

Usporedba kvalitete hrvatskih i portugalskih pakiranih voda

Dorić, Leonarda

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, FACULTY OF FOOD TECHNOLOGY / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:109:687778>

Rights / Prava: [Attribution-ShareAlike 4.0 International](#) / [Imenovanje-Dijeli pod istim uvjetima 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**

REPOZITORIJ

PTF

PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology Osijek](#)



**SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
PREHRAMBENO-TEHNOLOŠKI FAKULTET OSIJEK**

Leonarda Dorić

**USPOREDBA KVALITETE HRVATSKIH I PORTUGALSKIH
PAKIRANIH VODA**

DIPLOMSKI RAD

Osijek, rujan, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju
Katedra za ekologiju i toksikologiju
Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Diplomski sveučilišni studij Prehrambeno inženjerstvo

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija
Nastavni predmet: Tehnologija vode i obrada otpadnih voda
Tema rada je prihvaćena na XI. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek u akademskoj godini 2010./2011. održanoj 14. rujna 2021.
Mentor: izv. prof. dr. sc. *Mirna Habuda-Stanić*
Pomoć pri izradi: doc. dr. sc. *Susana Paixao*

Usporedba kvalitete hrvatskih i portugalskih pakiranih voda

Leonarda Dorić, 0113141452

Sažetak: Voda je najrasprostranjenija tvar u prirodi i obuhvaća dvije trećine Zemljine površine. Glavna podjela vode se odnosi na oborinske, površinske i podzemne vode. Iz podzemnih voda se crpe i pakiraju vode koje se dijele na prirodnu izvorsku, prirodnu mineralnu te stolnu vodu. Nalaze se ispod zemljine površine gdje ispunjavaju šupljine. Pravilnikom o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) određeni su zahtjevi i kriteriji za primjenu definicija utvrđenih odredbama koji nalažu maksimalno dopuštene koncentracije određenih prisutnih tvari u prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama koje mogu predstavljati rizik za potrošača ukoliko se dopuštena količina prekorači. Kod prirodnih mineralnih i izvorskih voda sastav, temperatura i ostale karakteristike ne smiju mijenjati. Također nije dozvoljeno provoditi dezinfekciju niti im mijenjati kemijski sastav. Prirodna mineralna voda ima blagotvoran učinak na ljudsko zdravlje jer sadrži mineralne tvari i elemente u tragovima. Cilj ovoga rada je usporediti kemijske karakteristike portugalskih i hrvatskih pakiranih voda, prirodnih mineralnih i prirodnih izvorskih.

Ključne riječi: Hrvatska, Portugal, pakirana voda, prirodne mineralne vode, prirodne izvorske vode

Rad sadrži: 64 stranica
14 slika
16 tablica
0 priloga
34 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada i diplomskog ispita:

- | | |
|--|---------------|
| 1. izv. prof. dr. sc. <i>Dajana Gašo-Sokač</i> | predsjednik |
| 2. izv. prof. dr. sc. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> | član-mentor |
| 3. doc. dr. sc. <i>Valentina Bušić</i> | član |
| 4. prof. dr. sc. <i>Lidija Jakobek Barron</i> | zamjena člana |

Datum obrane: 29. rujna 2021.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Prehrambeno-tehnološkog fakulteta Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

BASIC DOCUMENTATION CARD

GRADUATE THESIS

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Faculty of Food Technology Osijek
Department of Applied Chemistry and Ecology
Subdepartment of Ecology and Toxicology
Franje Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Graduate program Food Engineering

Scientific area: Biotechnical sciences

Scientific field: Food technology

Course title: Water Technology and Waserwater Treatment

Thesis subject Was approved by the Faculty of Food Technology Osijek Council at its session no. XI held on September 14, 2021

Mentor: *Mirna Habuda-Stanić*, PhD, Associate prof.

Technical assistance: *Susana Paixao*, PhD, Assistant Prof.

Comparison of the quality of Croatian and Portuguese packaged waters

Leonarda Dorić, 0113141452

Summary: Water is the most abundant substance in nature and covers two thirds of the Earth's surface. The main division of water refers to precipitation, surface water and groundwater. Bottled water is pumped from groundwater, which is divided into natural spring, natural mineral and table water. Water is located below the earth's surface where they fill cavities. The Ordinance on natural mineral, natural spring and table waters (OG 85/2019) sets requirements and criteria for the application of the definition set out in the provisions requiring maximum permissible concentrations of certain substances present in natural spring and natural mineral waters that may cause a risk to consumers if the permitted amount is exceeded. In the case of natural spring waters, the composition, temperature and other characteristics must not change. It is also not allowed to disinfect or change their chemical composition. Natural mineral water has a beneficial effect on human health because it contains minerals and trace elements. The aim of this paper is to compare the chemical characteristics of Portuguese and Croatian packaged waters, natural mineral and natural spring waters.

Key words: Croatia, Portugal, packaged water, natural mineral waters, natural spring waters

Thesis contains: 64 pages
14 figures
16 tables
0 supplements
34 references

Original in: Croatian

Defense committee:

- | | |
|--|--------------|
| 1. <i>Dajana Gašo-Sokač</i> , PhD, Associate Prof. | chair person |
| 2. <i>Mirna Habuda-Stanić</i> , PhD, Associate Prof. | supervisor |
| 3. <i>Valentina Bušić</i> , PhD, Assistant Prof. | member |
| 4. <i>Lidija Jakobek Barron</i> , PhD, Full Prof. | stand-in |

Defense date: September 29, 2021

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of the Faculty of Food Technology Osijek, Franje Kuhača 20, Osijek.

Ovaj diplomski rad izrađen je u suradnji s Odjelom za zaštitu okoliša na portugalskom sveučilištu Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Coimbra u Coimbri, Portugal, tijekom lipnja, srpnja i kolovoza 2021. godine i u sklopu Erasmus programa razmjene studenta.

Zahvaljujem se djelatnicima Escola Superior de Tecnologia da Saúde de Coimbra u Coimbri na posvećenosti i uloženom trudu.

Posebno se zahvaljujem doc. dr. sc. Susani Paixao na pristupačnosti, ljubaznosti i strpljenju. Ponosna sam što sam imala priliku studirati na jednom od najstarijih sveučilišta u Europi.

Veliko hvala dugujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Mirni Habuda Stanić na iznimno velikoj pomoći, ohrabrenju, vremenu, trudu, raspoloživosti tijekom pisanja diplomskog rada te ideji o odlasku u Portugal.

Veliko hvala također i mojoj obitelji koja je od dana upisivanja fakulteta bila uz mene i ohrabivala me prije svakog parcijalnog ispita, ispita i usmenog ispita. Bez njihove podrške teže bih se nosila s problemima. Također veliko hvala svim mojim prijateljima na podršci i godinama provedenim u Osijeku.

Osim toga, hvala i kolegici Mlinac i kolegi Vidakušiću koji su se sa mnom uputili u nepoznato i pripomogli da vrijeme provedeno na drugom kraju Europe prođe kao nezaboravno iskustvo koje ćemo nositi cijeli svoj život u srcima.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	5
2.1. VODA.....	6
2.2. PRIRODNA IZVORSKA VODA	7
2.2.1. ISPITIVANJA PRIRODNE IZVORSKE VODE	7
2.3. PRIRODNA MINERALNA VODA.....	9
2.3.1. MAKSIMALNO DOPUŠTENE KONCENTRACIJE TVARI U PRIRODNOJ MINERALNOJ VODI	10
2.3.2. ZAHVAĆANJE PRIRODNE MINERALNE VODE NA IZVORU	11
2.3.3. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE PRIRODNE MINERALNE VODE	12
2.3.4. SLUŽBENA KONTROLA KVALITETE PRIRODNE MINERALNE VODE	13
2.3.5. GAZIRANA PRIRODNA MINERALNA VODA.....	14
2.4. POSTUPAK PRIZNAVANJA PRIRODNE MINERALNE I PRIRODNE IZVORSKE VODE.....	14
2.4.1. PRIZNATE PRIRODNE IZVORSKE I MINERALNE VODE PORTUGALA	16
2.5. DOPUŠTENI TEHNOLOŠKI POSTUPCI PRIRODNE MINERALNE I PRIRODNE IZVORSKE VODE	19
2.6. ONEČIŠĆENJE TIJEKOM KORIŠTENJA VODE IZ IZVORA	19
2.6.1. FIZIKALNI POKAZATELJI	20
2.6.2. KEMIJSKI POKAZATELJI.....	20
2.6.3. BIOLOŠKI POKAZATELJI	20
2.7. OZNAČAVANJE PRIRODNE MINERALNE I PRIRODNE IZVORSKE VODE	21
2.8. NEDOSTACI KORIŠTENJA PAKIRANIH VODA	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. ZADATAK.....	26
3.2. MATERIJAL I METODE	26
3.2.1. SPEKTROSKOPSKE METODE	27
3.2.2. KROMATOGRAFIJA.....	28
3.2.3. ODREĐIVANJE pH.....	29
4. REZULTATI.....	31
4.1. HRVATSKE PRIRODNE IZVORSKE I MINERALNE VODE	32
4.1.1. VODA JANA – PRIRODNA MINERALNA VODA.....	32
4.1.2. VODA KALA – PRIRODNA IZVORSKA VODA.....	33
4.1.3. VODA CETINA – PRIRODNA IZVORSKA VODA	33
4.1.4. VODA JAMNICA – PRIRODNA MINERALNA VODA	34
4.1.5. VODA STUDENA – PRIRODNA IZVORSKA VODA	35
4.2. PORTUGALSKE PRIRODNE IZVORSKE I MINERALNE VODE.....	36
4.2.1. AGUA DE LUSO – PRIRODNA MINERALNA VODA	36
4.2.2. CALDAS DE PENACOVA – PRIRODNA MINERALNA VODA.....	37
4.2.3. AGUA DO FASTIO – PRIRODNA MINERALNA VODA.....	38
4.2.4. AGUA VITALIS – PRIRODNA MINERALNA VODA	39

4.2.5.	AGUA SALUTIS – PRIRODNA MINERALNA VODA	40
5.	RASPRAVA.....	43
5.1.	PH VRIJEDNOST U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	44
5.2.	KONCENTRACIJE KALCIJA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	45
5.3.	KONCENTRACIJE MAGNEZIJA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	46
5.4.	KONCENTRACIJE NATRIJA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	48
5.5.	KONCENTRACIJE KALIJA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	49
5.6.	KONCENTRACIJE KLORIDA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	50
5.7.	KONCENTRACIJE SULFATA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	52
5.8.	KONCENTRACIJE BIKARBONATA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	53
5.9.	KONCENTRACIJE NITRATA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	54
5.10.	KONCENTRACIJE FLUORIDA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA	55
6.	ZAKLJUČCI	57
7.	LITERATURA	61

Popis oznaka, kratica i simbola

Ca^{2+}	Kalcijev kation
Cl^-	Kloridni anion
CO_2	Ugljikov dioksid
Fe^{2+}	Željezov(2+) ion, željezov (II) kation
Fe^{3+}	Željezov(3+) ion, željezov (III) kation
HCO_3^-	Bikarbonat
HDPE	Polietilen visoke gustoće
H^+	Vodikov kation
K^+	Kalijev kation
Mg^{2+}	Magnezijev kation
Na^+	Natrijev kation
NO_3^-	Nitrat
O_2	Kisik
OH^-	Hidroksid
PET	Polietilen tereftalat
PC	Polikarbonat
SiO_2	Silicijev dioksid
SO_4^{2-}	Sulfati

1. UVOD

Jedna od najjednostavnijih promjena u zdravom načinu života je konzumacija vode umjesto pića zaslađenih šećerom. U današnjem društvu koje živi užurbanim načinom života, pakirana voda je čini vodu za piće lako dostupnom i izbor koji pomaže eliminirati i balansirati kalorije, šećer, umjetne arome i boje kao i druge sastojke. Najpopularniji izvor vode za piće je voda pakirana u boce jer se lako može transportirati u mnogim prikladnim paketima. Do njih je lako doći u supermarketima i trgovinama. Strogi propisi o odobravanju pakirane vode i kvalitete vode iz slavine po nižoj cijeni važne su varijable koje koče rast industrije. Također, stroga pravila vezana za upotrebu plastičnih boca bi mogla također usporavati rast tržišta tijekom predviđenog razdoblja. S druge strane, u današnje vrijeme industrija pakirane vode je u neprestanom rastu jer je općenito stav potrošača da pakirana voda predstavlja manji rizik od bolesti koje se mogu pojaviti uslijed unosa pojedinim štetnih tvari koje se mogu naći u vodi iz slavine te zbog pogodnosti i praktičnosti koje pruža voda u boci. Također, rast tržišta dodatno se može stimulirati uvođenjem ekološki prihvatljive ambalaže te reguliranim koncentracijama pojedinih sastojaka (Facts i Factors, 2021).

Industrija pakirane vode podržava okoliš i prirodne resurse ulažući u tehnologiju i u politiku poboljšavanja kvalitete i očuvanje same vode. Tvrtke podupiru sveobuhvatne prakse upravljanja podzemnim vodama koje se temelje na znanosti i osiguravaju buduće potrebe ovog važnog resursa. Industrija je bila ključna u poticanju država na razvijanje opsežne, znanstveno utemeljene politike i zakona o upravljanju podzemnom vodom i njezinom održivosti. Industrija pakirane vode koristi minimalne količine podzemnih voda za proizvodnju ovog važnog potrošačkog proizvoda, i to s velikom učinkovitošću. U slučaju sušnih razdoblja ili drugih izazova u opskrbi vodom, punionice mogu prilagoditi povlačenje voda kako bi ublažili negativne učinke na vodne resurse. No, industrija je samo mali dio slagalice što znači da i drugi korisnici vode moraju također usvojiti iste zaštitne mjere kako bi osigurali odgovarajuće čimbenike. Plastične boce za piće se svrstavaju među proizvode koji se najviše recikliraju, a poduzeće radi na smanjenju utjecaja plastike na okoliš tako što proizvode lakšu plastiku za spremnike vode i na povećanju učinkovitosti goriva u prijevozu proizvoda na tržište (IBWA, n.d.a.). Iako sama voda u bocama postoji stoljećima, posljednjih stotinjak godina stvaralo se ono što danas vidimo kao izvor zdrave i prikladne hidratacije. Predviđa se porast svijesti potrošača, osobito među mladom populacijom, prema zdravstvenim prednostima konzumacije flaširane vode i da će potaknuti rast tržišta kroz određeno razdoblje. Prateći ovaj

trend, u sve veću uporabu pakirane vode se uključuju i restorani pružajući gostima flaširanu vodu (GVR, 2021).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. VODA

Čovjekov život je nemoguć bez vode jer voda zadovoljava životne potrebe. Slatke vode na Zemlji ima tek oko 2 %, dok je najveći udio morske vode, koje je oko 97 %. Dvije trećine slatke vode na Zemlji se nalazi u obliku leda (ledeni pokrivač na polovima i glečeri) i snijega, dok čovjeku, na jednostavan način i bez primjene zahtjevnih tehnoloških procesa, ostaje tek 1 % (Živaković-Kerže, 2008). Od toga, gotovo svi dostupni resursi se nalaze ispod zemljine površine, oko 99%, odakle se crpe u obliku podzemne vode. Podzemne vode se, nadalje, mogu koristiti u navodnjavanju u poljoprivredi, za potrebe industrije te druge okolišne svrhe (Peh i sur., 2010).

Voda je glavna komponenta ljudskoga tijela i čini oko 50 % do 70 % njegova sastava. Obavlja važne funkcije za održavanje fizioloških procesa svojstvenih preživljavanju kao što su regulacija tjelesne temperature, održavanje normalnih tjelesnih i kognitivnih funkcija te procesi probave i transportu hranjivih sastojaka. Nedovoljan unos vode u organizam manifestira se kao umor, probavne teškoće, a u ekstremnim slučajevima može dovesti i do smrti. Za osobe prosječne fizičke aktivnosti preporuča se unos vode od 1,5 L/dan, odnosno približno oko osam čaša od 200 ml. Tijekom dana dolazi i do gubitka vode transpiracijom, disanjem, izlučivanjem mokraće (APN, 2020).

Uslijed fizikalno-kemijskih svojstava, voda u prirodi nije čista, već sadrži otopljene soli raznih minerala i spojeva koje mogu imati utjecaj na naš organizam (Filipović i Lipanović, 1995). Vodu u organizam unosimo kao vodu za ljudsku potrošnju te kao sastavni dio hrane i napitaka. Voda, kao takva, ima veliki utjecaj na organizam te se njezina količina u tijelu mora kontinuirano regulirati. Stoga je Medicinski institut Sjedinjenih Američkih Država objavio smjernice i preporuke kako izbjeći mogućnost nedostatne ili prekomjerne količine vode u tijelu (IOM, 2004).

Prema odredbama Pravilnika o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019), razlikujemo tri vrste vode, a to su prirodna mineralna voda, prirodna izvorska voda i stolna voda.

2.2. PRIRODNA IZVORSKA VODA

Prirodna izvorska voda potječe iz jednog ili više podzemnih izvora, zaštićena je od utjecaja s površine Zemlje i raznih onečišćenja. Za razliku od prirodne mineralne vode, najčešće ima niži udio minerala, a njezin sastav i ostale karakteristike imaju blagotvoran učinak na ljudski organizam (Schutt, 1999). Prirodna izvorska voda je voda namijenjena konzumaciji u svom prirodnom stanju, potječe iz vodonosnika zaštićenog od svakog onečišćenja, a zahvaća se i puni iz izvora. Subjekti u poslovanju s hranom koji obavljaju djelatnost punjenja prirodne izvorske vode u ambalažu koja se stavlja na tržište, obvezni su izraditi i provoditi plan uzorkovanja sukladno posebnom propisu o parametrima sukladnosti te uspostaviti, provoditi i održavati sustave i postupke temeljene na načelima HACCP sustava. Kontrola se provodi periodično kako bi se utvrdilo zadovoljava li prirodna izvorska voda odredbama Pravilnika o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019). Fizikalna, kemijska te fizikalno-kemijska ispitivanja se provode u službenim laboratorijima. Redovite kontrole zdravstvene ispravnosti prirodne izvorske vode koja se nalazi na tržištu provodi sam proizvođač te periodično zavodi za javno zdravstvo te sanitarna inspekcija koja ima ovlasti u slučaju nesukladnosti privremeno ograničiti ili trajno zabraniti stavljanje takvog proizvoda na tržište (Ministarstvo poljoprivrede, 2019).

2.2.1. ISPITIVANJA PRIRODNE IZVORSKE VODE

Prirodna izvorska voda prije punjenja u ambalažu i stavljanja na tržište mora proći nekoliko testiranja. Ta testiranja se odnose na provjeru sigurnosnih granica, odnosno je li prirodna izvorska voda u skladu s Pravilnikom o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019). U **tablicama 1 i 2** dane su maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) pojedinih tvari te mikrobioloških parametara koje mogu predstavljati rizik za potrošača ukoliko je njihova koncentracija u prirodnim izvorskim vodama viša od propisanih MDK vrijednosti..

Tablica 1. Kemijske tvari koje mogu biti prirodno prisutne u prirodnoj izvorskoj vodi i njihove maksimalno dopuštene koncentracije prilikom punjenja u ambalažu prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019)

Pokazatelj	Jedinica mjerenja	Maksimalno dopuštena koncentracija
Antimon	mg/L Sb	0,005
Arsen	mg/L As	0,01
Bakar	mg/L Cu	2
Bor	mg/L B	1
Fluoridi	mg/L F ⁻	1,5
Kadmij	mg/L Cd	0,005
Krom	mg/L Cr	0,05
Nikal	mg/L Ni	0,02
Živa	mg/L Hg	0,001

Tablica 2. Mikrobiološki prisutne tvari u prirodnoj izvorskoj vodi i njihove maksimalno dopuštene koncentracije prilikom punjenja u ambalažu prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019)

Bakterija	Maksimalno dopuštena koncentracija
<i>Escherichia coli</i>	0 na 250 ml
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0 na 250 ml
<i>Faecal streptococci</i>	0 na 250 ml
Sporulirani anaerobi koji reduciraju sulfit	0 na 250 ml

Ukupni broj održivih kolonija nakon 72 sata na 22°C	100 na 1 mililitru (ml)
Ukupni broj održivih kolonija nakon 24 sata na 37°C	20 na 1 mililitru (ml)

2.3. PRIRODNA MINERALNA VODA

Prirodna mineralna voda se razlikuje od vode za ljudsku potrošnju po svojim prirodnim svojstvima zbog prirodno prisutnih mineralnih tvari i po svojoj iznimnoj čistoći. Oba svojstva su očuvana i nakon punjenja u ambalažu radi prirodnog podrijetla vode koja je zaštićena od svih rizika onečišćenja. Sastav, temperatura i druga bitna svojstva prirodne mineralne vode moraju ostati stabilna. Također, prirodna mineralna voda koja udovoljava mikrobiološkim kriterijima propisanim člancima 13., 14. i 15. Pravilnika o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (Ministarstvo poljoprivrede, 2019), potječe iz vodonosnika, a zahvaća se i puni iz izvora. Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019), vodonosnik je podpovršinski sloj ili slojevi stijena ili drugih geoloških naslaga dovoljne poroznosti i propusnosti da omogućava znatan protok podzemne vode ili zahvaćanje znatnih količina podzemne vode. Prema članku 13. navedenog Pravilnika određeni su mikrobiološki kriteriji prema kojima ukupan broj mikroorganizama koji su sposobni za razmnožavanje u prirodnim mineralnim vodama mora odgovarati normalnom broju mikroorganizama te mora pružiti zadovoljavajući dokaz o zaštiti izvora od svih oblika onečišćenja. Normalni broj mikroorganizama u prirodnoj mineralnoj vodi na izvoru se odnosi na konstantan broj mikroorganizama u prirodnoj mineralnoj vodi na tom izvoru ukoliko ne dolazi do bilo kakvoga načina obrade. Ukupni mikroorganizmi sposobni za razmnožavanje se određuju kriterijima za mikrobiološka ispitivanja na izvoru, a određuju se pri različitim temperaturama, odnosno, određuje se prisutnost mikroorganizama na izvoru u 1 ml vode i to pri temperaturama 20 – 22 °C u vremenu od 72 sata na agar-agaru ili agar-želatina i drugim podlogama koje daju istovjetne rezultate i pri temperaturi od 37 °C u vremenu od 24 sata na agar-agaru želatina i drugim podlogama koje daju istovjetne rezultate. Ukupan broj mikroorganizama sposobnih za razmnožavanje u prirodnoj mineralnoj vodi na izvoru mora biti manji od 20 u 1 ml vode pri

temperaturama 20 – 22 °C u vremenu od 72 sata, te manji od 5 u 1 ml vode pri temperaturi od 37 °C u vremenu od 24 sata dok njihova prisutnost nakon punjenja u ambalažu se smije prijeći 100 u 1 ml vode pri temperaturama 20 – 22 °C u vremenu od 72 sata, te ne smije biti veća od 20 u 1 ml vode pri temperaturi od 37 °C u vremenu od 24 sata. Prema članku 14. Pravilnika o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019), prirodna mineralna voda na izvoru, ali i na tržištu ne smije sadržavati parazite i patogene mikroorganizme, kao ni bakteriju *Escherichia coli* te *Pseudomonas aeruginosa* u ispitanim uzorcima. Prema članku 15. istog Pravilnika ukupni broj mikroorganizama sposobnih za razmnožavanje u prirodnoj mineralnoj vodi može biti jedino rezultat normalnog razvoja prirodne mikroflore koju je voda imala na izvoru.

2.3.1. MAKSIMALNO DOPUŠTENE KONCENTRACIJE TVARI U PRIRODNOJ MINERALNOJ VODI

Tvari koje mogu biti prirodno prisutne u prirodnoj mineralnoj vodi ne smiju biti rezultat onečišćenja na izvoru. U **tablici 3** prikazan je popis tvari koje mogu predstavljati rizik za zdravlje potrošača te njihove maksimalno dopuštene koncentracije koje moraju zadovoljavati zadanim kriterijima za vrijeme punjenja vode u ambalažu, kao i vode koja se nalazi na tržištu (Ministarstvo poljoprivrede, 2019).

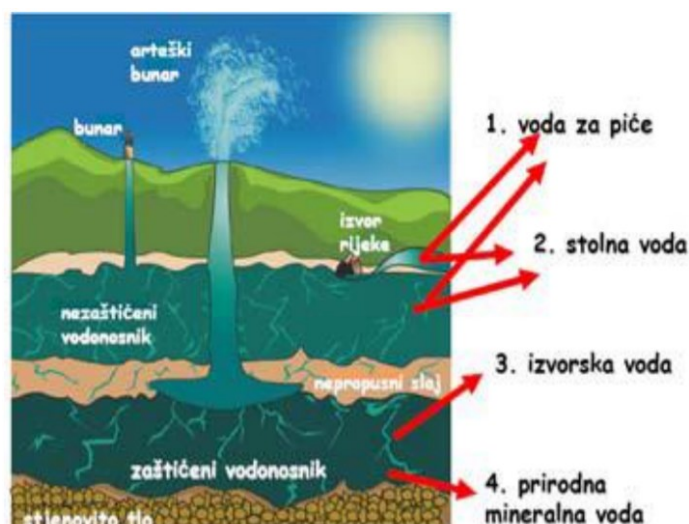
Tablica 3. Kemijske tvari koje mogu biti prirodno prisutne u prirodnoj mineralnoj vodi i njihove maksimalno dopuštene koncentracije prilikom punjenja u ambalažu propisane Pravilnikom o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019),

Pokazatelj	Jedinica mjerenja	Maksimalno dopuštena koncentracija
Antimon	mg/L Sb	0,005
Arsen	mg/L As	0,010

Bakar	mg/L Cu	1,0
Barij	mg/L Ba	1,0
Bor	mg/L B	-
Cijanidi	mg/L CN ⁻	0,07
Fluoridi	mg/L F ⁻	5,0
Kadmij	mg/L Cd	0,003
Krom	mg/L Cr	0,050
Mangan	mg/L Mn	0,5
Nikal	mg/L Ni	0,020
Nitrati	mg/L NO ₃ ⁻	50
Nitriti	mg/L NO ₂ ⁻	0,1
Olovo	mg/L Pb	0,0010
Selen	mg/L Se	0,10
Živa	mg/L Hg	0,0010

2.3.2. ZAHVAĆANJE PRIRODNE MINERALNE VODE NA IZVORU

Vodonosnik je geološka formacija koja sudjeluje u prirodnoj cirkulaciji podzemnih voda. Najvažnija su mu svojstva poroznost i vodopropusnost. Obzirom na gibanje podzemnih voda, vodonosnici se mogu podijeliti na nekoliko vrsta, a to su freatski, arteški i krški te vodonosnik pukotina i žila. Ovisno o sastavu geoloških podzemnih voda i dubini na kojoj se nalazi, voda otapa više ili manje minerala, pa su podzemne vode tvrđe od površinskih voda (Briški, 2016).



Slika 1. Podrijetlo pitkih voda (Habuda-Stanić, 2021.)

Prirodne mineralne i prirodne izvorske vode su prirodno čiste vode koje potječu iz podzemnih ležišta, slojeva stijena ili drugih geoloških naslaga te se zahvaćaju iz izvora zaštićenih od svih rizika onečišćenja. Osim svojom prirodnom čistoćom, one se razlikuju od vode za ljudsku potrošnju po svojstvima određenima količinom pojedinih mineralnih tvari, elementima u tragovima ili drugim sastojcima (Ministarstvo poljoprivrede, 2019).

2.3.3. TEHNOLOGIJA PROIZVODNJE PRIRODNE MINERALNE VODE

Područje na kojem se nalazi izvor prirodne mineralne vode mora biti zaštićeno od svih industrijskih i poljoprivrednih aktivnosti. Prirodna mineralna voda može prirodno sadržavati ugljikov dioksid i otopljeno željezo, a nakon crpljenja iz podzemlja, transportira se pomoću pumpi kroz zatvorene sustave u rezervoare smještene u pogonima za pripremu i punjenje prirodne mineralne vode. Prirodne mineralne vode mogu biti visoko i nisko mineralne vode, a razlika je u mineralizaciji, odnosno količini prirodno prisutnih otopljenih mineralnih tvari. Vode koje se dobivaju iz visoko mineralnog vrela najčešće sadrže i višu koncentraciju ugljikova dioksida (3 g/L) koji se, prije transportiranja u rezervoar visoko mineralne vode, mora odstraniti, jer bi u daljnjem postupku ometao postupak uklanjanja željeza tzv. deferizaciju. Iz rezervoara mješaonice voda se prebacuje centrifugalnom pumpom preko oksidatora u sedimentacijski rezervoar. Ovim procesom dolazi do oksidacije željeza pomoću kisika iz zraka

koji se dozira u oksidatoru. Podzemne vode često sadrže ione Fe^{2+} iznad dopuštenih granica pa se uklanjaju odgovarajućim postupkom, odnosno oksidacijom s atmosferskim O_2 uz aeraciju. Željezo koje se nalazi u vodi ne predstavlja zdravstveni problem već organoleptički jer uzrokuje metaličan okus vode. Zbog toga se prevodi u netopivi oblik, željezov (III) hidroksid, koji se nakon oksidacije uklanja taloženjem i filtracijom. Brzina oksidacije Fe^{2+} s kisikom raste s porastom pH vrijednosti pa tako pri $\text{pH}=7$ za 10 – 20 min oko 90 % Fe^{2+} prelazi Fe^{3+} (Stumm, 1997.; Štembal i sur., 2004; Štembal i sur., 2005). U pješčanom filteru procesom filtracije uklanja se željezov (III) hidroksid iz vode. Voda se potom odvodi na filter s aktivnim ugljenom koji ima ulogu završne deferizacije i uklanja zaostali miris iz vode (dezodorizacija). Iz rezervoara deferizirane vode, mineralna voda se centrifugalnom pumpom prebacuje u impregnator gdje se ugljikov dioksid impregnira u obrađenu mineralnu vodu te slijedi punjenje na linijama u staklenu i plastičnu ambalažu (Stumm, 1997; Štembal i sur., 2004; Štembal i sur., 2005).

2.3.4. SLUŽBENA KONTROLA KVALITETE PRIRODNE MINERALNE VODE

Kvaliteta vode se ispituje prema preporukama, smjernicama i pravilnicima nadležnih ustanova na međunarodnoj ili državnoj razini. Službena kontrola se provodi kako bi se ustanovilo zadovoljava li prirodna mineralna voda za koju je izdano rješenje prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019). Pokazatelji onečišćenja, kemijski, fizikalni i biološki, se ispituju u službenim laboratorijima. U slučaju da postoji sumnja ili postoje dokazi da prirodna mineralna voda koja je stavljena na tržište predstavlja opasnost za zdravlje potrošača, konzumenta, odnosno da nije u skladu s odredbama Pravilnika o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019), nadležno tijelo koje provodi službenu kontrolu prirodne mineralne vode će privremeno ili trajno zabraniti stavljanje proizvoda na tržište.

2.3.5. GAZIRANA PRIRODNA MINERALNA VODA

Gazirana prirodna mineralna voda na izvoru i nakon punjenja u ambalažu spontano i na vidljiv način ispušta ugljikov dioksid. Može se podijeliti u tri kategorije obzirom na definiciju (Ministarstvo poljoprivrede, 2019):

1. Prirodno gazirana prirodna mineralna voda – voda čiji se sadržaj ugljikova dioksida podrijetlom iz izvora nakon punjenja u ambalažu ne mijenja. Dopušteno je dodavanje CO₂ ukoliko dođe do oslobađanja, odnosno do gubitka tijekom provođenja dopuštenih postupaka.
2. Prirodna mineralna voda s povećanom količinom ugljikova dioksida iz izvora – voda čiji je sadržaj ugljikova dioksida, podrijetlom iz vodonosnika, nakon punjenja u ambalažu veći od sadržaja ugljikova dioksida utvrđenog na izvoru.
3. Gazirana prirodna mineralna voda – voda kojoj je dodan ugljikov dioksid koji nije podrijetlom iz vodonosnika iz kojeg potječe voda.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019), nazivu prirodne mineralne vode koja je bila podvrgnuta jednom od postupaka obrade dodaje se navod "potpuno uklonjen ugljikov dioksid" ili "djelomično uklonjen ugljikov dioksid".

2.4. POSTUPAK PRIZNAVANJA PRIRODNE MINERALNE I PRIRODNE IZVORSKE VODE

U Republici Hrvatskoj fizička ili pravna osoba može pokrenuti proces priznavanja prirodne mineralne i prirodne izvorske vode koja se crpi iz tla Republike Hrvatske podnošenjem zahtjeva za pokretanje postupka priznavanja prirodne mineralne i prirodne izvorske vode. Postupak provodi Povjerenstvo i predlaže ministru donošenje rješenja o priznavanju prirodne mineralne i prirodne izvorske vode. Nakon provedenog postupka priznavanja i na prijedlog Povjerenstva, ministar donosi rješenje o priznavanju te se voda zatim upisuje u Popis prirodnih mineralnih i prirodnih izvorskih voda priznatih u Republici Hrvatskoj (Ministarstvo poljoprivrede, 2020).

Tablica 4. Popis prirodnih mineralnih voda priznatih U Republici Hrvatskoj (Ministarstvo poljoprivrede, 2020).

Trgovački naziv proizvoda	Naziv izvora	Mjesto korištenja izvora	Zemlja podrijetla
Jamnica	Janino vrelo	Pisarovina, lokalitet Jamnička kiselica	Republika Hrvatska
Jana	Sveta Jana	Gorica Svetojanska	Republika Hrvatska
Kalnička	Kalnička	Apatovac	Republika Hrvatska
Lipički studenac Grofova vrela	Grofova vrela	Lipik	Republika Hrvatska
Lipički studenac	Antunovo vrelo	Lipik	Republika Hrvatska
Mivela-Mg	Mivela-1	Veluće	Republika Srbija
Prolom voda	Prolom Banja	Kuršumlja	Republika Srbija
Sarajevski kiseljak	Vrelo Park (B4)	Kiseljak	Republika Bosna i Hercegovina

Tablica 5. Popis prirodnih izvorskih voda priznatih u Republici Hrvatskoj (Ministarstvo poljoprivrede, 2020).

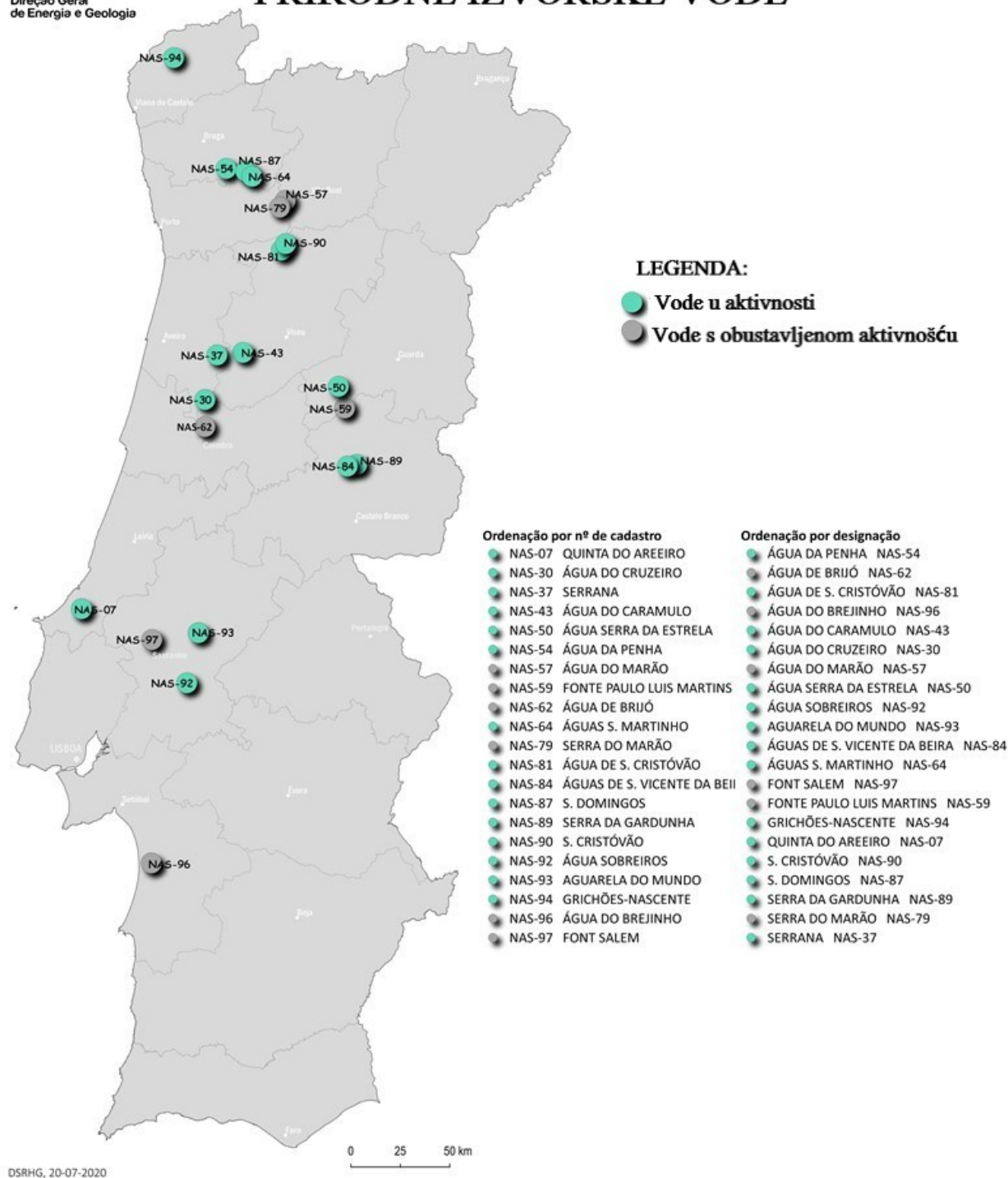
Trgovački naziv proizvoda	Naziv izvora	Mjesto korištenja izvora	Zemlja podrijetla
Agua Sana	Vodohvat – bušotina BU-1	Kosore, Vrlika	Republika Hrvatska
Cetina	Cetina	Civljane	Republika Hrvatska
Gacka	Bobinac	Sinac	Republika Hrvatska

Goda	Goda	Ličko Lešće	Republika Hrvatska
Kala	Kala	Apatovac	Republika Hrvatska
Leda	Vrelo Borak	Široki Brijeg	Republika Bosna i Hercegovina
Nevra	Nevra	Deževica	Republika Bosna i Hercegovina
Santa	Krupa	Krupa	Republika Hrvatska
Studena	Studena	Lipik	Republika Hrvatska
Viva	Ljuta	Gruda, Konavle	Republika Hrvatska

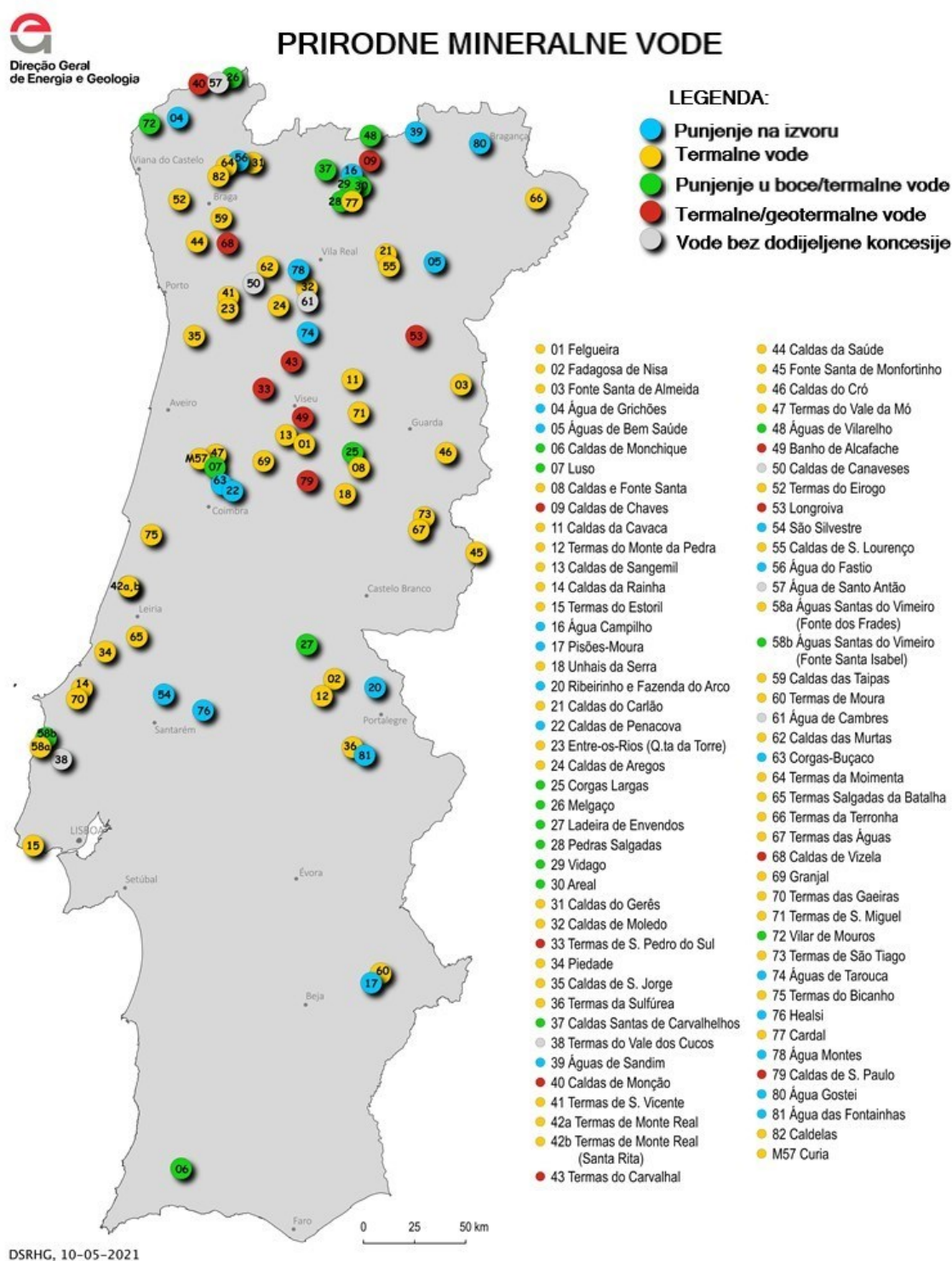
2.4.1. PRIZNATE PRIRODNE IZVORSKE I MINERALNE VODE PORTUGALA

Prirodna izvorska i prirodna mineralna voda Portugala definirane su Zakonom 54/2015 od 22. lipnja, postavljajući temelje korištenja postojećih geoloških resursa na nacionalnom teritoriju Portugala. Prirodne mineralne vode i mineralne vode dio su javnog vlasništva države, dok su Águas de Nascente objekt privatnog vlasništva.

PRIRODNE IZVORSKE VODE



Slika 2. Prikaz priznatih prirodnih izvorskih voda na području Portugala (DGEG, 2020)



Slika 3. Prikaz priznatih prirodnih mineralnih voda na području Portugala (DGEG, 2020)

2.5. DOPUŠTENI TEHNOLOŠKI POSTUPCI PRIRODNE MINERALNE I PRIRODNE IZVORSKE VODE

Tehnologija prerade i pročišćavanja vode za ljudsku potrošnju najčešće podrazumijeva postupke taloženja (sedimentacije), filtracije (postupak propuštanja vode kroz poroznu strukturu – filterski materijal) i dezinfekciju (kloriranje – smanjenje broja mikroorganizama). Prirodna mineralna voda u svom stanju na izvoru ne smije biti podvrgnuta bilo kakvom dodavanju osim uvođenju CO₂. Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama, prirodna mineralna voda u svom stanju na izvoru ne smije biti izložena postupcima obrade, osim ukoliko su u vodi prisutni nestabilni kemijski elementi kao što su spojevi željeza i sumpora koji se izdvajaju postupcima filtracije ili dekantiranjem uz mogućnost prethodne oksigenacije. Osim uklanjanja nestabilnih spojeva željeza i sumpora, dozvoljeno je uklanjanje mangana i arsena obradom zrakom obogaćenog ozonom, dok je fluoride dozvoljeno uklanjati primjenom aktivnog aluminijevog oksida, a može doći i do potpunog ili djelomičnog uklanjanja slobodnog ugljikovog dioksida isključivo primjenom fizikalnih metoda i to načinom da se ne mijenja sastav vode, odnosno da se ne promijeni udio aniona i kationa koji vodi daju karakteristična svojstva. Pored zabrane nedopuštenih procesa koji mogu utjecati na kvalitetu prirodne mineralne vode, također je zabranjena i svaka vrsta dezinfekcije vode bilo kojim sredstvom koje bi moglo utjecati na promjenu broja živih mikroorganizama u prirodnoj mineralnoj vodi (Ministarstvo poljoprivrede, 2019).

2.6. ONEČIŠĆENJE TIJEKOM KORIŠTENJA VODE IZ IZVORA

U vodi se mogu naći različite tvari koje dopijevaju u okoliš iz otpadnih voda kućanstava, industrije, poljoprivrednog zemljišta, prometnica, vodotoka i sl. Obzirom na vrlo veliku razliku između izvora iz kojih onečišćene tvari mogu dospjeti u vodu te tvari se u znatnoj mjeri razlikuju po svojim fizikalno-kemijskim značajkama, prirodi onečišćenja koje uzrokuju u vodi, kao i učincima koje mogu izazvati u okolišu, posebice kada se radi o djelovanju na zdravlje ljudi (Tušar, 2009). Otopljene i raspršene tvari nalaze se u prirodnim vodama koje mogu biti organskog i anorganskog podrijetla. Kakvoća vode se utvrđuje na osnovi pokazatelja o svojstvima, sastavu i koncentraciji pojedinih tvari u vodi. Pokazatelje kvalitete možemo svrstati

u sljedeće skupine: fizikalni pokazatelji, kemijski pokazatelji, biološki pokazatelji (Šimunić, 2013).

2.6.1. FIZIKALNI POKAZATELJI

Fizikalni pokazatelji su raspršene tvari u vodi koje se odražavaju na promjenu boje, mirisa i okusa vode. Mogu uzrokovati promjenu fizikalnih svojstava vode. U neke od fizikalnih onečišćenja možemo svrstati razne čestice veće od 1 μm (mikrometar) anorganskog i organskog podrijetla, kao na primjer, pijesak, glina, guma, plastika i sl. Mutnoća vode koja može biti posljedica prisutnih fizikalnih onečišćenja može uzrokovati smanjenje prodora svjetlosti u vodu što negativno utječe na provođenje fotosinteze podvodnih biljaka.

2.6.2. KEMIJSKI POKAZATELJI

Kemijski pokazatelji su ukupne soli, organske tvari i hranjive tvari. Ukupne soli predstavljaju količinu soli otopljene u određenom volumenu vode. Organske tvari u vodi su ukupne otopljene i raspršene tvari koje se nalaze u prirodnim vodama. Dije se na biološke razgradive i biološke nerazgradive tvari, dok se prema podrijetlu dijele na proizvode nastale biokemijskim procesima ili kao posljedica djelovanja čovjeka. Hranjive tvari u vodi su otopljeni spojevi dušika i fosfora, a ispiranjem poljoprivrednih zemljišta, otpadnim vodama kućanstva i industrije dospijevaju u vodu (Šimunić, 2013).

2.6.3. BIOLOŠKI POKAZATELJI

U biološke pokazatelje ubrajamo stupanj biološke proizvodnje, mikrobiološke pokazatelje, stupanj otrovnosti i stupanj saprobnosti.

1. Stupanj biološke proizvodnje se odnosi na eutrofikaciju, odnosno na unos spojeva dušika i fosfora koji pozitivno utječu na rast algi, a time narušavaju kvalitetu vode.
2. Mikrobiološki pokazatelji su pokazatelji koji prikazuju rasprostranjenost i zastupljenost mikroorganizama u vodi, a razlikujemo razlagače organskih tvari i proizvođače novih organskih tvari. U vodu dospijevaju iz probavnog trakta životinja i ljudi, ispiranjem tla i otpadnim vodama. Mikroorganizmi mogu biti izvor raznih bolesti i time predstavljaju opasnost za ljudsko zdravlje.

3. Stupanj otrovnosti ili toksičnosti jest toksičnost neke tvari koja u živom organizmu izaziva fizičke smetnje i deformacije te bolesti, a na kraju može dovesti i do smrti. Određuje se biotestom na određenoj skupini organizama u ispitivanoj vodi koncentracijom tvari kod koje ugiba 50 % ispitivanih organizama.
4. Stupanj saprobnosti je dokaz razgradnje organske tvari u vodi koju razgrađuju plijesni, bakterije i gljive. Organizmi se hrane i razgrađuju složene organske spojeve i ispuštaju organske tvari. Dio takvih organizama ukoliko dođe do promijene staništa ili kemijskog sastava vode imaju sposobnost prilagodbe novim uvjetima, dok neki izumiru (Šimunić, 2013).

Ukoliko se tijekom korištenja prirodne mineralne vode iz izvora ukaže da je voda onečišćena, i ako se opazi odstupanje od zadanih mikrobioloških kriterija Pravilnika o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019), subjekt u poslovanju s hranom koji koristi takvu vodu mora obustaviti postupak punjenja vode u ambalažu sve dok se ne odstrani uzrok onečišćenja i sve dok prirodna mineralna voda ponovno ne zadovoljava uredbama navedenog Pravilnika (Ministarstvo poljoprivrede, 2019).

2.7. OZNAČAVANJE PRIRODNE MINERALNE I PRIRODNE IZVORSKE VODE

Podaci na etiketama pakirane vode, u slučaju prirodne mineralne i prirodne izvorske vode, pružaju podatke potrošaču o proizvodu. Važno je da podaci budu točni kako bi se zaštitili proizvođači, ali i sami konzumenti te osigurala pravedna trgovina. Proizvod se može opisati kao prirodna mineralna i prirodna izvorska voda samo ukoliko je prošao postupak priznavanja od nadležnog tijela te ukoliko dolazi iz podzemnog izvora na prirodnom ili izbušenom izlazu, bez prisutnih parazita i bakterija koje mogu uzrokovati bolesti ukoliko izvor nije zaštićen od onečišćenja. Ambalaža mora sadržavati trgovački naziv izvora prirodne mineralne i prirodne izvorske vode te analitički sastav karakterističnih aniona i kationa. Prirodna mineralna voda treba imati konstantan mineralni sastav koji je propisan zakonima i mora se nalaziti na etiketi u obliku teksta ili tablice. Sastav vode mora zadržati svoju izvornu čistoću, što znači da svojstva moraju ostati jednaka od izvora do punjenja u boce. Punjenje u boce se obavlja na mjestu izvora kako bi se izbjegla kontaminacija. Zabranjeno je korištenje trgovačkih naziva i slikovitih

prikaza pri označavanju, reklamiranju i pri informiranju potrošača koji mogu upućivati da voda ne posjeduje rezultate analize ili podatke koji nisu svojstveni prirodnoj mineralno ili prirodnoj izvorskoj vodi.



Slika 4. Primjeri deklariranja kemijskog sastava na deklaracijama gazirane prirodne mineralne vode "Kalnička" i gazirane prirodne mineralne vode "Jamnica"

Naziv pod kojim se prirodna mineralna voda stavlja na tržište je "prirodna mineralna voda" ili u slučaju gazirane prirodne mineralne vode, "prirodno gazirana prirodna mineralna voda", "prirodna mineralna voda s povećanom količinom ugljikova dioksida iz izvora" ili "gazirana prirodna mineralna voda" sukladno Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019). Naziv pod kojim se prirodna izvorska voda stavlja na tržište je "prirodna izvorska voda" ili u slučaju dodavanja ugljikova dioksida "prirodna izvorska voda s ugljikovim dioksidom" ili "gazirana prirodna izvorska voda".

2.8. NEDOSTACI KORIŠTENJA PAKIRANIH VODA

Industrije za proizvodnju pakiranih voda jednaku pozornost pridaju pakiranju, odnosno ambalaži u kojoj će se takva voda nalaziti, a najčešće se odlučuju za materijale koji štite zdravlje i sigurnost potrošača te da što manje štetno djeluju na okoliš. Stoga se u većini slučajeva

proizvođači odlučuju na punjenje vode u reciklirane plastične boce i spremnike, a u manjoj mjeri na staklene ili aluminijske. Većina proizvođača pakiranih voda svoje proizvode pakira u plastične ili staklene boce. Plastični spremnici čine 97,3 %, a staklene 2,3 % tržišta pakirane vode. Plastične boce za vodu najčešće su izrađene od PET (polietilen tereftalat), HDPE (polietilen visoke gustoće) ili od PC (polikarbonat) (IBWA, n.d.b).

1. Polietilen tereftalat (PET) – ambalažni materijal iznimne čvrstoće, otpornosti na visoke i niske temperature te na trošenje. Nepropustan je na vodenu paru, kisik i ugljikov dioksid. Također, ima izuzetno dobra svojstva recikliranja što mu omogućava ponovnu upotrebu. Pored niza prednosti koje ovaj materijal pruža, također možemo izdvojiti i nekoliko nedostataka kao što su zauzimanje velikih prostora na odlagalištima otpada jer mu je potrebno duže vrijeme razgradnje. Osim toga, materijal sadrži kemikalije koje mogu migrirati u pakirani proizvod.
2. Polietilen visoke gustoće (HDPE) – ambalažni materijal kojeg karakterizira visoki omjer čvrstoće i gustoće. Ne koristi se samo za skladištenje vode, već i za pakiranje drugih prehrambenih proizvoda (mlijeko, sokovi). Obično se koristi za pakiranje većih količina vode. Učinkovito se i često reciklira što mu omogućava ponovnu upotrebu.
3. Polikarbonat (PC) – vrlo lagani i otporni ambalažni materijal (IBWA, n.d.b).

Jedan od najvećih problema koji se javlja pri korištenju pakiranih voda je odlaganje polimernih boca na za njih neprimjereno mjesto. Time se stvara otpad koji opterećuje okoliš. Ujedno, znanstvena istraživanja pokazuju kako se u vodi pakiranoj i skladištenoj u plastičnoj ambalaži kroz duže vrijeme i na visokim temperaturama mogu pronaći kemijski spojevi poput metilnog klorida i ksenoestrogena, koji migriraju iz plastičnog ambalažnog materijala, a negativno utječu na ljudsko zdravlje. Do migriranja kemijskih spojeva iz ambalaže ne dolazi ukoliko se kao ambalaža koriste staklene boce. Kvaliteta vode u bocama ovisi o kvaliteti izvora, tehnologiji punjenja i tehnologiji prerade vode, kvaliteti strojeva za obradu vode te sustavu transporta vode i boca (Schmid i Welle, 2021). Istraživanja ukazuju da se u plastičnim bocama također mogu pronaći i čestice mikroplastike i nanoplastike, naročito ukoliko se koriste reciklirani materijali (Makhdoumi i sur., 2021).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ZADATAK

Zadatak ovog diplomskog rada je usporediti kemijske karakteristike hrvatskih i portugalskih pakiranih voda. Ispitivanje je obuhvatilo usporedbu pet hrvatskih i pet portugalskih prirodnih mineralnih i prirodnih izvorskih voda. Kvaliteta i usporedba pakiranih voda će se odrediti na temelju koncentracija aniona i kationa ispitivanih prirodnih mineralnih i prirodnih izvorskih voda, odnosno, usporedbom pH vrijednosti te koncentracija kalcija, magnezija, natrija, kalija, klorida, sulfata, hidrogen karbonata, nitrata i fluorida.

3.2. MATERIJAL I METODE

Odabrano je pet hrvatskih i pet portugalskih prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda opisanih u ovom istraživanju s popisa priznatih prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda u Hrvatskoj i Portugalu. Sve ispitane prirodne izvorske i prirodne mineralne vode su komercijalno dostupne na tržištu. Sve proučavane pakirane vode su punjene u polietilen tereftalat ambalažu (PET).

Tablica 6. Popis odabranih hrvatskih i portugalskih prirodnih mineralnih i prirodnih izvorskih voda

Br.	Naziv	Vrsta vode	Zemlja porijekla
1	Jana	Prirodna mineralna voda	Hrvatska
2	Kala	Prirodna izvorska voda	Hrvatska
3	Cetina	Prirodna izvorska voda	Hrvatska
4	Jamnica	Prirodna mineralna voda	Hrvatska
5	Studena	Prirodna izvorska voda	Hrvatska
6	Agua de Luso	Prirodna mineralna voda	Portugal

7	Caldas de Penacova	Prirodna mineralna voda	Portugal
8	Agua do Fastio	Prirodna mineralna voda	Portugal
9	Agua Vitalis	Prirodna mineralna voda	Portugal
10	Agua Salutis	Prirodna mineralna voda	Portugal

Dominantni anioni i kationi se u uzorcima vode analiziraju spektrofotometrijskim metodama (UV-VIS apsorpcijskom spektroskopijom), ionskom kromatografijom i elektroanalitičkim metodama (diferencijalom pulsnom voltametrijom) u skladu sa standardnim protokolima, a koncentracije iona deklarirane na etiketama. Osim navedenih tehnika, kvaliteta vode određena je i mjerenjem pH vrijednosti.

3.2.1. SPEKTROSKOPSKE METODE

Spektroskopija je metoda koja koristi apsorpciju, emisiju ili rasipanje elektromagnetskog zračenja od strane tvari (uzorka) u svrhu kvalitativnih i kvantitativnih ispitivanja materije ili studija fizikalnih procesa. Interakcija zračenja s tvari može izazvati prijelaze između energijskih stanja atoma ili molekula rezultirajući s tri glavna procesa: apsorpciju, emisiju i fluorescenciju. Kvantitativna spektrofotometrijska analiza zasniva se na Lambert-Beerovom zakonu koji prikazuje odnos između apsorbancije i koncentracije:

$$A = \varepsilon * b * c$$

gdje je A – apsorbancija (bezdimenzionalna veličina),

ε – molarni apsorpcijski koeficijent (L/mol*cm),

b – duljina puta zrake kroz uzorak (cm),

c – koncentracija (mol/L).

Kod spektrofotometra je vrijednost za b konstantna te stoga apsorpcija ovisi samo o koncentraciji i molarnom apsorpcijskom koeficijentu uzorka (Skoog i sur., 1999).

3.2.1.1 UV-VIS SPEKTROSKOPIJA

UV-VIS spektroskopija se koristi za određivanje konjugiranih sustava koji imaju snažne apsorpcije. Također se koristi i za kvantitativnu analizu molekula ili anorganskih kompleksa u otopinama. Područje mjerenja u UV-VIS spektroskopiji je od 190 nm do 900 nm. Analiza spektra elektromagnetskog zračenja se provodi spektrofotometrom, a taj spektar nastaje bilježenjem intenziteta zračenja koje je uzorak apsorbirao, propustio ili reflektirao, ovisno o valnoj duljini.

3.2.2. KROMATOGRAFIJA

Kromatografija je fizikalno-kemijska metoda razdvajanja, odnosno separacije u kojoj se sastojci razdvajaju na dvije faze, gdje je jedna nepokretna, a druga se kreće i naziva se pokretna faza (Cerjan-Stefanović i sur., 1999.). Služi za odjeljivanje i analizu složenih smjesa spojeva, za identifikaciju i kvantifikaciju različitih spojeva i skupine spojeva. Tehnike se primjenjuju u različitim područjima, a danas su najveću primjenu pronašli u analizi okoliša (voda, tlo, zrak) (Ašperger, 2019).

3.2.2.1 IONSKA KROMATOGRAFIJA

Ionska kromatografija odvaja ione i polarne molekule na temelju njihovog afiniteta prema ionskom izmjenjivaču. Najčešća upotreba je za analizu vode te za kontrolu njezine kvalitete. Molekule koje su nabijene i topive u vodi (aminokiseline, peptidi, proteini) vežu se na dijelove koji su suprotno nabijeni stvarajući ionsku vezu s netopivom stacionarnom fazom. Ta je faza u ravnoteži i sastoji se od ionizirane funkcionalne skupine na koji se mogu vezati ciljane molekule iz smjese koje se odvajaju i kvantificiraju. Da bi se kationi odvojili koristi se anionska stacionarna faza, a za odvajanje aniona se koristi kationska stacionarna faza.

Postoje dvije vrste ionske kromatografije (Small i sur., 1975):

1. Kromatografija kationske izmjene – koristi se kada su ciljane molekule koje se razdvajaju kationi
2. Kromatografija anionske izmjene – koristi se kada su ciljane molekule koje se razdvajaju anioni.

3.2.3. ODREĐIVANJE pH

pH skala određuje kiselost, odnosno alkalnost otopine i kreće se od 0 do 14; 7 označava neutralnu točku dok je tekućina od 1 do 6,9 kisela, a od 7,1 do 14 alkalna, odnosno kisela. Čista voda se održava na sredini pH vrijednosti koja je blizu 7. Alkalna voda, također se naziva još i ionizirana voda (prirodna mineralna voda), ima pH u većini slučajeva od 7 do 9,5. Kiselost vode mjeri se pomoću pH metra na način da se elektroda uranja u ispitivani uzorak vode i nakon kratkog vremena uređaj pokazuje rezultat. Prirodne vode vrlo rijetko imaju neutralnu reakciju zbog prisutnosti elektrolita kiselog i bazičnog karaktera koji narušavaju ravnotežnu izmjenu H^+ i OH^- iona. Kako je poznato, u kiselim sredinama je veća koncentracija vodikovih iona ($pH < 7$), dok je u bazičnim manja ($pH > 7$) (Skoog, i sur., 1999).

4. REZULTATI

4.1. HRVATSKE PRIRODNE IZVORSKE I MINERALNE VODE

4.1.1. VODA JANA – PRIRODNA MINERALNA VODA

Izvor prirodne mineralne vode "Jane" je smješten u mjestu Sveta Jana, na rubnom području Parka prirode Žumberak, u sjeverozapadnoj Hrvatskoj. Geološki je to područje dolomitnih stijena starih oko 245 milijuna godina. Voda izvire sa dubine od 800 metara u arteškom vrelu, a pomoću pumpe iz prijamnog trakta se transportira cjevovodom do tvornice gdje dolazi do tanka za prijem vode. Iz tanka pumpom prebacuje se kroz filter u spremnik za distribuciju vode, tzv. pufer tank. Zatim prolazi kroz mikrofiltre prema bloku punjača gdje se boce pune vodom. Voda prolazi laboratorijske analize, a to su:

1. Kemijske analize – analiza sirove vode i gotovog proizvoda,
2. Mikrobiološke analize – analiza poluproizvoda i gotovog proizvoda,
3. Kontrolne analize – analiza i kontrola toka proizvodnje, gotovog proizvoda i pomoćnih sredstava.

Tablica 7. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne mineralne vode "Jane" (Peh i sur., 2010).

"Jane"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	7,8
Ca ²⁺	61,8 mg/L
Mg ²⁺	34 mg/L
Na ⁺	1,7 mg/L
K ⁺	0,4 mg/L
Cl ⁻	1,25 mg/L
SO ₄ ²⁻	5,79 mg/L
HCO ₃ ⁻	347 mg/L
NO ₃ ⁻	1,04 mg/L
F ⁻	0,052 mg/L

4.1.2. VODA KALA – PRIRODNA IZVORSKA VODA

Prirodna izvorska voda "Kala" dolazi iz netaknute i čiste prirode Kalnika, s izvora Apatovec, zaštićene od vanjskih utjecaja i onečišćenja. Crpilište Apatovac je u vlasništvu Atlantic grupe. Bogata kalcijem i magnezijem, prirodna izvorska voda "Kala" lako nadomješta nedostatke iona koje ne dobivamo dovoljno svakodnevnom prehranom. Natrij, koji se povezuje s pojavom visokog krvnog tlaka, se u pakiranoj vodi nalazi u obliku natrijeva hidrogenkarbonata koji nema takvu ulogu.

Tablica 8. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne izvorske vode "Kala" (Peh i sur., 2010).

"Kala"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	7,6
Ca ²⁺	87 mg/L
Mg ²⁺	19 mg/L
Na ⁺	7 mg/L
K ⁺	0,8 mg/L
Cl ⁻	0 mg/L
SO ₄ ²⁻	11 mg/L
HCO ₃ ⁻	378 mg/L

4.1.3. VODA CETINA – PRIRODNA IZVORSKA VODA

Izvor prirodne izvorske vode "Cetina" nalazi se podno planine Dinare u Dinarskom gorju na granici Republike Hrvatske s Bosnom i Hercegovinom. Zahvaća se na dubini od 80 metara iz vodonosnog ležišta zaštićenog od svakog onečišćenja. Prije punjenja ne podvrgava se niti jednom postupku obrade. Prilikom punjenja temperatura iznosi 12°C. Kemijskim analizama

utvrđeno je da prirodna izvorska voda „Cetina“ ima niski ukupni sadržaj minerala od kojih prevladavaju ioni kalcija i bikarbonata koji su karakteristični predstavnici topivih vapnenačkih stijena (Cetina, n.d.).

Tablica 9. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne izvorske vode "Cetina" (Peh i sur., 2010).

"Cetina"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	7,9
Ca²⁺	54,9 mg/L
Mg²⁺	11 mg/L
Na⁺	1,8 mg/L
K⁺	0,3 mg/L
Cl⁻	2,51 mg/L
SO₄²⁻	6,94 mg/L
HCO₃⁻	210 mg/L
NO₃⁻	2,19 mg/L
F⁻	0,044 mg/L

4.1.4. VODA JAMNICA – PRIRODNA MINERALNA VODA

Prirodna mineralna voda "Jamnica" se crpi iz izvora "Janino vrelo" na dubini od 500 metara. U organizaciji je unutar Fortenova grupe, a čine ju Jamnica d.o.o. u Hrvatskoj, Sarajevski kiseljak d.o.o. u Bosni i Hercegovini, Mg Mivela d.o.o. u Srbiji, Jamnica mineralna voda d.o.o. u Sloveniji te Jamnica Water Kft. u Mađarskoj. Punionice se nalaze u blizini Gorice Svetojanske.

Inovacijama plastičnih pakiranja se usmjeravaju uporabi recikliranih boca gdje upravo takva pakiranja odlaze na usitnjavanje i dobivaju se sitne pahuljice koje se pretvaraju u PET granule. Od dobivenih granula se dobiva 100% reciklirana plastika. Osim toga, usredotočuju se ka smanjenju gramature boca čime smanjuju količina plastike. Prirodno sadrži minerale potrebne za normalno funkcioniranje organizma (Jamnica n.d.).

Tablica 10. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne izvorske vode "Jamnica" (Peh i sur., 2010).

"Jamnica"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	6,1
Ca ²⁺	105 mg/L
Mg ²⁺	39,6 mg/L
Na ⁺	846 mg/L
K ⁺	23,7 mg/L
Cl ⁻	239 mg/L
SO ₄ ²⁻	109 mg/L
HCO ₃ ⁻	2154 mg/L
NO ₃ ⁻	0,63 mg/L
F ⁻	0,623 mg/L

4.1.5. VODA STUDENA – PRIRODNA IZVORSKA VODA

"Studena" je prva hrvatska izvorska voda koja se puni u boce od 1999. godine. Nastaje u vodonosnim slojevima u Pakračkom gorju Lipika. Dobiva se iz prirodnih izvora zaštićenog od bilo kakvih vrsta zagađenja te ostaje u boci upravo onakva kakva je i na izvoru (Studena, n.d.).

Tablica 11. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne izvorske vode "Studena" (Peh i sur., 2010).

"Studena"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	7,9
Ca ²⁺	92 mg/L
Mg ²⁺	30,4 mg/L
Na ⁺	13 mg/L
K ⁺	1,3 mg/L
Cl ⁻	2,23 mg/L
SO ₄ ²⁻	15,1 mg/L
HCO ₃ ⁻	437 mg/L
NO ₃ ⁻	0,32 mg/L
F ⁻	0,18 mg/L

4.2. PORTUGALSKE PRIRODNE IZVORSKE I MINERALNE VODE

4.2.1. AGUA DE LUSO – PRIRODNA MINERALNA VODA

Prirodna mineralna voda "Agua de Luso" crpi se od 1894. godine i danas je vodeća pakirana voda na nacionalnom tržištu u Portugalu. Mineralni sastav je određen tokom vode koja prolazi vodonosnikom koji se sastoji od kristala kvarca. Topografija kvarcita omogućuje stvaranje guste mreže koja sudjeluje u stvaranju područja za skladištenje i cirkulaciju vode. Procjenjuje se da se voda nalazi oko 500 metara u vodonosniku uzrokujući zagrijavanje na iznad 30°C. Dugi put kojim prolazi kišnica do vodonosnika daje vodi "Luso" vrlo malo minerala, stoga se ona kao takva poznaje kao slaba mineralizirana voda. Voda posjeduje stabilna fizikalno-kemijska svojstva, iako se mogu pojaviti male oscilacije, zbog činjenice da je prirodni proizvod (Termas

Luso, n.d.). Izvor "Agua de Luso" nalazi se na području Nacionalne šume Buçaco gdje je zaštita ovog resursa zajamčena zakonskim planom istraživanja i pažljivim nadzorom područja (SCC, n.d.).

Tablica 12. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne mineralne vode "Agua de Luso" (Orquidia Neves i sur., 2020).

"Agua de Luso"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	5,6
Ca ²⁺	0,8 mg/L
Mg ²⁺	1,81 mg/L
Na ⁺	7,4 mg/L
K ⁺	0,8 mg/L
Cl ⁻	7,3 mg/L
SO ₄ ²⁻	1,4 mg/L
HCO ₃ ⁻	12,2 mg/L
NO ₃ ⁻	1,5 mg/L
F ⁻	0,031 mg/L

4.2.2. CALDAS DE PENACOVA – PRIRODNA MINERALNA VODA

Izvor prirodne mineralne vode "Caldas de Penacova" je u dubokom vodonosniku nezagađenih vodenih sustava s prirodnim kemijskim sastavom koji se oblikuje interakcije vode i stijena (Caldas de Penacova, n.d.). Karakteristike vode su određene geološkim sastavom kojeg čine glinovito pjeskovite naslage, padinske naslage (nastaju probijanjem stijena) te kvarciti koji tvore tvrdi reljef. Kvarciti čine glavni vodonosni tok i zbog svoje niske topivosti daju osobinu vrlo niske mineralizacije vode. Podzemna cirkulacije je uvjetovana geološkom građom. Procjenjuje se da se vodonosnik nalazi na dubini od 500 m do 700 m (DGEG, 2016a). 1972.

godine, medicinsko–hidrološko izvješće potvrdilo je terapijska svojstva Aguas das Caldas de Penacova te istaknulo da je voda povoljna za liječenje kožnih bolesti, bolesti probavnog i mokraćnog sustava.

Tablica 13. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne mineralne vode "Caldas de Penacova" (Orquidia Neves i sur., 2020).

"Caldas de Penacova"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	5,5
Ca²⁺	0,7 mg/L
Mg²⁺	1,10 mg/L
Na⁺	6,1 mg/L
K⁺	0,3 mg/L
Cl⁻	7,8 mg/L
SO₄²⁻	1,3 mg/L
HCO₃⁻	4,3 mg/L
NO₃⁻	1,8 mg/L
F⁻	0,010 mg/L

4.2.3. AGUA DO FASTIO – PRIRODNA MINERALNA VODA

Prirodna mineralna voda "Agua do Fastio" zahvaća se u sjevernom dijelu Portugala na području granitnog lanca Geres koji ima impresivan prekrasan i ekološki očuvan krajolik. Voda se crpi u blizini mjesta Serra do Gerês. Ono što čini posebnost prirodne mineralne vode "Agua do Fastio" jesu biotitni (slojeviti silikatni mineral), porfiroidni (granit s više centimetara velikim zrnima feldšpata), grubi do srednjezrnati granit plavkasto sive boje kroz koje voda prolazi do

vodonosnika iz kojeg se zahvaća. Potpovršinski sloj ili slojevi granitnih stijena su dovoljne poroznosti i propusnosti koji omogućavaju protok podzemne vode te osiguravaju posebne karakteristike vode (DGEG, 2016b).

Tablica 14. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne mineralne vode "Agua do Fastio" (Orquidia Neves i sur., 2020).

"Agua do Fastio"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	6,0
Ca^{2+}	1,2 mg/L
Mg^{2+}	0,47 mg/L
Na^{+}	4,3 mg/L
K^{+}	0,6 mg/L
Cl^{-}	3,8 mg/L
SO_4^{2-}	0,8 mg/L
HCO_3^{-}	8,5 mg/L
NO_3^{-}	2,3 mg/L
F^{-}	0,019 mg/L

4.2.4. AGUA VITALIS – PRIRODNA MINERALNA VODA

Izvor prirodne mineralne vode "Agua Vitalis" dolazi iz kvarcnih i kristalnih stijena, uglavnom od silicija, zaštićenih od prirodnih onečišćenja. Podzemno podrijetlo štiti vodu od vanjskih čimbenika, ima stabilna i trajna svojstva, mikrobiološki je ispravna i ne podliježe kemijskoj obradi. Prirodno okruženje stijenskih masa, smješteno u unutrašnjosti središnje-južnog Portugala, onemogućava rizik zagađenja te osiguravajući da ostane netaknut. Godine 2021. "Agua Vitalis" pokreće prvu bocu sa 100% recikliranom plastikom (rPET).

Tablica 15. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne izvorske vode "Agua Vitalis" (Orquidia Neves i sur., 2020).

"Agua Vitalis"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	5,7
Ca ²⁺	0,9 mg/L
Mg ²⁺	0,55 mg/L
Na ⁺	5,2 mg/L
K ⁺	2,1 mg/L
Cl ⁻	6,3 mg/L
SO ₄ ²⁻	2,7 mg/L
HCO ₃ ⁻	3,7 mg/L
NO ₃ ⁻	2,2 mg/L
F ⁻	0,028 mg/L

4.2.5. AGUA SALUTIS – PRIRODNA MINERALNA VODA

Prirodna mineralna voda "Agua Salutis" izvire u regiji Ferreira, u mjestu Quintão, na sjeveru Portugala, iz loma granitnih stijena. Regija predstavlja odličnu lokaciju za mineralne vode zbog svoje prosječne nadmorske visine, topografske konfiguracije koja štiti od sjevernih i sjeverno-istočnih vjetrova te niza klimatskih čimbenika koji se očituju blagotvornim učincima. Ova prirodna mineralna voda je hipomineralizirana, lagana, diuretska, hladna i pogodna za poboljšavanje rada probavnog sustava te za krv općenito. Voda je alkalna i meka pa je idealna za svakodnevno konzumiranje. Prirodna mineralna voda "Agua Salutis" se prikuplja izravno s izvora, filtrira se i pakira u PET boce te se kontrolira u unutarnjim i službenim laboratorijima, a sam proces od prikupljanja u boce do stavljanja na tržište slijedi standarde HACCP sustava.

Prirodna mineralna voda se pakira u boce koristeći suvremenu opremu i unutarnju i službenu kontrolu kvalitete.

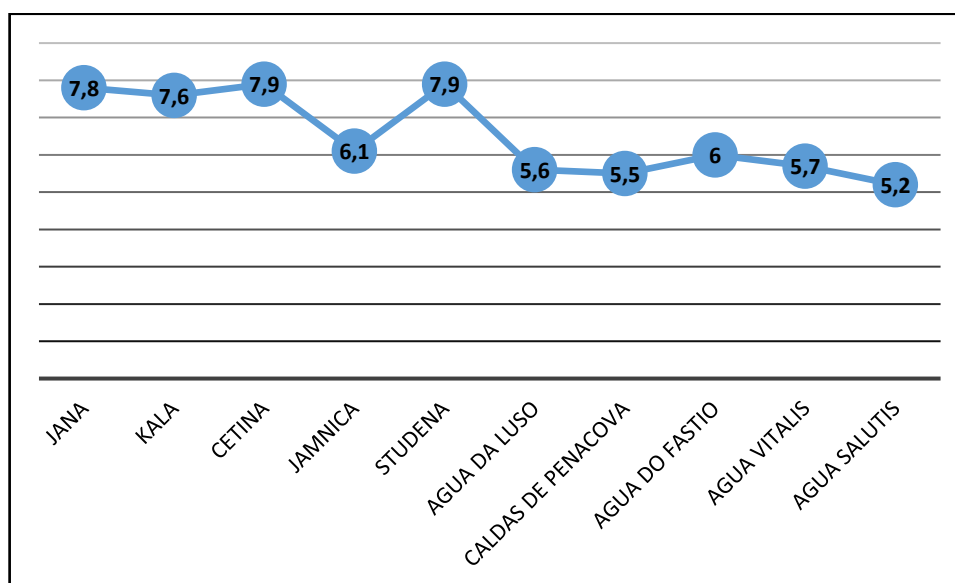
Tablica 16. Koncentracije dominantnih aniona i kationa prirodne mineralne vode "Agua Salutis" (Orquidia Neves i sur., 2020).

"Agua Salutis"	
Anioni i kationi	Koncentracija
pH	5,2
Ca^{2+}	0,8 mg/L
Mg^{2+}	0,57 mg/L
Na^{+}	4,3mg/L
K^{+}	0,7mg/L
Cl^{-}	7,8 mg/L
SO_4^{2-}	1,8 mg/L
HCO_3^{-}	1,2 mg/L
NO_3^{-}	3,8 mg/L
F^{-}	0,016 mg/L

5. RASPRAVA

5.1. pH VRIJEDNOST U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

Negativan logaritam koncentracije vodikovih iona, pH, se određuju pH-metrom i pokazuje kiselost, odnosno alkalnost otopina, u ovom slučaju vode. Promatrajući rezultate utvrđivanja pH vrijednosti prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda Hrvatske i Portugala, možemo uočiti da se pH vrijednost hrvatskih prirodnih mineralnih i prirodnih izvorskih voda ne razlikuje uvelike od pH vrijednosti prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda Portugala. Iz **slike 5** uočljivo je da se pH vrijednost odabranih pakiranih voda nalazi u intervalima od minimalno 5,2 do maksimalno 7,9. Najveću vrijednost hrvatskih pakiranih voda imaju prirodne izvorske vode "Cetina" i "Studena" sa 7,9 dok najnižu vrijednost ima prirodna mineralna voda "Jamnica" i to sa 6,1. "Agua do Fastio" od navedenih prirodnih mineralnih voda Portugala ima najveću pH vrijednost, i to 6, dok najmanju bilježi "Agua Salutis" sa 5,2. Sve ispitivane vode pokazuju blagu kiselost.



Slika 5. pH vrijednosti odabranih prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda Hrvatske i Portugala

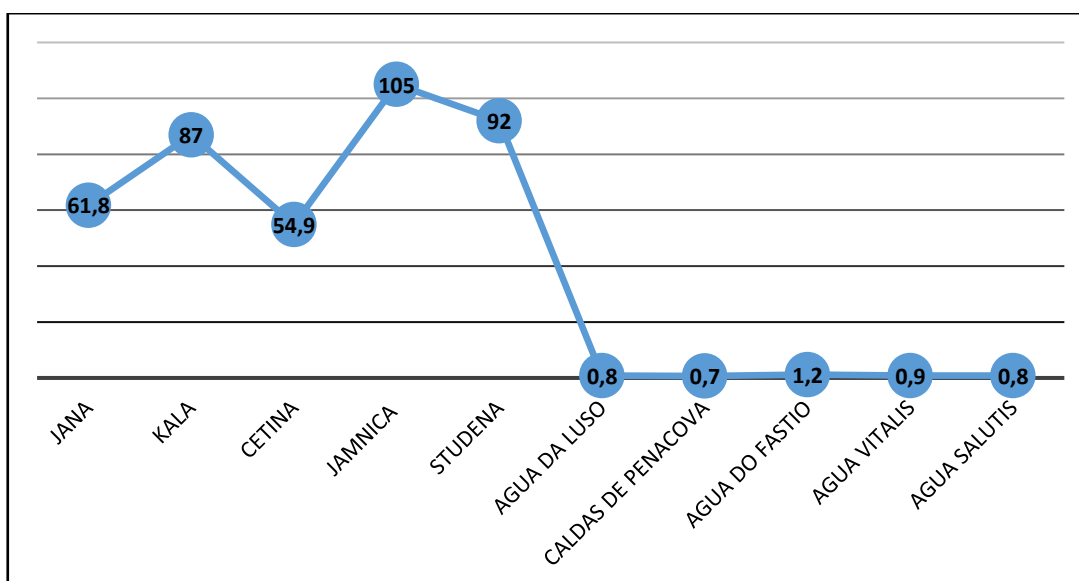
5.2. KONCENTRACIJE KALCIJA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

Kalcij je kemijski element koji pozitivno utječe na čvrstoću kostiju i zbog toga se povišeni unos kalcija posebno preporučuje djeci, trudnicama i ženama u menopauzi.

Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) u Znanstvenom mišljenju o referentnim vrijednostima kalcija navodi da se preporučene količine kalcija razlikuju za pojedine dobne skupine te one za djecu do punoljetnosti iznose 1150 mg/dan dok za dobne skupine iznad 18 godina iznosi 1000 mg/dan. Povećanu količinu kalcija, uslijed promjena u metabolizmu kalcija, trebaju uzimati trudnoće i dojenja te žene u dobi od 50 do 70 godina i to 1200 mg/dan.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) maksimalno dopuštena koncentracija kalcija u prirodnoj izvorskoj vodi nije određena te se za tumačenje dobivenih rezultata koriste preporuke Svjetske zdravstvene organizacije.

Prilikom usporedbe koncentracije kalcija u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala, uočava se značajna razlika među analiziranim pakiranim vodama jer je kod hrvatskih voda zastupljenost kalcija značajno veća u odnosu na portugalske. Na **slici 6** prikazana je koncentracija navedenog iona u odabranim pakiranim vodama. Prirodna mineralna voda "Jamnica" posjeduje najvišu koncentraciju kalcija i to 105 mg/L. Od preostalih odabranih hrvatskih pakiranih voda, najnižu zastupljenost ima prirodna izvorska voda "Cetina" sa 54,9 mg/L. **Slika 6** također pokazuje koncentracije kalcijeva kationa u izabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Portugala. Može se uočiti da se koncentracija kalcija u odabranim portugalskim vodama kreće od 0,7 mg/L (prirodna mineralna voda "Caldas de Penacova") do svega 1,2 mg/L (prirodna mineralna voda "Agua do Fastio"). Iz usporedbe koncentracija kalcija u odabranim hrvatskim i portugalskim vodama, vidljivo je da hrvatske vode sadrže značajno više kalcija te da su hrvatske vode značajniji izvor kalcija u odnosu na portugalske pakirane vode.



Slika 6. Koncentracije kalcija u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

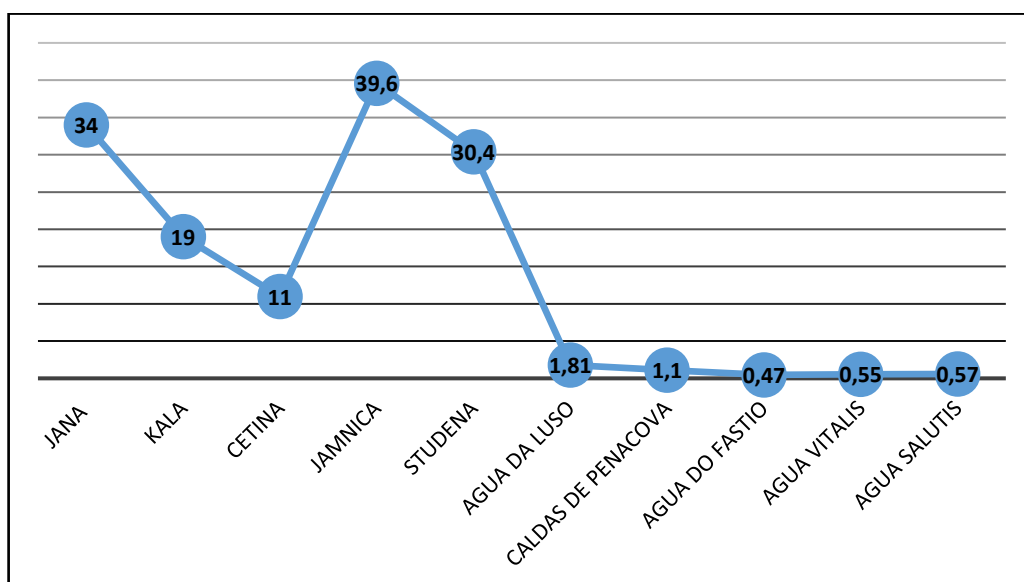
5.3. KONCENTRACIJE MAGNEZIJA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

Magnezij je rasprostranjen u prirodi gdje je najzastupljeniji u obliku oksida. U vodama magnezij dolazi u ioniziranom obliku i predstavlja značajan izvor bioraspoloživog magnezija važnog za ljudski organizam. Nedostatak magnezija u organizmu može uzrokovati poremećaje u radu živčanog, kardiovaskularnog i mišićnog sustava, no izloženost visokim koncentracijama magnezija može uzrokovati dijareju, a kod osoba s bubrežnim oboljenjima može uzrokovati hipertenziju, slabost mišića te komatozno stanje.

Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) u Znanstvenom mišljenju o referentnim vrijednostima magnezija navodi da se preporučene količine magnezija razlikuju za pojedine dobne skupine te za djecu do 3 godine iznosi 170 mg/dan, za djecu do 10 godina iznosi 230 mg/dan te za djecu 18 godina iznosi 300 mg/dan. Za odrasle osobe EFSA preporuča unos magnezija od 350 mg/dan za muškarce i 300 mg/dan za žene.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) maksimalno dopuštena koncentracija magnezija u prirodnoj izvorskoj vodi nije određena te se za tumačenje dobivenih rezultata koriste se preporuke Svjetske zdravstvene organizacije.

Kemijskim analizama određene su koncentracije magnezija u pakiranim vodama Hrvatske i Portugala, a dobivene vrijednosti prikazane su na **slici 7**. Uočava se da prirodna mineralna voda "Jamnica" ima najvišu koncentraciju magnezija koja iznosi 39,6 mg/L dok je najniža koncentracija izmjerena u prirodnoj izvorskoj vodi "Cetina" sa svega 11 mg/L. **Slika 7** također pokazuje da se prisutnost magnezijeva kationa u prirodnoj izvorskoj vodi "Studena" znatno razlikuje od preostale dvije hrvatske prirodne izvorske vode, "Kala" i "Cetina", koje imaju znatno manje zastupljenosti navedenog kationa u miligramu po litri vode. Koncentracije magnezija u prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Portugala su značajno manje nego u hrvatskim. Najveću koncentraciju navedenog iona u portugalskim vodama ima prirodna mineralna voda "Agua de Luso" i iznosi 1,81 mg/L dok najnižu ima prirodna mineralna voda "Agua do Fastio" sa 0,47 mg/L.



Slika 7. Koncentracije magnezija u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

5.4. KONCENTRACIJE NATRIJA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

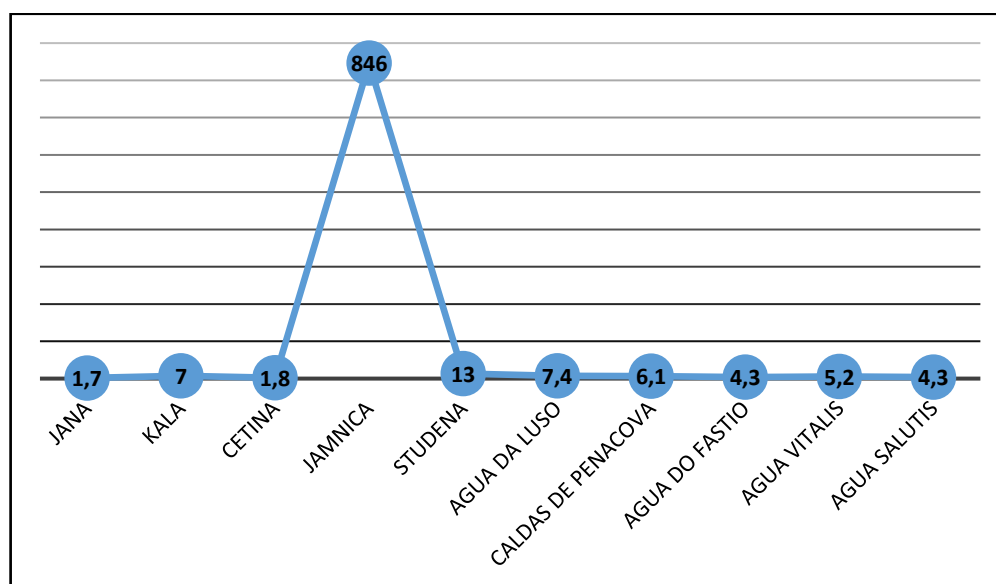
Natrijev ion je sveprisutan u vodi. Većina voda u prirodi sadrži manje od 20 mg/L natrija, no u pojedinim područjima zabilježene su koncentracije natrija i više od 250 mg/L. Izloženost visokim koncentracijama natrija može uzrokovati mučninu, povraćanje, konvulzije, grčenje i ukočenost mišića te moždani i plućni edem. Dojenačka populacija je dodatno ugrožena zbog nezrelosti bubrega. Naročito su ugrožena dojenčad s teškim gastrointestinalnim infekcijama kod kojih unos visokih koncentracija natrija može uzrokovati trajna neurološka oštećenja.

Tijekom posljednjeg desetljeća, epidemiološke studije sve češće naglašavaju i povezanost između povišenog unosa natrija i pojave hipertenzije, odnosno negativan utjecaj natrija na zdravstveno stanje kardiovaskularnih bolesnika.

Europska agencija za sigurnost hrane na temelju rezultata znanstvenih istraživanja o utjecaju unosa natrija na zdravlje, osobito kod osoba s kardiovaskularnim bolestima, preporučuje da dnevni unos natrija ne bih trebao biti veći od 2,0 g/dan u općoj odrasloj populaciji, dok se za mlađe dobne skupine, ovisno o njihovim potrebama i fizičkoj aktivnosti, preporučuju manje količine i to u rasponu od 0,2 do 1,7 g/dan za djecu u dobi od 0-10 godina.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) maksimalno dopuštena koncentracija natrija u prirodnoj izvorskoj vodi iznosi 200 mg/L, dok MDK vrijednost za prirodne mineralne vode nije određena.

Iz **slike 8** je vidljiva razlika analiziranog iona u hrvatskim i portugalskim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama. Uzimajući u obzir hrvatske vode, najveću koncentraciju pokazuje prirodna mineralna voda "Jamnica" i to 846 mg/L, dok najnižu vrijednost ima prirodna mineralna voda "Jana" sa svega 1,7 mg/L. **Slika 8** također pokazuje različite koncentracije natrijeva kationa u prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Portugala. Najveća koncentracija natrija zabilježena je u prirodnoj mineralnoj vodi "Agua de Luso" sa 7,4 mg/L, a najmanja u prirodnim mineralnim vodama "Agua do Fastio" i "Agua Salutis" od 4,3 mg/L. Koncentracije navedenog iona se ne razlikuju uvelike u prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Portugala, dok u hrvatskim vodama, prirodna mineralna voda "Jamnica" ima značajno veću zastupljenost od ostalih odabranih pakiranih voda.



Slika 8. Koncentracije natrija u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

5.5. KONCENTRACIJE KALIJA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

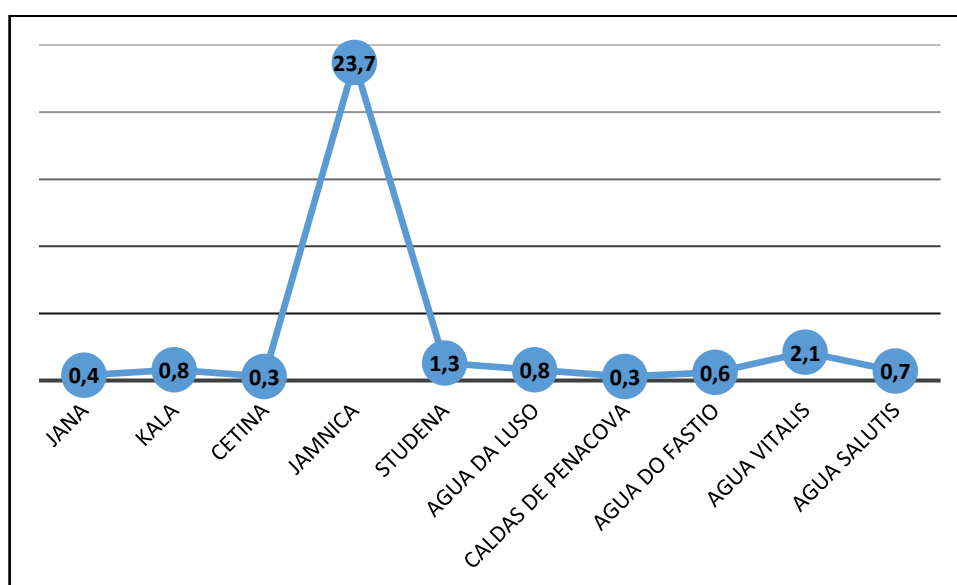
Kalij je esencijalni element, prisutan u svim biljnim i životinjskim tkivima. Primarni izvor kalija u općoj populaciji je hrana, a kalij se rijetko nalazi u povišenim koncentracijama u prirodnim vodama.

Izloženost organizma visokim koncentracijama kalija može uzrokovati povraćanje te štetne učinke na zdravlje kod osoba s oštećenom bubrežnom funkcijom, kod kardiovaskularnih bolesnika te djece s ograničenim bubrežnim funkcijama.

Europska agencija za sigurnost hrane, na temelju rezultata znanstvenih istraživanja o povezanosti unosa kalija i povećanog krvnog tlaka te povećanog rizika od moždanog udara, preporučila je najviši dnevni unos kalija od 3.500 mg/dan za odrasli dio populacije, a predlaže se AI od 3.500 mg/dan za odrasle muškarce i žene. Za dojenčad i djecu do punoljetnosti, raspon najviših preporučenih dnevnih vrijednosti kreće se od 750 do 3.500 mg/dan.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) maksimalno dopuštena koncentracija kalija u prirodnoj izvorskoj vodi iznosi 12 mg/L, dok MDK vrijednost kalija za prirodne mineralne vode nije definirana.

Iz **slike 9** možemo uočiti da se u odabranim pakiranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala koncentracije kalija kreću ispod 23,7 mg/L što je ujedno i najviša koncentracija i odnosi se na hrvatsku prirodnu mineralnu vodu "Jamnica". Najmanju zastupljenost navedenog iona u hrvatskim odabranim pakiranim vodama se nalazi u prirodnoj izvorskoj vodi "Cetina" sa svega 0,3 mg/L. Za portugalske odabrane pakirane vode, analizom je određena maksimalna koncentracija u prirodnoj mineralnoj vodi "Agua Salutis" sa svega 2,1 mg/L, a minimalna u prirodnoj mineralnoj vodi "Caldas de Penacova" i iznosi 0,3 mg/L.



Slika 9. Koncentracije kalija u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

5.6. KONCENTRACIJE KLORIDA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

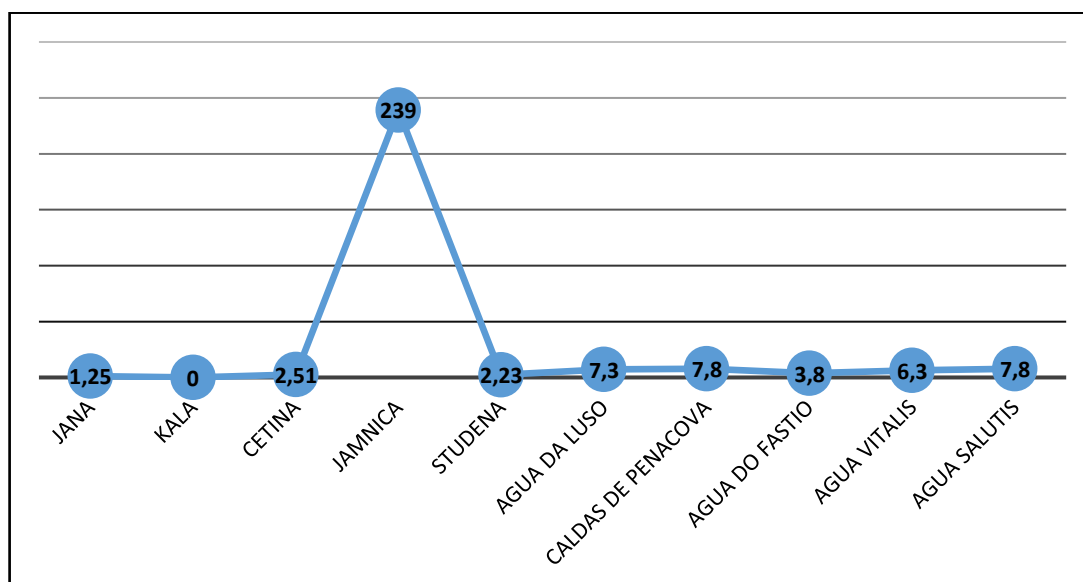
Kloridi prisutni u vodi najčešće potječu iz prirodnih izvora, odnosno minerala prirodno prisutnih u tlu, a u priobalnom dijelovima, pojava klorida u vodonosnicima može biti posljedica prodora i miješanja podzemne vode s morskom vodom. Koncentracije klorida u vodi više od 250 mg/l daju slankast okus vodi. Glavni izvor unosa klorida u organizam je hrana, dok se vodom u tijelo prosječno unosi 8 % ukupnog unosa klorida.

Istraživanja pokazuju da povećani unos klorida ne uzrokuje značajnije toksične učinke u ljudskom organizmu osim kod bolesnika s poremećajem rada bubrega i kardiovaskularnim oboljenjima.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) maksimalno dopuštena koncentracija klorida u prirodnoj izvorskoj vodi iznosi 250 mg/L, dok MDK vrijednost klorida za prirodne mineralne vode nije propisana.

Na **slici 10** prikazane su koncentracije klorida odabranih prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda Hrvatske i Portugala.

Najviša koncentracija klorida zabilježena kod hrvatskih pakiranih voda je u prirodnoj mineralnoj vodi "Jamnica" sa 239 mg/L, dok je najniža koncentracija klorida zabilježena kod prirodne mineralne vode "Jana" od 1,25 mg/L. Za prirodnu izvorsku vodu "Kala" nemamo podatke analize navedenog iona. Usporedbom vrijednosti koncentracija klorida u odabranim portugalskim pakiranim vodama može se uočiti da se rezultati uvelike ne razlikuju. Prirodna mineralna voda "Agua do Fastio" ima najmanju zastupljenost ispitivanog aniona s 3,8 mg/L, a najveću zastupljenost imaju prirodne mineralne vode "Caldas de Penacova" i "Agua Salutis" i iznose 7,8 mg/L.



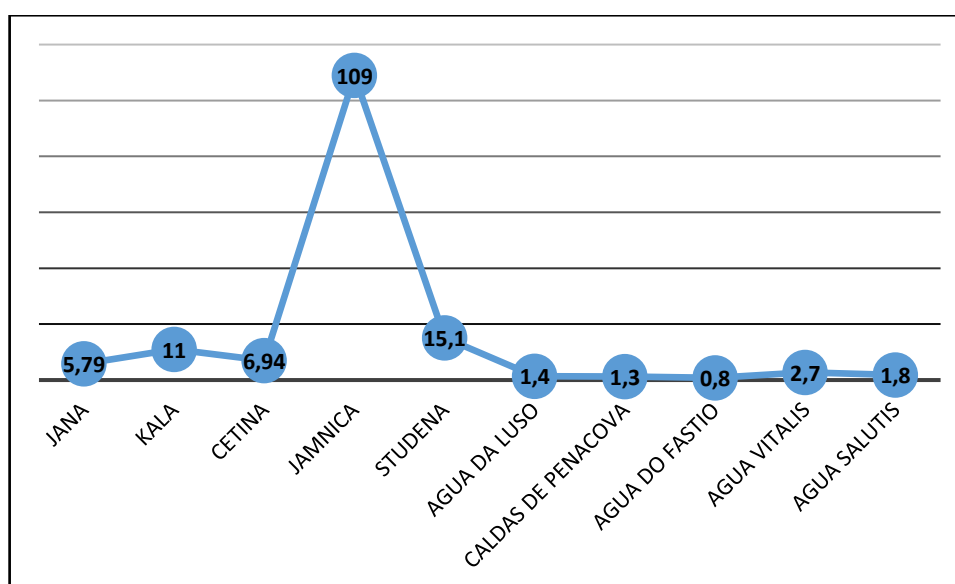
Slika 10. Koncentracije klorida u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

5.7. KONCENTRACIJE SULFATA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

Sulfati se prirodno javljaju podzemnim vodama, a mogu biti i posljedica ljudskih aktivnosti. Čovjek je najznačajnije sulfatima izložen putem hrane, no ukoliko su ioni sulfata prisutni u povišenim koncentracijama u vodi zajedno s povišenim koncentracijama magnezija, mogu izazvati laksativni učinak.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) maksimalno dopuštena koncentracija sulfata u prirodnoj izvorskoj vodi iznosi 250 mg/L, dok MDK vrijednost sulfata za prirodne mineralne vode nije propisana.

Na **slici 11** prikazane su koncentracije sulfata u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala. Što se tiče hrvatskih odabranih pakiranih voda, može se uočiti da prirodna mineralna voda "Jamnica" ima najvišu koncentraciju sulfata i to 109 mg/L. Najmanja koncentracija sulfata zabilježena je kod prirodne mineralne vode "Jana" od 5,79 mg/L. Za razliku od prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda Hrvatske, portugalske odabrane pakirane prirodne izvorske i prirodne mineralne vode pokazuju znatno manje koncentracije sulfata. Stoga najmanju koncentraciju bilježi prirodna mineralna voda "Agua do Fastio" sa 0,8 mg/L, dok najveću prirodna mineralna voda "Agua Vitalis" sa svega 2,7 mg/L.



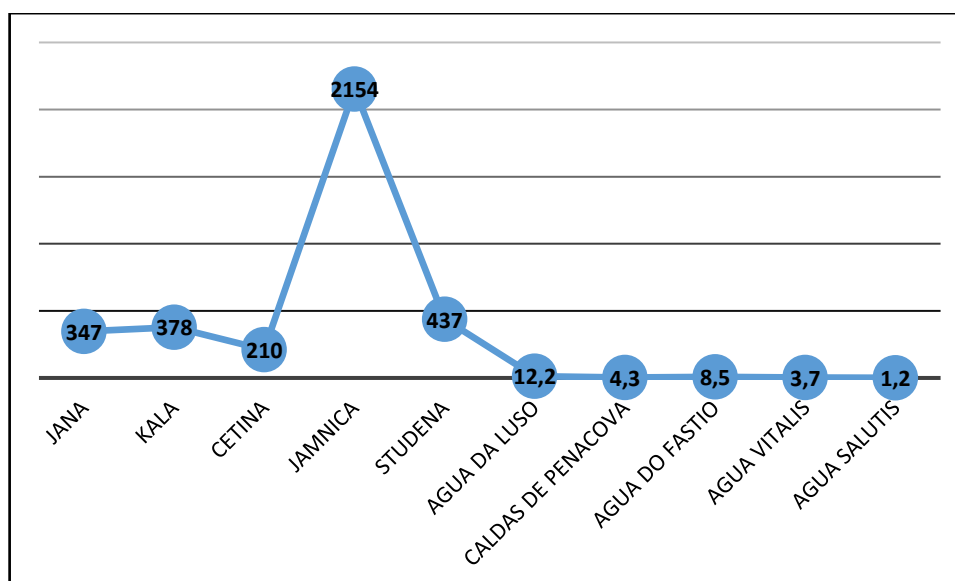
Slika 11. Koncentracije sulfata u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

5.8. KONCENTRACIJE BIKARBONATA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

Koncentracija prisutnih bikarbonata u prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala se razlikuju se uslijed geološkog sastava tla koje uvjetuje i kemijski sastav podzemnih voda, odnosno vrste stijena s kojima voda u podzemlju dolazi u kontakt. Bikarbonati nastaju otapanjem slobodnog ugljikovog dioksida koji se osim na HCO_3^- , razlaže se na H^+ ione, a zatim se raščlanjuje na hidroksilne ione koji povećavaju bazičnost vode. Bikarbonati nema štetno djelovanje na ljudsko zdravlje, štoviše, znanstvena istraživanja su pokazala povoljan učinak tijekom svakodnevnog unosa na masnoću u krvi i na krvni tlak. Dodatno tome, bikarbonati potpomažu održavanju alkalne razine tijela čime smanjuju izlučivanje korisnih minerala, magnezija, kalija i kalcija. Također vode s povišenom koncentracijom bikarbonata omogućavaju olakšanu digestiju hrane.

Rezultati usporedbe koncentracije HCO_3^- u pakiranim vodama Hrvatske i Portugala prikazani su na **slici 12** gdje je uočljivo da hrvatske pakirane vode posjeduju značajno više koncentracije bikarbonata u odnosu na portugalske pakirane vode. Veća količina bikarbonata u hrvatskim vodama posljedica je prolaska podzemnih voda kroz sedimentne stijene bogate karbonatima.

Najveću koncentraciju u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske ima prirodna mineralna voda "Jamnica" sa 2154 mg/L, dok najmanju zastupljenost pokazuje prirodna izvorska voda "Cetina" sa svega 210 mg/L. U usporedbi portugalskih prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda na **slici 12** uočava se da je najviša koncentracija bikarbonata prisutna u prirodnoj mineralnoj vodi "Agua de Luso" i iznosi 12,2 mg/L, a najmanja u prirodnoj mineralnoj vodi "Agua Salutis" sa 1,2 mg/L.



Slika 12. Koncentracija bikarbonata u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

5.9. KONCENTRACIJE NITRATA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

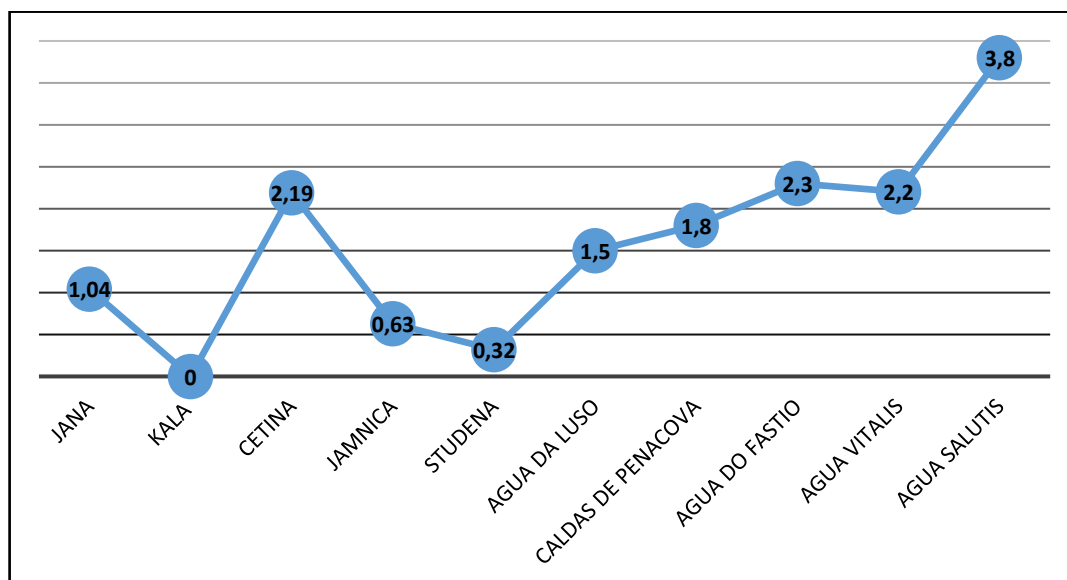
Nitrati su čest sastojak podzemnih i površinskih voda. Pojava povećanih koncentracija nitrata u vodama može biti posljedica geološkog sastava tla ili ljudskih aktivnosti.

Konzumacija vode s povišenom koncentracijom nitrata može uzrokovati pojavu methemoglobinemije uzrokovane vezanjem nitrita za željezo u hemoglobinu crvenih krvnih zrnaca, a pri kroničnoj izloženosti moguća je pojava karcinoma uslijed izlaganja organizma nitrozaminima koji nastaju tijekom reakcije nitrata s u tijelu prisutnim aminima.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) maksimalno dopuštena koncentracija nitrata u prirodnoj izvorskoj i prirodnoj mineralnoj vodi iznosi 50 mg/L.

Koncentracije nitrata u prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala prikazane su na **slici 13**. Kod hrvatskih voda, koncentracija nitrata se kreće u rasponu od 2,19 mg/L, što je i određena koncentracija za prirodnu izvorsku vodu "Cetina", i do 0,32 mg/L, što odgovara koncentraciji prirodne izvorske vode "Studena". Za prirodnu izvorsku vodu "Kala" nemamo podatke analize navedenog iona. Vrijednosti analiziranog iona u prirodnim

izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Portugala pokazuju maksimalne vrijednosti u odabranoj pakiranoj prirodnoj mineralnoj vodi "Agua Salutis" gdje iznosi 3,8 mg/L, dok je minimalna vrijednost određena u prirodnoj mineralnoj vodi "Agua da Luso" sa 1,5 mg/L.



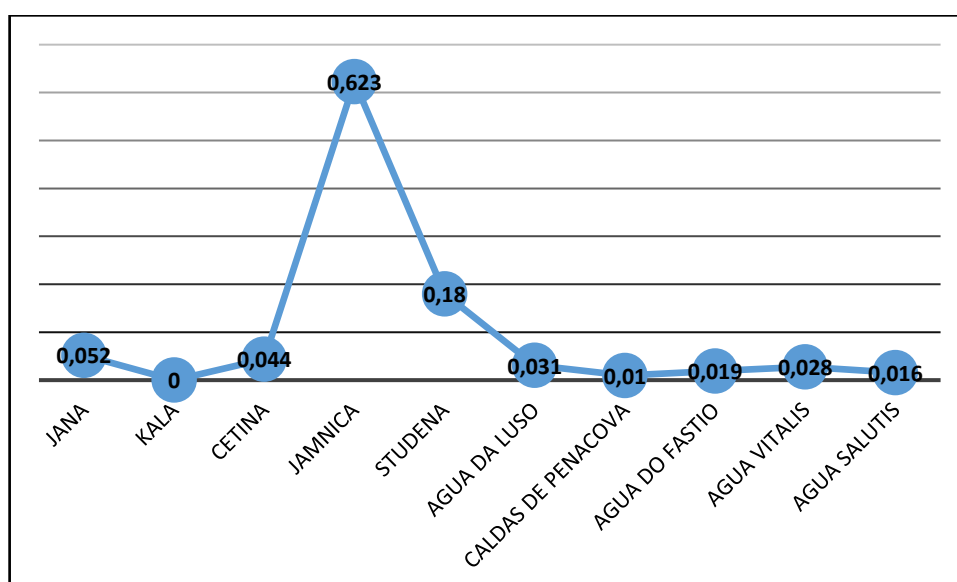
Slika 13. Koncentracija nitrata u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

5.10. KONCENTRACIJE FLUORIDA U ODABRANIM PRIRODNIM IZVORSKIM I PRIRODNIM MINERALNIM VODAMA HRVATSKE I PORTUGALA

Pojava fluorida u vodi može biti posljedica geološkog sastava tla ili rezultat provođenja postupka fluoriranja vode koja se u pojedinim državama u svijetu provodi sa svrhom prevencije pojave zubnog karijesa. No, zbog uočene pojave dentalne fluoroze i rezultata više studija koje indiciraju povezanost izloženosti i unosa fluora i pojave karcinoma, europske države su zabranile fluoriranje vode. Ipak, u malim količinama, fluoridi prisutni u vodi doprinose oralnom zdravlju.

Prema Pravilniku o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama (NN 85/2019) maksimalno dopuštena koncentracija fluorida u prirodnoj izvorskoj vodi iznosi 1,5 mg/L, dok je u prirodnoj mineralnoj vodi dozvoljena koncentracija fluorida od 5 mg/L.

Koncentracije fluorida u prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala prikazane su na **slici 14**. Iz prikaza može se zaključiti da usporedbom prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda Hrvatske, najveću koncentraciju ima prirodna mineralna voda "Jamnica" i to 0,623 mg/L, a najmanju prirodna izvorska voda "Cetina" sa svega 0,044 mg/L. Za prirodnu izvorsku vodu "Kala" nemamo podatke analize navedenog iona. Što se tiče prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda Portugala, maksimalna koncentracija je prisutna u prirodnoj mineralnoj vodi "Agua da Luso" gdje je navedeni ion prisutan sa 0,031 mg/L, dok je najmanje zastupljen u prirodnoj mineralnoj vodi "Caldas de Penacova" sa 0,010 mg/L.



Slika 14. Koncentracija fluorida u odabranim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama Hrvatske i Portugala

6. ZAKLJUČCI

Na temelju rezultata istraživanja provedenih u sklopu ovog rada i usporedbe koncentracija dominantnih iona u hrvatskim i portugalskim prirodnim izvorskim i prirodnim mineralnim vodama, izvedeni su sljedeći zaključci:

1. pH vrijednost, odnosno negativan logaritam koncentracije vodikovih iona, hrvatskih i portugalskih pakiranih voda značajno se razlikuje i kreće se u rasponu od 5,2 do 7,9. Prosječno hrvatske pakirane vode imaju povišenu pH vrijednost, dok portugalske vode imaju niže pH vrijednosti. Najvišu pH vrijednost ima prirodne izvorske vode "Cetina" i "Studena" od 7,9, dok najnižu pH vrijednost ima prirodna mineralna voda "Agua Salutis".
2. Koncentracije kalcija značajno se razlikuju kod hrvatskih i portugalskih voda, a veće udjele kalcija posjeduju hrvatske vode. Najvišu koncentraciju kalcija posjeduje prirodna mineralna voda "Jamnica" (105 mg/L), a najmanju prirodna mineralna voda "Caldas de Penacova" (0,7 mg/L).
3. Koncentracije magnezija razlikuju se kod hrvatskih i portugalskih voda, i više koncentracije posjeduju hrvatske vode. Najvišu koncentraciju ima prirodna mineralna voda "Jamnica" (39,6 mg/L), a najnižu "Agua do Fastio" (0,47 mg/L).
4. Koncentracije natrija niske su i kod portugalskih i kod hrvatskih voda, osim kod prirodne mineralne vode "Jamnica" koja ima 846 mg Na/L.
5. Koncentracija kalija ujednačena je i kod odabranih pakiranih portugalskih i hrvatskih voda, osim kod prirodne mineralne vode "Jamnica" koja sadrži 23,7 mg K /L. Najniža koncentraciju kalija ima voda "Caldas de Penacova" (0,3 mg/L).
6. Koncentracija klorida niska je u većini hrvatskih i portugalskih pakiranih voda, iako prosječno nešto su više koncentracije klorida kod portugalskih voda. Udjelom klorida značajno od prosjeka odstupa prirodna mineralna voda "Jamnica" s 239 mg/L, dok se koncentracija klorida od ostalih odabranih pakiranih voda kreće u rasponu od 1,25 do 7,8 mg/L.
7. Koncentracije sulfata se razlikuju u hrvatskim i portugalskim pakiranim vodama. Hrvatske vode imaju prosječno više koncentracije ispitivanog iona u odnosu na portugalske, no iznimno visoku koncentraciju sulfata ima prirodna mineralna voda "Jamnica" koja sadrži 109 mg/L sulfata. Najnižu koncentraciju sulfata ima prirodna mineralna voda "Agua do Fastio" od svega 0,8 mg/L.

8. Analizom kemijskog sastava utvrđeno je da se udjeli bikarbonata u odabranim hrvatskim i portugalskim pakiranim vodama značajno razlikuju. Kod hrvatskih voda koncentracije bikarbonata su prosječno više i kreću se u rasponu od 210 mg/L kod prirodne izvorske vode „Cetine“ do 2154 mg/L kod prirodnoj mineralnoj vodi "Jamnica". Portugalske pakirane vode imaju znatno niže koncentracije bikarbonata koje su ujednačenih vrijednosti te u rasponu od 1,2 do 12,2 mg/L.
9. Koncentracije nitrata niske su u obje grupe ispitanih voda, no nešto više koncentracije nitrata bilježi se kod portugalskih voda. Najviša koncentracija nitrata zabilježena je kod prirodne mineralne vode "Agua Salutis" (3,8 mg/L), dok kod prirodne izvorske vode "Kala" prisutnost nitrata nije utvrđena.
10. Koncentracija fluorida ujednačeno je niska i kod hrvatskih i kod portugalskih voda i kreće se u rasponu od 0 do 0,18 mg/L. Iznimka je prirodne mineralne vode "Jamnica", koja posjeduje 0,623 mg/L fluorida.

Uočene razlike između prirodnih izvorskih i prirodnih mineralnih voda Hrvatske i Portugala su posljedica geološkog sastava, odnosno dugotrajnog kontakta prirodne mineralne i prirodne izvorske vode s pojedinim vrstama minerala u podzemlju.

Svi ispitani parametri kvalitete odabranih hrvatskih i portugalskih pakiranih voda bili su u skladu s Pravilnikom o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama NN 85/2019 (Ministarstvo poljoprivrede, 2019).

7. LITERATURA

- Agua Vitalis: *Agua Mineral Natural*, n.d. <https://www.vitalis.pt/agua-mineral-natural/#cDhcbT2dZkCHr> [26.8.2021]
- APN, Associação Portuguesa de Nutrição: *Águas: da captação ao consumo*. Associação Portuguesa de Nutrição, Porto, 2020.
- Anić V: *Pravopisni priručnik* : dodatak Velikom rječniku hrvatskoga jezika. Novi Liber, Zagreb, 2004.
- Briški, F: *Zaštita okoliša*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i Element d.o.o., Zagreb, 2016.
- Caldas de Penacova: *A Água*, n.d. <https://www.caldasdepenacova.pt/a-agua/> [26.8.2021.]
- Cetina: *Zašto Cetina*, n.d. <https://www.cetina.hr/zasto-cetina/> [26.8.2021]
- DGEG, Direção-Geral de Energia e Geologia: *Águas de Nascente*, 2020 <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/geologia/recursos-hidrogeologicos/exploracao-de-aguas-de-nascente/aguas-de-nascente/> [19.8.2021]
- DGEG, Direção-Geral de Energia e Geologia: *HM-22 - Caldas de Penacova*, 2016a <https://hidrogenoma.javali.pt/agua-mineral-natural/caldas-de-penacova> [26.8.2021.]
- DGEG, Direção-Geral de Energia e Geologia: *HM-56 - Água do Fastio*, 2016b <https://hidrogenoma.javali.pt/agua-mineral-natural/agua-do-fastio> [26.8.2021.]
- Facts i Factors: *The Global Bottled Water Market Size & Share Predicted to Reach USD 400 Billion by 2026: FnF Research*, 2021 <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2021/03/08/2188756/0/en/The-Global-Bottled-Water-Market-Size-Share-Predicted-to-Rich-USD-400-Billion-by-2026-FnF-Research.html?fbclid=IwAR0Af1KL9R8af4SL423pUFnZ2WbkugUPL78JyC9gA5qoHJJRQWwNWrmRhQ> [19.8.2021.]
- GOV.UK, Government UK: *Spring water: how to produce and label*, 2020 <https://www.gov.uk/guidance/spring-water-how-to-produce-and-label#radioactive> [19.8.2021.]
- GVR, Grand View Research: *Bottled Water Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Purified, Mineral, Spring, Sparkling, Distilled), By Region (North America, Asia Pacific, Europe, CSA, MEA), And Segment Forecasts*, 2021. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bottled-water-market?fbclid=IwAR3WPfVu4luYMDctIDcVdJtqQxIBuDyZpBwAC5aLVtX4Io9qVkekUKtBMMA> [19.8.2021]
- Habuda-Stanić, M, *Tehnologija vode i obrada otpadnih voda*. Prezentacije predavanja. [19.8.2021.]
- IBWA, International Bottled Water Association: *Environment & Health*, n.d.a <https://bottledwater.org/environment-health/> [19.8.2021.]

- IBWA, International Bottled Water Association: *Packaging*, n.d.b <https://bottledwater.org/packaging/> [19.8.2021.]
- IOM, Institute of Medicine (IOM): *Dietary reference intakes for water, potassium, sodium, chloride and sulfate*. The national Academies, Food and nutrition board, Washington, DC, 2004.
- Jamnica: *Pakiranje i recikliranje*, n.d. <https://jamnica.company/odrzivost/pakiranje-i-recikliranje/> [19.8.2021.]
- Makhdoumi P, Amin AA, Karimi H, Pirsahab M, Kim H, Hossini H: Occurrence of microplastic particles in the most popular Iranian bottled mineral water brands and an assessment of human exposure. *Journal of Water Process Engineering*, 39, 101708., 2021.
- Marques, JM i sur.: Tracing the dynamics of thermal waters using a multitechnique approach (Serra da Estrela, Central Portugal). U *Seminário sobre Águas Subterrâneas*. LNEC Lisabon, 2007.
- Ministarstvo poljoprivrede: Pravilnik o prirodnim mineralnim, prirodnim izvorskim i stolnim vodama. Narodne novine 85/2019.
- Ministarstvo poljoprivrede: Popis prirodnim mineralnih voda i prirodnih izvorskih voda priznatih u Republici Hrvatskoj. Narodne novine 39/2020.
- Ministarstvo zdravlja: Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju. Narodne novine 125/2013.
- Orquidia Neves M, Marques J, G.M. Eggenkamp H: Lithium in Portuguese Bottled Natural Mineral Waters – Potential for Health Benefits. *Environmental Research and Public Health*, 17(22), 8369, 2020.
- Piljac, I: *Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode*. Media Print - Tiskara Hrastić d.o.o., Zagreb, 2010.
- Peh Z, Šorša A, Halamić J: Composition and variation of major and trace element sin Croatian bottled waters. *Journal of Geochemical Exploration*, 107:227-237, 2010.
- Schmid P, Welle F: Chemical Migration from Beverage Packaging Materials – A Review. *Beverages*, 6(2), 37, 2020.
- Schutt, K: *Voda izvor ljepote i zdravlja*. Knjiga i dom, Zagreb, 1999.
- Skoog, DA, West, DM, Holler, FJ, Kujundžić, N, Živčić-Alegretti, V, Živković, A: *Osnove analitičke kemije*. Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- Small, H, Stevens, TS, Bauman, WC: Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*, 47:1801-1809, 1975.
- Studena: *Studena*, n.d. <https://studena.hr/studena/> [26.8.2021.]

Stumm, W: Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 120:143-166, 1997.

Šimunić, I: *Uređenje voda*. Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, 2013.

Termas Luso: *Segredos da Água*, n.d. <https://termasdeluso.pt/agua/> [26.8.2021.]

Tušar B: *Pročišćavanje otpadnih voda*. Kiege, Zagreb, 2009.