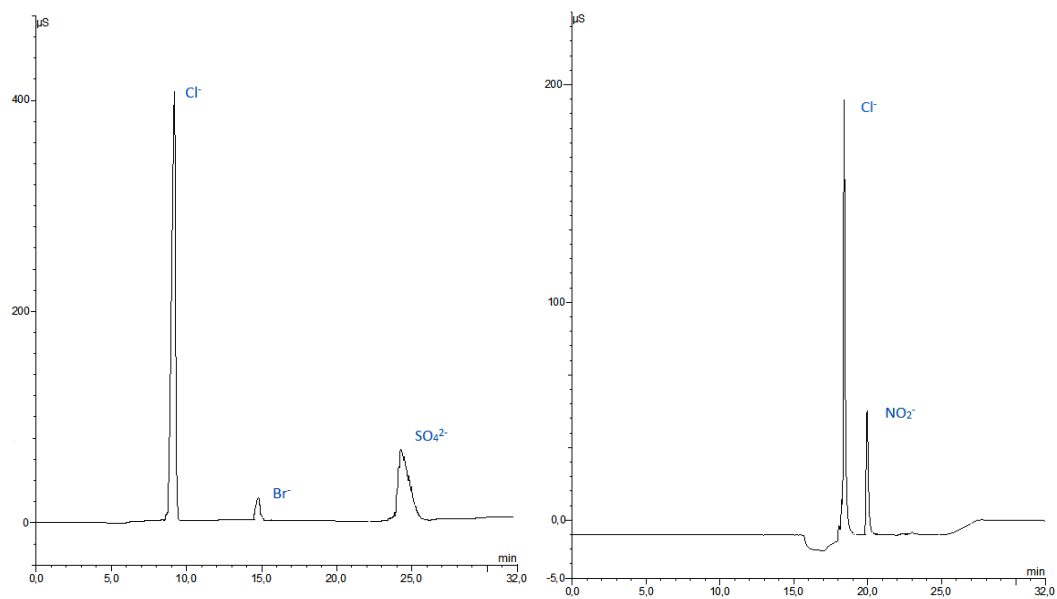
Zestawienie uzyskanych wyników przedstawiono w tabeli 18. Natomiast na rysunkach 30 i 31 przedstawiono wybrane chromatogramy, odpowiednio dla wymiaru I i II, uzyskane w trakcie prowadzonych analiz.

Tabela 18. Wyniki oznaczeń anionów, w próbkach wód specjalnego przeznaczenia, uzyskane z wykorzystaniem opracowanej metodyki wykorzystującej dwuwymiarową chromatografię jonową.

Próbka	F ⁻ [mg/l]	SD	Cl ⁻ [mg/l]	SD	NO ₂ ⁻ [mg/l]	SD	Br ⁻ [mg/l]	SD	NO ₃ ²⁻ [mg/l]	SD	PO ₄ ³⁻ [mg/l]	SD	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	SD
W1 1	0,86	0,012	1695	2,0	0,055	0,012	2,0	0,10	<MDL	–	<MDL	–	55	2,5
W1 2	<MDL	–	2304	1,2	0,024	0,014	11	1,2	<MDL	–	<MDL	–	23	1,5
W1 3	<MDL	–	1377	2,3	<MDL	–	<MDL	–	5,4	0,21	<MDL	–	116	1,5
W1 4	0,24	0,0058	987	1,7	0,016	0,0015	<MDL	–	2,7	0,25	<MDL	–	24	2,3
W1 5	<MDL	–	1112	1,1	0,035	0,0021	<MDL	–	0,24	0,0016	<MDL	–	59	2,2
W1 6	<MDL	–	1007	2,0	<MDL	–	<MDL	–	<MDL	–	<MDL	–	87	2,1
Wu 1	0,11	0,010	1826	2,9	<MDL	–	3,4	0,20	8,7	0,21	<MDL	–	21	1,7
Wu 2	0,24	0,0055	813	1,2	<MDL	–	<MDL	–	4,4	0,14	<MDL	–	124	1,1
Wu 3	<MDL	–	1408	0,64	0,087	0,0034	<MDL	–	0,76	0,36	<MDL	–	55	1,7
Wu 4	<MDL	–	866	0,58	<MDL	–	<MDL	–	5,9	0,31	<MDL	–	45	2,1
Wu 5	<MDL	–	1712	1,1	0,055	0,0016	<MDL	–	0,88	0,015	<MDL	–	11	0,42
Wu 6	1,5	–	2089	2,4	<MDL	–	8,2	0,12	7,3	0,21	<MDL	–	17	1,9



Rysunek 30. Chromatogramy uzyskane w wyniku analizy wybranej próbki butelkowanej wody leczniczej, z wykorzystaniem opracowanej metodyki (odpowiednio dla wymiaru I i II)



Rysunek 31. Chromatogramy uzyskane w wyniku analizy wybranej próbki uzdrowskowej wody leczniczej, z wykorzystaniem opracowanej metodyki (odpowiednio dla wymiaru I i II)

IV PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach realizacji rozprawy doktorskiej, podjęto próbę oceny potencjalnego wpływu czynników zależnych i niezależnych, na jakość wód butelkowanych. Zakres prowadzonych prac objął ocenę składu 360 próbek wód różnego rodzaju przed, i każdorazowo po, ich ekspozycji, na działanie wybranych warunków przechowywania. Próbki wód poddano analizom, w celu oznaczenia wybranych anionów i kationów nieorganicznych oraz całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC).

W przypadku anionów, jak i kationów dla czynników zależnych, obejmujące różne temperatury przechowania próbek oraz brak lub obecności promieni UV, nie zaobserwowano istotnego wpływu na zmiany oznaczonych poziomów stężeń poszczególnych jonów. Nie zaobserwowano również zmian, w przypadku czynników niezależnych, obejmujących wybrane cechy wody (jej rodzaj oraz obecność i stopień nasycenia CO₂), a także wybrane cechy opakowań (rodzaj materiału, jego objętość i kolor). Można zatem domniemać, że wybrane, zmienne warunki przechowywania wód butelkowanych, mają nieznaczny wpływ na zmiany stężeń wybranych składników mineralnych wód.

W przypadku oznaczeń zawartości TOC, zarówno czynniki zależne, jak i niezależne wykazały zróżnicowany wpływ, na zmiany, w oznaczonym poziomie stężeń tego parametru. Zdecydowanie wyższe poziomy stężeń (przekraczające poziom 5 mg/l) oznaczono w przypadku próbek wód oferowanych w butelkach wykonanych z PET. Dla porównania w przypadku próbek wód oferowanych w opakowaniach szklanych, jedynie w kilku przypadkach wielkość oznaczonego stężenia TOC, przekroczyła wartość 5 mg/l. Wpływ zmiennych warunków przechowywania, na wzrost oznaczonego stężenia TOC, zaobserwowano w większości przypadków dla wód przechowywanych w butelkach PET. Domniemany proces migracji zanieczyszczeń organicznych zachodził z różną intensywnością, w zależności od wybranych czynników niezależnych. Najistotniejsze zmiany zaobserwowano w przypadku wód gazowanych, oferowanych w opakowaniach, o małych pojemnościach (do 0,5l). Uzyskane wyniki badań, można traktować jako podstawę do stwierdzenia, że materiał opakowania może być jednym ze źródeł zanieczyszczeń organicznych wód butelkowanych.

Jednocześnie wyniki wszystkich przeprowadzonych oznaczeń wykazały duże różnice w efektywności potencjalnego procesu migracji związków organicznych z opakowań wód. W wielu przypadkach jego intensywność może sugerować poważny problem, z kolei w innych, dowody mogące potwierdzać jego występowanie nie zostały zaobserwowane.

Przyczyny zróżnicowanej intensywności migracji zanieczyszczeń z materiału opakowania nie do końca są jasne i jednoznaczne. W dużej mierze wpływ na to może mieć szereg uwarunkowań, których sprawdzenie jest trudne bądź niemal niemożliwe do zweryfikowania. Dlatego z uwagi na stale rosnącą popularności wód sprzedawanych w opakowaniach jednostkowych oraz powszechnie panujące przekonanie, że są one najlepszej jakości, istnieje konieczność prowadzenia dalszych, badań w tym obszarze.

Drugim podjętym w ramach rozprawy zadaniem było opracowanie nowej metodyki, wykorzystującej dwuwymiarową chromatografię jonową, do oznaczania anionów w próbkach charakteryzujących się znacznymi dysproporcjami w stężeniach poszczególnych analitów. W ramach którego dobrano konfigurację elementów układu chromatograficznego, zoptymalizowano warunki prowadzenia analizy oraz wyznaczono wybrane parametry walidacyjne opracowanej metodyki;

Oznaczone z wykorzystaniem opracowanej metodyki poziomy zawartości wybranych anionów, w rzeczywistych próbkach wód specjalnego przeznaczenia, potwierdzają możliwość uzyskania poprawnych rezultatów rozdzielania analitów, nawet w przypadku próbek z bardzo duża dysproporcją w stężeniach poszczególnych jonów. W porównaniu z dotychczas rekomendowanymi klasycznymi metodami oznaczania anionów, w wodach leczniczych, opracowana metoda jest szybsza, w stosunkowo krótkim czasie daje informację jakościową i ilościową, na temat siedmiu oznaczanych anionów. Charakteryzuje się prostotą wykonania, głównie z uwagi na fakt, iż poza ewentualną filtracją i/lub odgazowaniem, nie wymaga specjalistycznego przygotowania próbki do analizy. Ze względu na niskie stężenie stosowanego eluentu oraz braku konieczności stosowania dodatkowo rozpuszczalników czy odczynników chemicznych, można ją uznać również, za mniej inwazyjną dla środowiska, co wpisuje się w założenia zielonej chemii analitycznej

STRESZCZENIE

Badania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi od zawsze były poważnym wyzwaniem analitycznym. Wody sprzedawane w opakowaniach jednostkowych są w tym aspekcie szczególnym przypadkiem, ponieważ na ich jakość wpływają trzy potencjalne źródła zanieczyszczeń: obszar ujęcia, zabiegi związane z ich eksploatacją oraz uzdatnianiem, a także materiał opakowania oraz warunki, w jakich gotowy produkt jest przechowywany i transportowany.

Stale rosnąca popularność wód butelkowanych sprawia, że niezwykle istotne staje się analizowanie nie tylko ich składu mineralnego, ale także zawartości ewentualnych zanieczyszczeń ze szczególnym uwzględnieniem związków organicznych. Zadanie to, z uwagi na mnogość czynników branych pod uwagę, możliwość występowania efektów synergicznych, a także brak odpowiednich narzędzi analitycznych, jest złożonym zagadnieniem.

Prowadzone w ramach pracy doktorskiej badania obejmowały:

- próbę oceny wpływu wybranych czynników, a także stopnia powiązania między nimi, na potencjalne zmiany jakości wód butelkowanych, na podstawie badań ich składu;
- opracowanie nowej metodyki, wykorzystującej dwuwymiarową chromatografię jonową, do oznaczania anionów w próbkach charakteryzujących się znacznymi dysproporcjami w stężeniach poszczególnych analitów.

ABSTRACT

Studies on the quality of drinking water have always been a serious analytical challenge. Water sold in prepackaged are in this respect a special case, because their quality is influenced by three potential sources of contamination: the area of water intake, treatments related to their exploitation and treatment, as well as packaging material and the conditions in which the finished product is stored and transported.

Due to the increasing popularity of bottled waters, analysis of the mineral composition as well as possible contaminants with particular emphasis on organic compounds has become extremely important. Analysis of bottled water due to the several reasons such as the multitude of factors taken into account, the potential for synergies, and the lack of appropriate analytical tools is a complex issue.

The ongoing research included:

- an attempt to assess the impact of selected factors and degree linkage of these factors on the potential changes in quality of bottled waters taking into account their composition;
- develop a new methodology, using two-dimensional ion chromatography, for the determination of anions in samples characterized by significant disparities in the concentrations of individual analytes.

LITERATURA

- [1] J.W. Kochański, *Balneologia i hydroterapia*, Wydawnictwo Akademii Wychowania fizycznego we Wrocławiu, 2002.
- [2] M. Kucharski, *Leksykon rozlewni wód w opakowaniach. Początki i dzieje rozlewnictwa wód w Polsce*, Przemysł Rozlewniczy Press-Forum, 2009.
- [3] H. Żakowska, *Źródło*, **28**, 29, 2012.
- [4] Strona internetowa: <http://www.kigpr.pl/pl/263/0/rynek-wod-butelkowanych-wpolsce-i-w-ue-w-latach-28-213.html>
- [5] C. Bach, X. Dauchy, M.C. Chagnon, S. Etienne, *Water Res.*, **46**, 571, 2012.
- [6] M. Wegelin, S. Canonica, A.C. Alder, D. Marazuela, M.J.-F. Suter, Th.D. Bucheli, O.P. Haefliger, R. Zenobi, K.G. McGuigan, M.T. Kelly, P. Ibrahim, M. Larroque, *J. Water Suppl. Res. Technol.*, **50.3**, 125, 2001.
- [7] P. Schmid, M. Kohler, R. Meierhofer, S. Luzi, M. Wegelin, *Water Res.*, **42**, 5054, 2008.
- [8] L. Petracchia, G. Liberati, S.G. Masciullo, M. Grassi, A. Fraioli, *Clin. Nutr.*, **25**, 377, 2006.
- [9] I.D. de Beaufort, *J. Public Health*, **15**, 407, 2007.
- [10] V. Naddeo, T. Zarra, V. Belgiorno, *J. Food Comp. Anal.*, **21**, 505, 2008.
- [11] B. Burlingame, *J. Food Compos. Anal.*, **16**, 533, 2003.
- [12] Strona internetowa: <http://www.statista.com/statistics/183388/per-capita-consumption-of-bottled-water-worldwide-in-2014/>
- [13] Strona internetowa: <http://www.bottledwater.org/economics/industry-statistics>
- [14] M.F. Doria, *J. Water Health*, **04.2**, 271, 2006.
- [15] C. Ferrier, *J. Human Environ.* **30**, 118, 2001.
- [16] S. Puget, N. Beno, C. Chabanet, E. Guichard, T. Thomas-Danguin, *Water Res.*, **44**, 956, 2010.
- [17] Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 roku o bezpieczeństwie żywności i żywienia, Dz. U. 2006 nr 171 poz. 1225.
- [18] Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 roku o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia oraz niektórych innych ustaw, Dz. U. 2010 nr 21 poz.105.
- [19] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2009/54/WE z dnia 18 czerwca 2009 roku w sprawie wydobywania i wprowadzania do obrotu naturalnych wód mineralnych.
- [20] *Hydrogeologia regionalna Polski. Wody mineralne, lecznicze, termalne oraz kopalniane* (praca zbiorowa pod redakcją B. Paczyński, A. Sadurski), Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2007.
- [21] Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 roku o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków, Dz. U. 2001 nr 72 poz. 747.
- [22] Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 roku Prawo geologiczne i górnicze, Dz. U. 2011 nr 163 poz. 981.
- [23] W. Ciężkowski, B. Kielczowa, T. Latour, E. Liber, T.A. Przylibski, D. Sziwa, S. Żak, *Dopuszczalne wahania eksploatacyjnych i fizyczno-chemicznych parametrów wód leczniczych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2007.
- [24] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 roku 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. 2005 nr 167 poz. 1399.
- [25] A. Macioszczyk, D. Dobrzyński, *Hydrogeochemia*, Wydawnictwo naukowe PWN, 2007.

- [26] A. N. Voronov, *Environ. Geol.*, **30**, 477, 2000.
- [27] A. Freu, *Environ. Geol.*, **46**, 670, 2004.
- [28] M. van der Aa, *Environ. Geol.*, **44**, 554, 2003.
- [29] Dyrektywa Komisji nr 2003/40/WE z dnia 16 maja 2003 r. ustanawiająca wykaz, stężenia graniczne i wymogi w zakresie etykietowania dla składników naturalnych wód mineralnych oraz warunki zastosowania powietrza wzbogaconego w ozon do oczyszczania naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych.
- [30] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 roku w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych, Dz.U. 2011 nr 85 poz. 466.
- [31] S. Platikanov, V. Garcia, I. Fonseca, E. Rulla'n, R. Devesa, R. Tauler, *Water Res.*, **47**, 693, 2013.
- [32] G.A. Burlingame, A.M. Dietrich, A.J. Whelton, *J. Am. Water Works Assoc.*, **99(5)**, 100, 2007.
- [33] D. Senior, N. Dege, *Technology of bottled water*. Blackwell Publishing, Oksford UK, 2005.
- [34] H. Leclerc, A. Moreau, *Microbiol. Rev.*, **26**, 207, 2002.
- [35] F.A. Rosenberg, *Clin. Microbiol. New.*, **92**, 41, 2003.
- [36] L. Varga, *Food Control*, **22**, 591, 2011.
- [37] J. Bartram, J. Cotruvo, M. Exner, C. Fricker, A. Glasmacher, *Heterotrophic Plate Counts and Drinking-water Safety: The Significance of HPCs for Water Quality and Human Health*. IWA Publishing, Londyn, 2003
- [38] R.A.E. Barrell, P.R. Hunter, G. Nicols, *Commun. Dis. Public Health*, **3**, 8, 2000.
- [39] C. Güler, *J. Food Comp. Anal.*, **20**, 262, 2007.
- [40] R. Cidu, F. Frau, P. Tore, *J. Food Comp. Anal.*, **24**, 184, 2011.
- [41] World Health Organization, *Guidelines for drinking - water quality 4th edition*, Geneva, 2011.
- [42] Strona internetowa: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>.
- [43] International Bottled Water Association. *Model bottled water regulation*, 2009.
- [44] Strona internetowa: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?FR=165.110&st=drinking%20water>
- [45] M. Diduch, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Chemical quality of bottled waters: A review, *J. Food Sci.*, **76**, 178, 2011.
- [46] A. Azoulay, P. Garzon, M.J. Eisenberg, *J. Gen. Inter. Med.*, **16**, 168, 2001.
- [47] A. Ikem, S. Oduyungbo, N.O. Egiebor, K. Nyavor, *Sci. Total Environ.* **285**, 165, 2002.
- [48] S. Morr, E. Cuartas, B. Alwattar, J.M. Lane, *HSSJ*, **2**, 130, 2006.
- [49] Y-S. Bong, J-S. Ryu, K-S Lee, *Anal. Chim. Acta*, **631**, 189–195, 2009.
- [50] M.A. Saleh, E. Ewane, J. Jones, B. Wilson, *J. Food Compos. Anal.*, **14**, 127, 2001.
- [51] L. Font-Ribera, M. Kogevinas, M.J. Nieuwenhuijsen, J.O. Grimalt, C.M. Villanueva C.M. *Environ. Res.* **110**, 571, 2010.
- [52] J. Nawrocki, A. Dąbrowska, A. Borcz, *Water. Res.* **36**, 4893, 2002.
- [53] Kruawal, F. Sacher, A. Werner, J. Mqller, T.P. Knepper, *Sci. Total. Environ.* **340**, 57, 2005.
- [54] I. Ericson, M. Nadal, B. van Bavel, G. Lindström, J.L. Domingo, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **15**, 614, 2008
- [55] M. Kohler, M. Wolfensberger, Migration of organic components from polyethylene terephthalate (PET) bottles to water. Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, EMPA, Dubendorf, 2003.

- [56] H.F. Al-Mudhaf, F.A. Alsharifi, A-S.I. Abu-Shady, *Sci. Total Environ.*, **407**, 1658 2009.
- [57] R.O. Salinas, B.S. Bermudez, R.G. Tolentino, G.D. Gonzalez, S.V. yLeo'n, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **85**, 372, 2010.
- [58] K. Yekdeli Kermanshahi, R. Tataraki, H. Karimi, M. Nikorazm, S. Abbasi S, *Food Chem.* **120**, 1218, 2010.
- [59] N. Casajuana, N. Lacorte, *Chromatogr.*, **57**, 649, 2003.
- [60] R.S. Garcia, A.S. Silva, I. Cooper, R. Franz, P.P. Losada P.P., *Trends Food Sci. Techno.* **17**, 354, 2006.
- [61] A.S. Silva, R.S. Garcia, I. Cooper, R. Franz, P.P. Losada P.P., *Trends Food Sci. Techno.* **17**, 535, 2006.
- [62] C. Reimann, D. Banks, *Sci. Total Environ.*, **332**, 13, 2004.
- [63] H.F. Al-Mudhaf, M.N. Al-Hayan, M.I. Selim, A-S.I. Abu-Shady, *Clean Soil Air Water*, **39(12)**, 1068, 2011.
- [64] H.F. Al-Mudhaf, A-S.I. Abu-Shady, *Clean Soil Air Water*, **40(9)**, 986, 2012.
- [65] M. Diduch, Ź. Polkowska, J. Namieśnik, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, **23**, 111, 2013.
- [66] K. Longnecker, E.B. Kujwinski E.B. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 2752, 2010.
- [67] A. Salemi, S. Lacorte Bruguera, H. Bagheri, D. Barceló, *J. Chrom. A.*, **1136(2)**, 170, 2006.
- [68] R. Srinivasan, G.E. Serial, *J. Environ. Sci.*, **23**, 1, 2011.
- [69] L. Ritter, K. Solomon, P. Sibley, K. Hall, P. Keen, G. Mattu, B. Linton, *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, **65**, 1, 2002.
- [70] Ź. Polkowska, M. Diduch, J. Namieśnik, *Ecol. Chem. Eng. S*, **17**, 393, 2010.
- [71] I.H. Suffet, D. Khiari, A. Bruchet, *Wat. Sci. Tech.*, **40**,1, 2001.
- [72] C. Wilson, C. Tisdell, *Ecol. Econ.*, **39**, 449, 2001.
- [73] K. Greulich, L. Alder, *Anal. Bioanal. Chem.*, **391**, 183, 2008.
- [74] WHO World Health Organization. Pesticides in drinking water. WHO Seminar Pack for drinking-water quality, in revision, 2009
- [75] Technology of bottled water (red. D. Senior, N. J. Dege), Blackwell Publishing, Oksford UK, 2005.
- [76] W. Wang ,B. Ye, L. Yang, Y. Li, Y. Wang Y. *Environ. Inter.*, **33**, 219, 2007.
- [77] Y. Liu, S. Mou S. *Chemosphere.*, **55**, 1253, 2004.
- [78] K. Tyrovola, E. Diamadopoulou, *Distillation*, **176**, 201, 2005.
- [79] I.H. Aljundi, *Distillation.*, **277**, 24, 2011.
- [80] Y.S. Song, F. Al-Taherz, G. Sadle G, *Food Add. Cont.*, **10**, 985, 2003.
- [81] W. Huang, G. Fang, C. Wang, *Sci. Total Environ.*, **345**, 261, 2005.
- [82] G. Diaz, R. Ortiz, B. Schettino, S. Vega, R. Gutierrez, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **82**, 701, 2009.
- [83] Y Liu, S. Mou, *Microchem. J.*, **75**, 79, 2003.
- [84] S.V. Leivadara, A.D. Nikolaou, T.D. Lekkas, *Food Chem.*, **108**, 277, 2008.
- [85] A. Ikem, *J. Food Comp. Anal.*, **23**, 70, 2010.
- [86] Strona internetowa: from: <http://www.glaswater.com>
- [87] W. Shotyky, M. Krachler, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3508, 2007.
- [88] C. Reimann, M. Birke, P. Filzmoser, *Appl. Geochem.*, **25**, 1030, 2010.
- [89] Rozporządzenie (WE) nr.1935/20 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 roku w sprawie materiałów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 338/4, 13.11.2004.
- [90] J. Muncke, *Sci. Total Environ.*, **407(16)**: 4549, 2009

- [91] S.I Yang, V.C. Yaniger, D.J. Jordan, G.D. Klein, *Environ. Health Persp.*, **119(7)**, 989, 2011.
- [92] M. Plotan, C. Frizzell, V. Robinson, C.T. Elliott, L. Connolly, *Food Chem.*, **136**, 1590, 2013:
- [93] B. Pinto, D Reali, *Int. J. Hygiene. Environ. Health*, **212(2)**, 228, 2009.
- [94] M. Wagner, J. Oehlmann, *J. Steroid. Biochem. Mol. Biol.*, **127(1-2)**, 128, 2011.
- [95] M. Wagner, J. Oehlmann, *Environ. Sci. Poll. Res.*, **16(3)**: 278, 2009.
- [96] A. Dąbrowska, A. Borcz, J. Nawrocki, *Food Add. Contam.*, **20/12**, 1170, 2003.
- [97] C. Bach, X. Dauchy, I. Severin, J.F. Munoz, S. Etienne, M.C. Chagnon, *Food Chem.* **139**, 672, 2013.
- [98] K. Grob, M. Biederman, M. Scherbaum, M. Roch, K. Riger, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **46/7**, 529, 2006.
- [99] W. Romão, M.F. Franco, Y.E. Corilo, M.N Eberlin, M.A.S. Spinacé, M.A. De Paoli, *Poly. Degra. Stabili.*, **94**, 1849, 2009,
- [100] G. Guerrica-Echevarría, J.I. Eguiazábal, *Polymer Eng. Sci.*, **49(5)**, 1013, 2009.
- [101] L. Sax, *Environ. Health Persp.*, **118(40)**, 445, 2010.
- [102] R. Franz, F. Welle, Investigation of non-intentionally added substances (NIAS) in PET bottles and closures. Poster Presentation at the 4th International Symposium on Food Packaging, 19-21 November, Prague, Czech Republic, 2008.
- [103] Rozporządzenie Komisji (WE) nr. 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 roku w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 12/1, 15.1.2011.
- [104] F.E. Diamanti-Kandarakis, J.P. Bourguignon, L.C. Giudice, R. Hauser, G.S. Prins, A.M. Soto, R.T. Zoeller, A.C. Gore, *Endocr. Rev.*, **30(4)**, 293, 2009.
- [105] E. Silva, N. Rajapakse, A. Kortenkamp, *Environ. Sci. Technol.*, **36 (8)**, 1751, 2002.
- [106] S. Christiansen, M. Scholze, M. Dalgaard, A.M. Vinggaard, M. Axelstad, A. Kortenkamp, U. Hass, *Environ. Health Perspect.*, **117(12)**, 1839, 2009.
- [107] E.D. Morrison, M.W. Malvey, R.D. Johnson, J.L. Anacker, K.A. Brown, *Polym Test.*, **27**, 660, 2008.
- [108] E. Ceretti, C. Zani, I. Zerbibi, L. Guzzella, M. Scaglia, V. Berna, F. Donato, S. Monarca, D. Feretti, *Water Res.*, **44**, 1462, 2010.
- [109] European Food Safety Authority, *EFSA J.*, **9(7)**, 2379, 2011.
- [110] ILSI International Life Sciences Institute. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications: Report, ILSI Publishing, Bruksela, 2009.
- [111] M. Dziecioł, J. Trzeszczyński, *J. App. Polym. Sci.*, **77(9)**, 1894, 2000.
- [112] B.J. Holland, J.N. Hay, *Polymer*, **43 (6)**, 1797, 2002.
- [113] B.J. Holland, J.N. Hay, *Polymer*, **43 (6)**, 1835, 2002.
- [114] H. Ruz Hansen, S.A. Pergantis, *J Anal Spectrom.* **21**, 731, 2006.
- [115] W. Shotyk, M. Krachler, B. Chen, *J. Environ. Monit.*, **8**, 288, 2006.
- [116] W. Shotyk, M. Krachler, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1560, 2007.
- [117] C. Guler, M. Alpaslan, *J. Food Compos. Anal.*, **22(7-8)**, 728, 2009.
- [118] S. Keresztes, E. Tatar, V.G. Miaucz, I. Viagr, C. Majdik, G. Zaray, *Sci. Total Environ.* **407**, 4731, 2009.
- [119] S.S. Andra, K.C. Makris, J.P. Shine, C. Lu, *Environ. Inter.*, **38**, 45, 2012.
- [120] P. Westerhoff, P. Prapaipong, P. Shock, A. Hillaireau, *Water Res.*, **42**, 551, 2008.
- [121] J. Suzuki, Y. Katsuki, H. Ogawa, K. Suzuki, H. Matsumoto, K. Yasuda, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **41(6)**, 387, 2000.
- [122] B. Duh, *Polymer.*, **43**, 3147, 2002.
- [123] M. Ahmad, A.S. Bajahlan, *Environ Monit Assess.*, **159**, 1, 2009.

- [124] Y. Takahashi, K. Sakuma, T. Itai, G. Zheng, S. Mitsunobu, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 9045, 2008.
- [125] M. Mutsuga, Y. Kawamura, Y. Suita-Konishi, Y. Hara-Kudo, K. Takatori, K. Tanamoto *Food Add. Cont.*, **23**, 212, 2006.
- [126] X. Li, G-G. Ying, H-C. Su, X-B Yang, L. Wang, *Environ. Intern.*, **36**, 557, 2010.
- [127] D. Amiridou, V. Dimitra, *J. Hazard Mater.*, **185**, 281, 2010.
- [128] G. Signorile, A. Neve, F. Lugoli, M.C Piccinni, R. di Marino, *J. Prev. Med. Hyg.*, **48**, 2007.
- [129] G. Prokupkova, K. Holadova, J. Poustka, J. Hajslova, *Anal. Chim. Acta.*, **457**, 211, 2002.
- [130] S-Y Wu, Q. Xu, T-S. Chen, M. Wang, X-Y Yin, N-P Zhang, Y-Y Shen, Z-Y. Wen, Z.Z. Gu, *Chin. J. Anal. Chem.*, **38**, 503, 2010.
- [131] J.E. Loyo-Rosales, G.C. Rosales-Riviera, A.M. Lynch, C.P. Rice, A. Torrens, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 2016, 2004.
- [132] N.B. Tombesi, H. Freije, *J. Chromatogr. A*, **963**, 179, 2002.
- [133] R. Michalski, *Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania*, WN-T, Warszawa, 2005.
- [134] C. Eith, M. Kolb, A. Seubert, *Praktyczna chromatografia jonowa*, Metrohm, Herisau, Szwajcaria, 2005.
- [135] P. Schoenmakers, P.J. Marriot, J. Beens, *LC-GC Europe*, **16**, 335, 2004
- [136] T. Górecki, J. Harynuk, O. Panić, *Kompletna dwuwymiarowa chromatografia gazowa (GC × GC). W: Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiska. (Praca zbiorowa pod redakcją J. Namieśnik, W. Chrzanowski, P. Szpinek). CEEAM, Gdańsk, 2003.*
- [137] R.A. Shellie, É. Tyrrell, C.A. Pohl, P.R. Haddad, *J. Sep. Sci.* **31**, 3287, 2008.
- [138] K. Vermeiren, *J. Chromatogr. A.*, **1085**, 60, 2005.
- [139] K. Vermeiren, *J. Chromatogr. A.*, **1085**, 66, 2005.
- [140] H.P. Wagner, B.V. Pepich, C. Pohl, D. Later, K. Srinivasan, R. Lin, B. DeBora, D.J Munch, *J. Chromatogr. A.*, **1155**, 15, 2007.
- [141] H.P. Wagner, B.V. Pepich, C. Pohl, D. Later, K. Srinivasan, R. Lin, B. DeBora, D. Thomas, A. Woodruff, D.J Munch, *J. Chromatogr. A.*, **1118**, 15, 2006.
- [142] C. Johns, R.A. Shellie, Ch.A. Pohl, P.R. Haddad, *J. Chromatogr. A.*, **1216**, 6931, 2009.
- [143] D. Verrey, M-V. Louyer, O. Thomas, E. Baurès, *Microchem. J.* **110**, 608, 2013.
- [144] Q. Hui-Min, G. Jin-JU, H. Chao, R. Hong-Qiang, *Chin. J. Anal. Chem.* **41(12)**, 1910, 2013.
- [145] H.B. Teh, S.F.Y. Li, *J. Chromatogr. A*, **1383**, 112, 2015.
- [146] *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych (praca zbiorowa pod redakcją P. Konieczki i J. Namieśnika). Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2007.*

DOROBEK NAUKOWY

Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej i czasopismach recenzowanych.

- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik. The role of heterotrophic plate count bacteria in bottled water quality assessment, *Food Control*, po recenzji, 2015;
- **M. Diduch**, V. Simeonov, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Multivariate statistical assessment of the quality of Polish bottled waters, *J. Water. Resource. Prot.*, przyjęte do druku, 2015;
- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Factors affecting the quality of bottled waters, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, **23**, 111, 2013;
- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Chemical quality of bottled waters: A review, *J. Food Sci.*, **76**, 178, 2011;
- Ż. Polkowska, **M. Diduch**, J. Namieśnik, Determination of fluoride ions in drinking water samples collected from the area of the town of Malbork, *Ecol. Chem. Eng. S*, **17**, 393, 2010;
- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Badania jakości wód butelkowanych; wyzwania i problemy, *Analityka: Nauka i Praktyka*, **4**, 42, 2010;

Udział w konferencjach

- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Jakość wód butelkowanych dostępnych na rynku polskim, Materiały VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej: Analityka dla społeczeństwa XXI wieku, Kraków, 4–9 lipca 2010.
- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Oznaczanie jonów fluorkowych w próbkach wody pitnej z terenu miasta Malborka, Materiały VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej: Analityka dla społeczeństwa XXI wieku, Kraków, 4–9 lipca 2010.
- **M. Diduch**, Quality of bottled water, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: Advances in Chemical and Mechanical Engineering. Vol. 1/2, Gdansk, Poland, 5–7 May, 2011.
- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, Fluoride content in tap water samples from Malbork city, Poland, Urban Environmental Pollution: Creating Healthy, Liveable Cities, Amsterdam, Netherlands, 17–20 June 2012.

- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, Wykorzystanie dwuwymiarowej chromatografii jonowej do oznaczania anionów w próbkach butelkowanych wód leczniczych, Chromatografia Jonowa 2014, Zabrze, 9–10 kwietnia 2014.
- **M. Diduch**, Ż. Polkowska, Dwuwymiarowa chromatografia jonowa w analizie wód o specjalnych właściwościach, Monitoring i analiza wody. Chromatograficzne metody oznaczania substancji o charakterze jonowym, Toruń, 15–17 marca 2015.

Wyróżnienia i stypendia

- Stypendium w ramach projektu Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej w ramach programu “MISTRZ” – 2010.
- Stypendium w ramach I i II edycji konkursu o stypendia doktoranckie z dotacji pro jakościowej za rok akademicki 2011/2012 i 2012/2013.
- Stypendium z projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” (Projekt: POKL.04.01.01-00-368/09) w roku 2012/2013.
- Stypendium w ramach projektu systemowego „InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, VI edycja”, 2014. Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII, Działanie 8.2, Poddziałanie 8.2.2: „Regionalne Strategie Innowacji”).

Staże

- Staż przemysłowy w rozlewni „Lonza-Nata” w ramach projektu „Centrum Studiów Zaawansowanych - rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w obszarach kluczowych w kontekście celów Strategii Europa 2020” (zwanego w skrócie: „Projektem Advanced PhD”), realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Priorytet IV: Szkolnictwo wyższe i nauka; Działanie 4.3 Wzmocnienie potencjału dydaktycznego uczelni w obszarach kluczowych w kontekście celów strategii Europa 2020.

ZALĄCZNIK

Tabela X. Lista próbek wód butelkowanych, z uwzględnieniem ich nazw handlowych, rodzajów oraz nazw ujęć i ich lokalizacji.

Nr	Nazwa handlowa	Rodzaj	Nazwa ujęcia	Lokalizacja ujęcia
1	Acqua Panna	wź	Acqua Panna	Toskania, Włochy
2	Aleksandria	wź	Aleksandria	Aleksandria
3	Aqua	wź	Beva II	Kalisko
4	Arctic Plus	nwm	Arctic Plus	Grodzisk Wlkp.
5	Augustowianka	nwm	MII	Augustów
6	Baby Zdrój	wź	Baby	Ruda Huta
7	Białowieski Zdrój	wź	Białowieski Zdrój	Bielsk Podlaski
8	Bieszczady Zdrój	wź	P2	Nowy Sącz
9	Borjomi	wl	41	Borzomi, Gruzja
10	Buskowsianka Zdrój	nwm	Nowy Nurek	Busko-Zdrój
11	Bystra	nwm	nr.1	Długie
12	Chodelanka	wź	S-4	Pobruk
13	Ciechocinka	nwm	19b	Ciechocinek
14	Cisowianka	nwm	Cisowianka	Drzewce
15	Cristal	nwm	S-2	Damnica
16	Dobrovit Sudety	nwm	Sudety	Gorzanów
17	Dobrovit Czantoria	wź	Czantoria	Gorzanów
18	Dobrowianka	nwm	S-3	Rzeniszów
19	Evian	nwm	Cachat - Evian	Evian, Francja
20	Evita	nwm	Evita	Biskupiec
21	Franciszek	wl	W-14 Franciszek	Wysowa Zdrój
22	Galicjanka	nwm	P-1	Powroźnik
23	Gorczańska Krynica	wź	Gorczańska Krynica	Gorczańska Krynica
24	Górska Natura	wź	Natura	Teplice
25	Grodziska	nwm	Grodziska Mineral	Grodzisk Wlkp.
26	Henryk	wl	W-11 Henryk	Wysowa Zdrój
27	Horynianka	wź	S1, S1A	Horyniec Zdrój
28	Inowrocławianka	nwm	Nr2	Inowrocław
29	Jan	wl	Jan	Krynica Zdrój
30	Java	nwm	Java	Brzozowo
31	Jaworowy Zdrój	wź	Studnia Św. Jadwigi	Jawor
32	Jermuk	wm	30/62	Jermuk, Armenia
33	Józef	wl	Józef 1	Wysowa Zdrój
34	Jurajska	nwm	Jurajska	Postęp
35	Kazimierska	nwm	Kazimierska otwór 3	Cholewianka
36	Kinga Pienieńska	nwm	Św. Kinga, Kinga I, II i III	Krościenko
37	Kropla Beskidu	nwm	Kropla Beskidu	Tylicz
38	Kropla Zubrzyka	nwm	Z-2, Z-3	Zubrzyk
39	Królewska	nwm	Królewska	Cholewianka
40	Krynicańska	nwm	Zdrój Główny, Jan 13-A, K-7, K-9	Krynica Zdrój
41	Krynka	wź	Krynka	Krynki
42	Krystynka	nwm	19a	Ciechocinek
43	Kryształ Żywiecki	wź	Borze nr.2	Ślemień

44	Kuracjusz Beskidzki	wź	Sb3	Sucha Beskidzka
45	Magnesia	nwm	Magnesia	Mnichov, Czechy
46	Małopolanka Zdrój	nwm	Małopolanka Zdrój	Wiktorowice
47	Mama i ja	wź	S-4	Damnica
48	Mineral Zdrój	nwm	Sudety	Gorzanów
49	Mussszyna	nwm	Z-2	Zubrzyk
50	Muszyna	nwm	Józef	Muszyna
51	Muszynianka	nwm	A-1, M-2, 4, 7, P-1A, P-2, P-4, WK-1	Andrzejówka, Milk, Muszyna
52	Muszynianka Plus	nwm	A-1, K-1, M-2, M-3, M-4, M-5, O-1	Andrzejówka, Milk
53	Muszyńskie Zdroje	nwm	Milusia	Muszyna
54	Nałęczowianka	Nwm	Ujęcie Nałęczowianka	Nałęczów
55	Nałęczów Zdrój	nwm	Nałęczów Zdrój	Drzewce
56	Narzan	nwm	107D	Kisłowodzk, Rosja
57	Nata aqua	nwm	Otwór nr. 4	Borkowo
58	Nestle Aquarel	wź	Dąb	Nałęczów
59	Oaza	wź	Elia	Morzyszczyn
60	Ostromecko	nwm	Źródło Marii	Ostromecko
61	Perła Krynicy	nwm	K4	Szczawiczne
62	Perrier	nwm	Perrier	Vergèze, Francja
63	Piwniczanka	nwm	P1,2, 5, 6, 8, 9, 11 i 14	Piwniczna Zdrój
64	Polanicka	nwm	Polanica	Polanica Zdrój
65	Polaris Plus	nwm	Polaris plus	Czyżów
66	Primavera	wź	Primavera	Aleksandria
67	Rabka Zdrój	nwm	EC-1	Szczawa
68	S.Pellegrino	nwm	San Pellegrino	Bergamo
69	Selenka	nwm	nr.IV	Wieniec Zdrój
70	Skarb Życia	nwm	K-8	Szczawiczne
71	Słotwinka	wl	Słotwinka	Krynica Zdrój
72	Słowianka	nwm	S-3	Damnica
73	Staropolanka	nwm	Staropolanka	Polanica Zdrój
74	Staropolanka 2000	nwm	Staropolanka 2000	Polanica Zdrój
75	Staropolska	nwm	Ujęcie nr.1	Iłża
76	Szczawa Minerale	nwm	W-4	Szczawa
77	Veroni Mineral	nwm	Ujęcie Veroni	Radom
78	Voda naturalna	nwm	Voda naturalna	Poprad, Czechy
79	Wielka Pieniawa	nwm	Wielka Pieniawa	Polanica Zdrój
80	Wysowianka	nwm	Odwiert W-24	Wysowa Zdrój
81	Wysowianka Zdrój	nwm	R1	Wysowa Zdrój
82	Zakopiańska	wź	Zakopiańska	Szczawa
83	Zuber	wl	Zuber I-IV	Krynica Zdrój
84	Żywiec Zdrój	wź	Plisko	Jeleśnik
85	Żywioł	wź	S-2	Rzeniszów

Tabela Y. Lista próbek z uwzględnieniem wybranych cech opakowania

Nr	Niegazowana		Gazowana					
			Niskonasycona		Średnionasycona		Wysokonasycona	
	PET	Szkło	PET	Szkło	PET	Szkło	PET	Szkło
1	-	0,25; 0,75	-	-	-	-	-	-
2	0,5; 1,5; 5,0	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
3	0,5; 1,5; 5,0	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
4	0,5; 1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
5	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-
6	0,25; 0,5; 1,5; 3,0	-	-	-	-	-	-	-
7	0,75; 1,5	-	-	-	0,75; 1,5	-	-	-
8	1,5; 5	-	-	-	-	-	-	-
9	1,5; 5	-	-	-	-	-	-	-
10	0,5; 1,5	0,33; 0,33	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	0,33; 0,33	-	-
11	1,5; 5,0	0,33	-	-	1,5; 5,0	0,33	-	-
12	-	-	-	-	-	0,33	-	-
13	0,5	-	-	-	0,5	0,33	-	-
14	0,5; 0,7; 1,5	0,33; 0,7	-	-	0,5; 0,7; 1,5	-	-	-
15	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-
16	0,5	-	-	-	0,5	-	-	-
17	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
18	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-	-	-
19	0,25; 0,33; 0,5; 0,7; 1,5	-	-	-	-	-	-	-
20	1,5	-	1,5	-	1,5	-	-	-
21	-	-	0,5	0,33	-	-	-	-
22	-	-	0,5; 1,5	0,33	1,5	0,33	-	-
23	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
24	0,5; 1,5	0,33	-	-	0,5; 1,5	0,33	-	-
25	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
26	-	-	0,5; 1,5	0,33	-	-	-	-
27	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-	-	-
28	0,5; 1,5	0,33	-	-	0,5; 1,5	0,33	-	-
29	-	-	0,5; 1,5	0,33	-	-	-	-
30	0,5; 1,5	0,5; 1,0	-	-	-	-	-	-
31	0,5; 1,5; 5,0	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
32	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
33	-	-	0,5	0,33	-	-	-	-
34	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-
35	0,66; 1,25	-	-	-	0,66; 1,25	-	-	-
36	0,5; 1,5	0,33; 0,33; 0,7; 0,7	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	0,33; 0,33; 0,7; 0,7	-	-
37	0,5; 1,5	0,33	-	-	0,5; 1,5	0,33	-	-
38	-	-	-	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-
39	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
40	-	-	0,5; 1,5	0,33	0,5; 1,5	0,33	-	-
41	0,5; 1,5; 6,0	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
42	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	0,33	-	-
43	0,5; 1,5; 5,0	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-
44	0,5; 1,5; 5,0	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-
45	0,5; 1,5	-	1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-
46	0,5; 1,5	0,33; 0,7	0,5; 1,5	0,33; 0,7	0,5; 1,5	0,33; 0,7	-	-
47	0,5; 1,5	-	-	-	-	-	-	-
48	0,5; 1,5	-	-	-	-	-	-	-
49	-	-	1,5	-	1,5	-	-	-
50	-	-	0,5; 1,5; 2,0	-	0,5; 1,5; 2,0	-	-	-

51	-	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-
52								
53	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
54	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
55	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
56	-	-	-	-	1,5	0,33; 1,0	-	-
57	0,5; 1,5; 5,0	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
58	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
59	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
60	0,5; 1,5	0,33; 0,7	-	-	0,5; 1,5	0,33; 0,33; 0,7	-	-
61	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
62	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
63	-	-	0,5; 1,5	0,33	0,5; 1,5	0,33	0,5; 1,5	0,33
64	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
65	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
66	0,5; 1,5; 2,0	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
67	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
68	-	-	-	-	-	0,33; 0,75	-	-
69	0,5; 1,5	-	-	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-
70	-	-	-	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-
71	-	-	-	-	0,5; 1,5	0,33	-	-
72	0,5; 1,5; 5,0	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-
73	0,5; 1,5	0,33; 0,33	-	-	0,5; 1,5	0,33; 0,33	-	-
74	-	-	0,5; 1,5	-	0,5; 1,5	-	-	-
75	1,5	-	1,5	-	1,5	-	-	-
76	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
77	1,5	-	-	-	1,5	-	-	-
78	-	0,35; 1,0	-	-	-	0,35; 1,0	-	-
79	-	-	-	-	1,5	0,33	-	-
80	-	-	0,5; 1,5	0,33	0,5; 1,5	0,33	-	-
81	0,5; 1,5	0,33	-	-	0,5; 1,5	0,33	-	-
82	0,5; 1,5; 5,0	-	-	-	-	-	-	-
83	-	-	-	-	0,5	0,33	-	-
84	0,33; 0,5; 1,5; 5,0	-	-	-	-	-	-	-
85	-	-	-	-	0,5; 1,5	-	-	-