

## Propozycje łącznego wykorzystania wybranych wód siarczkowych i wód mioceńskich do produkcji preparatów farmaceutycznych

## Suggestions of combined use of selected sulphurous waters and miocene waters in the production of pharmaceutical preparations

## Предложения по комбинированному использованию отдельных сульфидных вод и подземных вод миоцена для производства фармацевтических препаратов

Michał Drobnik, Teresa Latour, Danuta Sziwa

Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych, Poznań

### STRESZCZENIE

**Wstęp:** Do produkcji preparatów farmaceutycznych lub kosmetycznych w różnych postaciach (maści, żele, pasty, balsamy, toniki, szampony) i formach (kąpiele, smarowania) wykorzystuje się między innymi surowce naturalne mineralne, np. solanki siarczkowe oraz borowiny. Ich aktywnymi biochemicznie składnikami są sole mineralne (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, J, związki S(II) w postaci H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) oraz kwasy humusowe – główne składniki borowin.

**Cel:** Celem badań było sprawdzenie, czy do produkcji niektórych z ww. preparatów można wykorzystać mieszaniny solanek siarczkowych i wód brunatnych poziomu mioceńskiego zawierających kwasy humusowe w celu uzyskania wzmożonego działania biochemicznego.

**Materiał i metody:** Materiał do badań stanowiły wody chlorkowo-sodowe (solanki), siarczkowe i jodkowe, pochodzące z Wełnina, Lasu Winiarskiego i Solca-Zdroju, oraz brunatne (zawierające kwasy humusowe) wody z poziomu mioceńskiego, pochodzące z Wielkopolski. Oznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne i chemiczne badanych wód. Wykreślono rzeczywiste widma absorpcyjne w zakresie UV-VIS badanych wód mioceńskich i ich mieszanin z solankami siarczkowymi. Różniczkowe IV rzędu widma absorpcyjne zawierające charakterystyczne piki absorpcyjne kwasów humusowych porównano z widmami wzorcowych kwasów humusowych (f. Fluka).

**Wyniki:** Badane wody siarczkowe zawierały związki S(II) w postaci H<sub>2</sub>S i HS<sup>-</sup> w stężeniu od 48,4 do 830,0 mg/dm<sup>3</sup>; mineralizacja ogólna tych wód wynosiła od 1,41% (ujęcie „Las Winiarski 2”) do 3,97% (ujęcie „Malina”). Zastosowane w badaniu wody mioceńskie o mineralizacji ogólnej od 0,08% do 0,16% są typu wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowego zawierające kwasy humusowe w ilości od 188,6,0 mg/dm<sup>3</sup> (Sepno) do 1501,8 mg/dm<sup>3</sup> (Obrzycko). Z analizy widm wynika, że największe stężenie kwasów humusowych w fazie wodnej danej mieszaniny uzyskano po zmieszaniu badanych wód mioceńskich z solankami siarczkowymi z ujęć „Malina” i „Las Winiarski 2”.

**Wnioski:** Zmieszanie badanych solanek siarczkowych z wodami mioceńskimi nie wpływa destrukcyjnie na strukturę kwasów humusowych oraz na formę związków siarki (II). Wody mioceńskie mogą służyć jako dodatek do wód siarczkowych, zwłaszcza z ujęcia „Las Winiarski 2” oraz „Malina”, w produkcji preparatów do kąpieli oraz smarowań (balsamy, żele).

**Słowa kluczowe:** lecznicza woda mineralna siarczkowo-siarkowodorowa, woda mioceńska, preparaty farmaceutyczne, związki humusowe, różniczkowe widmo absorpcji UV-VIS

**SUMMARY**

**Introduction:** Natural mineral raw materials as: sulphur salines and peats are used for production of some pharmaceutical and cosmetic preparations in various forms (pastes, gels, balms, tonics, shampoos) and for different applications (baths, ointments). Biochemically active ingredients of natural raw materials are mineral salts ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{S(II)}$  compounds in form  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) and humic acids – basic components of peats.

**Objective:** The aim of this research was the determination possibilities of usage mixtures of sulphur brines and brown Miocene waters containing humic acids in production of cosmetic and pharmaceutical products to intensify and combine their biochemical effect.

**Materials and methods:** Examined were natural sodium chloride waters (natural salines) and iodide waters from Wełnin, Las Winiarski and Solec-Zdrój intakes as well as brown (containing humic acids) Miocene waters from Wielkopolska region. Determined were basic physicochemical and chemical properties of analysed waters. Outlined were actual UV-VIS absorption spectra of examined Miocene waters as well as mixtures of Miocene waters with natural salines. Differential 4<sup>th</sup> degree absorption spectra with characteristic peaks of humic acids compared were to adequate spectra for exemplaries humic acids (f.Fluka).

**Results:** Examined natural sulphur waters contained  $\text{S(II)}$  compounds in form of:  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HS}^-$  in concentration from 48.4 to 830.0  $\text{mg/dm}^3$ ; total mineralization of these waters fluctuates from 1.41% ("Las Winiarski 2" intake) to 3.9% ("Malina" intake). Examined were Miocene waters of low mineralization (0.8-0.16%) containing bicarbonate, chloride and sodium and humic acids in amount from 188.6  $\text{mg/dm}^3$  (Sepno) – up to 1501.8  $\text{mg/dm}^3$  (Obrzycko). The results of spectral analysis demonstrates that the highest concentration of humic acids in water solution of the mixture were noticed when mixing: waters from Miocene platform and sulphide salines from intakes: "Las Winiarski 2" and "Malina".

**Conclusions:** Mixing processes of examined "Miocene" waters has not destructive effect on a structure of humic acids and on a form of occurrence of sulphur (II) compounds. Miocene waters may be also used as supplement of sulphur waters particularly from intakes: "Las Winiarski 2" and "Malina" in production of products for baths and ointments (balms, gels).

**Key words:** therapeutic sulphide-hydrosulphuric mineral water, water Miocene layer, pharmaceutical preparations, humic substances, differential absorption spectra UV-VIS

**РЕЗЮМЕ**

**Введение:** При изготовлении фармацевтических или косметических препаратов различных форм (мази, гели, пасты, лосьоны, тоники, шампуни) и для различных способов использования (ванны, смазывание) применяют минеральное сырье – сероводородные воды и грязи. Их биохимически активными ингредиентами являются минеральные соли ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{J}$ , соединения  $\text{S(II)}$  в виде  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), а также гуминовые кислоты – основные компоненты лечебных грязей.

**Цель:** Цель исследования состояла в определении возможности использования в производстве некоторых выше указанных препаратов – смеси сероводородных вод и коричневых вод миоцена, содержащих гуминовые кислоты, для усиления их биохимических свойств.

**Материалы и методы:** Материал для исследования включал сульфидные (сероводородные) хлоридно-натриевые воды, йодит из Вельнины, Лесу Винярского и Сольца-Здроя, а также коричневые (содержащие гуминовые кислоты) воды с уровня миоцена региона Велькопольского. Определены основные физико-химические и химические свойства исследуемых вод. Изготовлены характерные спектры поглощения в УФ-VIS исследуемых вод «миоцена» и их смесей с сульфидными водами. Различные спектры поглощения четвертого уровня, содержащие характерные пики поглощения гуминовых кислот, сравненно с эталонными спектрами гуминовых кислот (f.Fluka).

**Результаты:** Исследуемые сульфидные воды содержащие соединения  $\text{S(II)}$  в виде  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HS}^-$  в концентрации от 48,4 до 830,0  $\text{mg/dm}^3$ ; общая минерализация воды указанных вод составляла от 1,41% (забор Лес Винярский 2) до 3,97% (заб. Малина). Используемые в исследовании воды миоцена это: (0,08-0,16%) гидрокарбонатно-натриево-хлоридные воды содержащие гуминовые кислоты в количестве от 188,6,0  $\text{mg/dm}^3$  (Серно) в 1501,8  $\text{mg/dm}^3$  (Обжыско). Анализ спектров показал, что наивысшая концентрация гуминовых кислот в водной фазе в смеси, полученной при смешивании вод миоцена с сульфидными водами из заборов: «Малина» и «Лес Винярский 2».

**Выводы:** Смешивание исследуемых сульфидных вод с водами миоцена не разрушают ни структуру гуминовых кислот, ни присутствующую форму соединений серы (II). Миоценовые воды могут служить дополнением к сульфидным водам в частности из заборов «Лес Винярски 2» и «Малина» при производстве средств для ванн и материалов для смазывания (лосьоны, гели).

**Ключевые слова:** лечебная минеральная вода сульфидно-сероводородная, воды миоценовые, фармацевтические препараты, гуминовые соединения, различные спектры поглощения UV-VIS

## WSTĘP

Preparaty farmaceutyczne i kosmetyczne produkowane na bazie naturalnych surowców leczniczych (mineralnych, np. sole lecznicze, lub organicznych, np. borowiny), niekiedy z dodatkiem substytutów roślinnych, są coraz bardziej popularne. Dostępne w wielu postaciach – maści, żeli, szampionów, toników, past, balsamów, kremów itp. – są przeznaczone do stosowania zewnętrznego. W skład różnych preparatów wchodzi np. związki humusowe wyodrębnione z borowin, sole mineralne np. iwonicka sól jodobromowa, czy też solanki siarczkowe.

Związki humusowe zawarte w borowinie stosowane na skórę wykazują m.in. działanie przeciwzapalne i ściągające [1], podobnie jak występujące w wodach siarczkowo-siarkowodorowych związki siarki (II) [2], powodujące ponadto odbudowę naskórka i zwiększające miękkość skóry [3, 4]. Biodostępność i aktywność kwasów humusowych (fulwowych, hymatomelanowych, huminowych) zależy od ich stężenia i postaci chemicznej, zwłaszcza rozpuszczalności w wodzie [5]. Forma związków siarki (II) ( $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ) oraz ich stosunki ilościowe zależą od odczynu wody [6].

Celem opracowania jest ocena możliwości wykorzystania do produkcji preparatów farmaceutycznych oraz dermokosmetyków solanek siarczkowych i związków humusowych z wód brunatnych z poziomu mioceńskiego [7, 8], jak również sprawdzenie, czy skutek ich zmieszania nie nastąpi dezaktywacja najbardziej czynnych biochemicznie składników.

## MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły wody:

- a) lecznicze siarczkowo-siarkowodorowe pochodzące z Solca-Zdroju i jego okolic:
  - 3,97% chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa z ujęcia „Malina”,
  - 2,0% chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa z ujęcia „Solec 2” („Karol”),
  - 1,99% chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa z ujęcia „Szyb Solecki”,
  - 1,64% chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa z ujęcia „Solec 2B”,
  - 1,41% chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa z ujęcia „Las Winiarski 2”.
- b) podziemne wody brunatne z mioceńskich warstw wodonośnych, pochodzące z ujęć w czterech miejscowościach na terenie Wielkopolski:
  - 0,16% mineralna wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowa, żelazista, humusowa, z Obrzycka koło Szamotuł,
  - 0,14% mineralna chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowa, humusowa z Brączewa koło Szamotuł,
  - 0,10% mineralna wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowa, żelazista, humusowa, z Sepna koło Kościana,
  - 0,08% humusowa z Poznania (ul. Szkolna).

Oznaczono podstawowe parametry fizykochemiczne i chemiczne wód:

- metodą elektrometryczną za pomocą laboratoryjnego przyrządu wielofunkcyjnego typu CX-701 (f. Elmetron) z wykorzystaniem czujnika temperatury PT-100 (f. El-

metron) i elektrod: pH (elektrody pH-metrycznej ERH-11, f. Hydromet), przewodnictwo elektryczne właściwe (elektrody typu EC-60 f. Elmetron), zawartość fluorków (elektrody fluorkowej Orion 9609BNWP f. Thermo), zawartość jodków (elektrody jodkowej f. Detektor i odniesienia typu RL-100 f. Hydromet);

- metodą fotometrii płomieniowej (z wykorzystaniem aparatu BWB-XP): zawartość sodu, potasu;
- metodą grawimetryczną: zawartość siarczanów i kwasów humusowych;
- metodą miareczkową: zawartość wapnia, magnezu, chlorków, wodorowęglanów, siarkowodoru i wodorosiarczków.

Solanki siarczkowe mieszano z określoną wodą z poziomu mioceńskiego w proporcji 1:1 w tej samej objętości mieszaniny.

Po 24 godzinach przechowywania mieszaniny w temperaturze pokojowej próby odwirowywano i mierzono odczyn (pH) roztworów. Powstające w próbach osady rozpuszczano w  $10\text{ cm}^3$  0,1n NaOH w celu rozpuszczenia kwasów humusowych.

Wykreślono spektrogramy roztworów (znad osadu i rozpuszczonych w NaOH osadów) w zakresie 200-800 nm, tj. w zakresie bliskiego nadfioletu i części widzialnej promieniowania elektromagnetycznego. Stosowano kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 1 cm, a prędkość skanowania wynosiła 800 nm/min. Uzyskane widma absorpcyjne wygładzono metodą Savistky-Golay'a, następnie przeprowadzono metodą numeryczną różniczkowanie IV rzędu tych widm. Wybrane doświadczalnie stopnie czułości, obejmujące również najszersze i bardzo łagodne piki, oraz liczba punktów wziętych przy aproksymacji danej krzywej absorpcyjnej były te same dla wszystkich widm. W celu identyfikacji kwasów humusowych uzyskane różniczkowe IV rzędu widma absorpcyjne – mieszanin wód siarczkowych z wodami mioceńskimi – porównano z widmem wzorcowych kwasów humusowych (f. Fluka).

## WYNIKI I DYSKUSJA

Użyte w badaniach wody siarczkowo-siarkowodorowe są to solanki chlorkowo-sodowe, zawierające w znaczących ilościach oprócz związków siarki (II) (od 48,4 mg  $H_2S+HS^-/dm^3$  [„Las Winiarski 2”] do 830,0 mg/ $dm^3$  [„Malina”]) także biochemicznie aktywny jod w postaci jodków w ilości od 2,20 mgJ/ $dm^3$  („Las Winiarski 2”) do 33,8 mg/ $dm^3$  („Malina”). Ogólna mineralizacja badanych wód wynosi od 1,41% (ujęcie „Las Winiarski 2”) do 3,97% („ujęcie Malina”).

Zastosowane w badaniach wody mioceńskie są wodami typu wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowymi o mineralizacji ogólnej od 0,08% (Poznań) do 0,16% (Obrzycko), zawierającymi kwasy humusowe w ilości: 188,6 mg/ $dm^3$  (Sepno), 222,3 mg/ $dm^3$  (Poznań), 252,5 mg/ $dm^3$  (Brączewo) i 1501,8 mg/ $dm^3$  (Obrzycko).

Zawartość podstawowych i swoistych składników chemicznych mieszanin uzyskanych przez połączenie wód mioceńskich z leczniczymi wodami siarczkowo-siarkowodorowymi zestawiono w tabeli 1. Zawartość tę określono

**Tabela 1.** Zawartość podstawowych oraz swoistych składników chemicznych w mieszaninach powstałych z połączenia badanych leczniczych wód siarczkowo-siarkowodorowych i wód miocieńskich.

Rodzaj wody	Zawartość składników [mg/dm <sup>3</sup> ]											
	miocieńska	podstawowych					swoistych				kwasy humusowe	
		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	J <sup>-</sup>		H <sub>2</sub> S+HS <sup>-</sup>
Malina +	Brączewo	6367,5	85,6	564,7	478,5	11003,9	1185,1	738,8	0,90	16,95	415,0	126,3
	Sepno	6286,5	85,0	565,7	479,7	10907,4		708,9	0,87	16,94		94,3
	Obrzycko	6369,0	86,1	586,7	478,0	11026,0		787,1	0,85	16,94		750,9
	Poznań	6259,5	85,1	572,8	479,4	10920,5		634,1	0,55	16,95		111,2
Szyb Solecki +	Brączewo	2972,5	67,0	474,5	216,9	4825,9	1533,4	458,9	1,32	4,17	85,4	126,3
	Sepno	2891,5	66,5	475,5	218,1	4729,4		423,9	1,29	4,16		94,3
	Obrzycko	2974,0	67,5	496,5	216,4	4848,0		507,2	1,27	4,16		750,9
	Poznań	2864,5	66,5	482,6	217,8	4742,5		354,1	0,97	4,17		111,2
Solec 2B +	Brączewo	2594,0	47,0	262,9	177,6	3928,4	1241,7	551,8	1,15	3,21	139,0	126,3
	Sepno	2513,0	46,4	263,9	178,8	3831,9		516,9	1,13	3,20		94,3
	Obrzycko	2595,5	47,5	284,9	177,1	3950,5		600,1	1,11	3,20		750,9
	Poznań	2486,0	46,5	271,0	178,5	3845,0		447,1	0,80	3,21		111,2
Karol +	Brączewo	3204,0	56,4	303,2	216,4	4928,4	1643,4	370,6	1,04	3,76	24,8	126,3
	Sepno	3123,0	55,8	304,2	217,6	4831,9		335,7	1,01	3,75		94,3
	Obrzycko	3205,5	56,9	325,2	215,9	4950,5		418,9	0,99	3,75		750,9
	Poznań	3096,0	55,9	311,3	217,3	4845,0		265,9	0,69	3,76		111,2
Las Winiarski 2	Brączewo	2445,0	46,3	173,9	111,5	3394,4	1056,5	468,3	1,22	1,15	24,2	126,3
	Sepno	2364,0	45,8	174,9	112,7	3297,9		433,4	1,20	1,14		94,3
	Obrzycko	2446,5	46,8	195,9	111,0	3416,5		516,6	1,18	1,14		750,9
	Poznań	2337,0	45,8	182,0	112,4	3311,0		363,4	0,87	1,15		111,2

na podstawie obliczeń z wykorzystaniem wyników analiz chemicznych wód surowych.

Zasadniczy wpływ na zawartość w badanych mieszaninach Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> mają solanki siarczkowo-siarkowodorowe, zawierające od kilkudziesięciu do kilkuset razy więcej tych składników aniżeli wody miocieńskie. Stężenie wodorowęglanów jest podobne w solankach jak w wodach humusowych. Zawarte w mieszaninach składniki swoiste wód, tj. jodki, związki siarki (II) oraz siarki (VI), pochodzą tylko z solanek siarczkowych, a kwasy humusowe z wód miocieńskich.

Odczyn (pH) wód miocieńskich użytych w badaniach wynosi od 7,31 (Poznań) do 7,67 (Obrzycko), a wód siarczkowo-siarkowodorowych od 6,99 („Las Winiarski 2”) do 7,37 („Karol”). Odczyn badanych mieszanin z uwzględnieniem poszczególnych ujęć wód przedstawiono na rycinie 1.

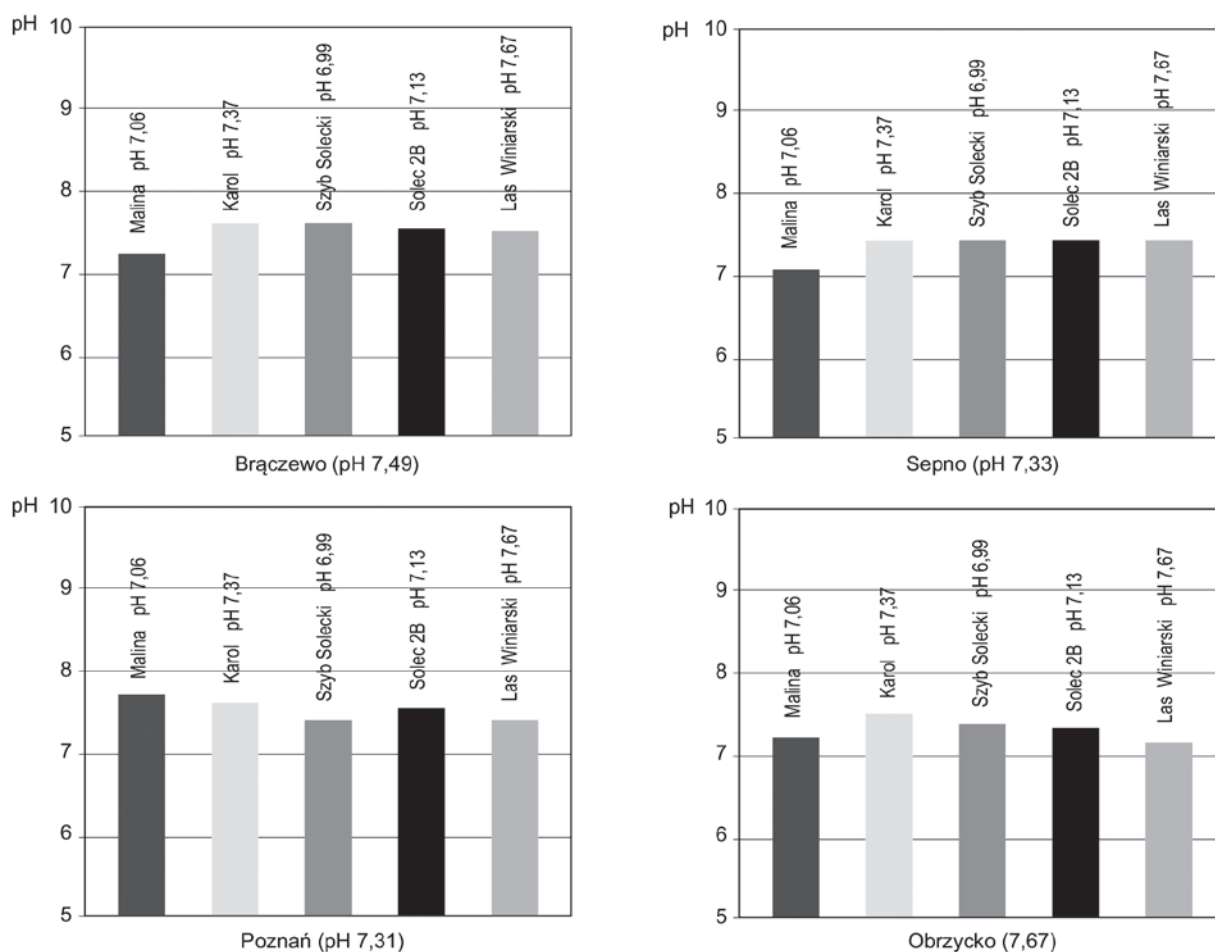
Z porównania wartości odczynu (pH) surowych wód siarczkowo-siarkowodorowych i ich mieszanin z wodami miocieńskimi wynika, że jest ona zbliżona – oznacza to, że związki siarki (II) w mieszaninach występują formie H<sub>2</sub>S i HS<sup>-</sup> podobnie jak solankach siarczkowych w ujęciu.

Na rycinie 2 przedstawiono różniczkowe widma absorpcyjne: wzorcowych kwasów humusowych i surowych wód miocieńskich.

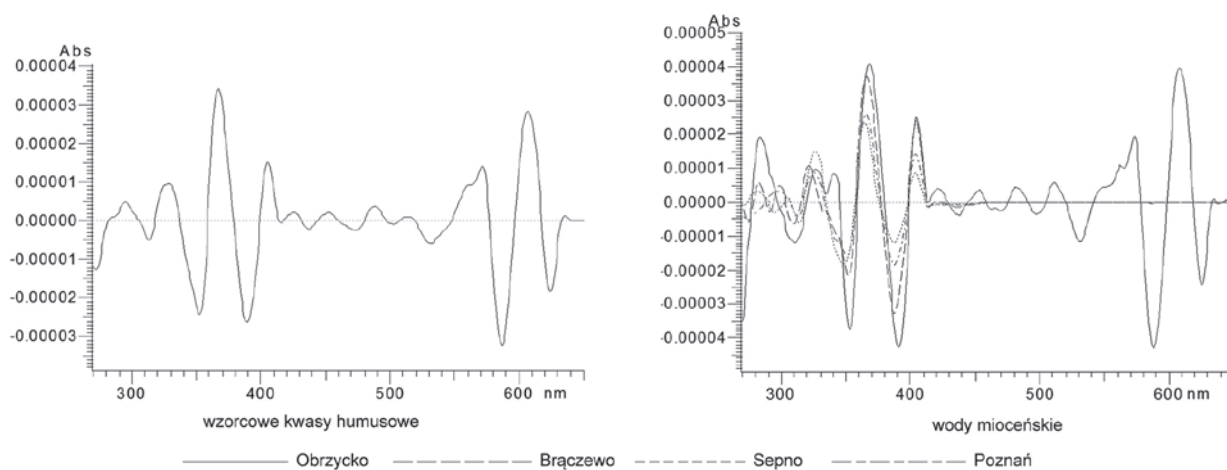
Z porównania wykreślonych widm wynika, że długości fal, przy których obserwowane są maksima pików na granicy nadfioletu i światła widzialnego, są takie same. Największe piki w tym zakresie promieniowania elektromagnetycznego dotyczące wód miocieńskich obserwowano w wodach z Obrzycka i Brączewa. Obecność pików absorpcyjnych, odpowiadających kwasom wzorcowym w zakresie widzialnym, stwierdzono w spektrogramie wody miocieńskiej z ujęcia w Obrzycku, tj. wody zawierającej spośród badanych wód miocieńskich najwięcej kwasów humusowych (ok. 1,5 g/dm<sup>3</sup>).

Rycina 3 przedstawia różniczkowe widma uzyskane z części wodnej mieszanin powstałych z połączenia określonej solanki siarczkowej z daną wodą z poziomu miocieńskiego.

Spektrogramy te zawierają piki absorpcyjne wyłącznie w zakresie nadfioletu – do 320 nm. Największe piki przypisane są wodzie z ujęcia „Las Winiarski 2” w połączeniu z badanymi wodami miocieńskimi, zwłaszcza z ujęcia w Obrzycku i Brączewie, a także Sepnie.



Rycina 1. Odczyn (pH) mieszanin solanek siarczkowych z wodami miocześskimi.



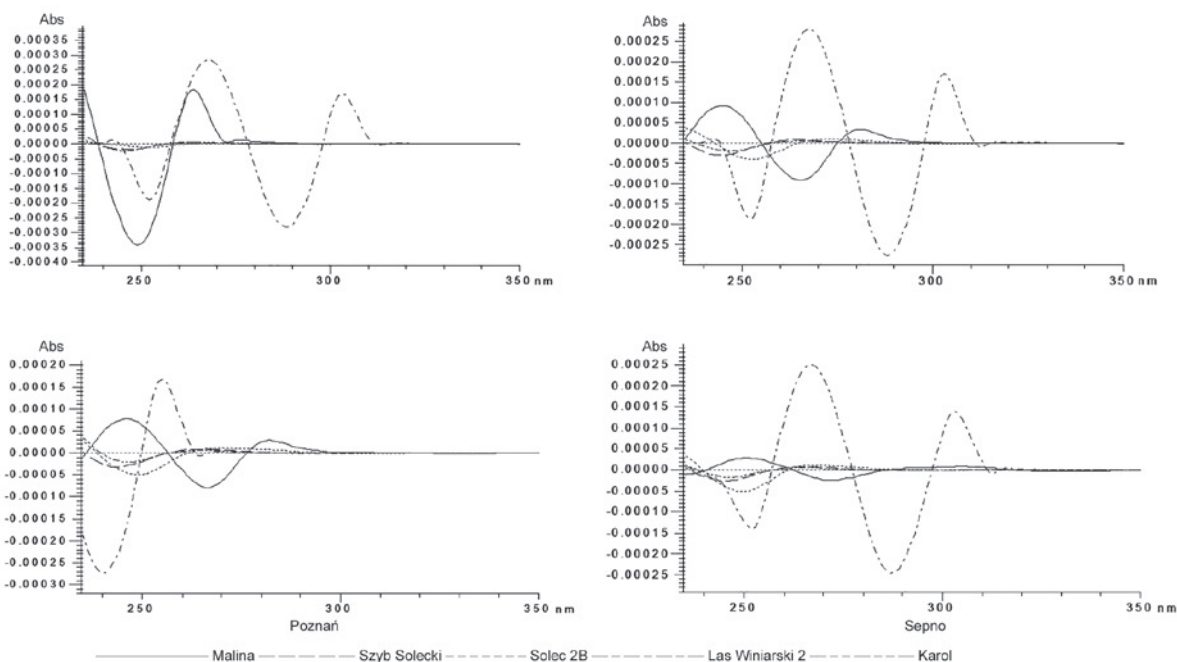
Rycina 2. Różniczkowe IV stopnia widma absorpcyjne wzorcowych kwasów humusowych i badanych wód miocześskich.

Rycina 4 przedstawia widma alkalicznych roztworów osadów uprzednio wytrąconych z mieszanin.

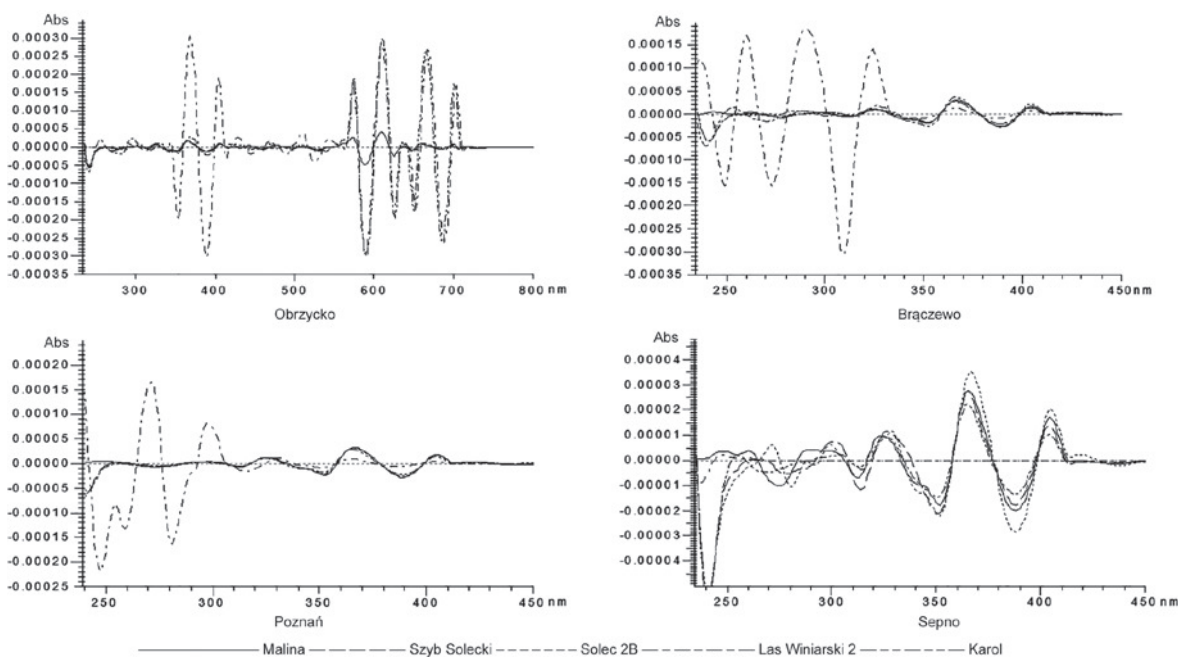
W różniczkowych widmach absorpcyjnych alkalicznych roztworów osadów uprzednio wytrąconych po zmieszaniu wody miocześkiej z Obrzycka z badanymi wodami siarczkowymi stwierdzono występowanie charakterystycznych pików kwasów humusowych w całym

badanym zakresie UV-VIS, szczególnie uwidocznionych w zakresach 345-410 nm i 565-715nm po zmieszaniu tej wody z wodą z ujęcia „Las Winiarski 2” oraz w zakresie 565-715 nm z wodą z ujęcia „Karol”. W widmach z wód siarczkowych zmieszanych z wodami miocześskimi z Brączęwo i Poznania stwierdzono także występowanie pików w zakresie 235-450 nm, zwłaszcza w wodzie „Las Winiarski





Rycina 3. Różniczkowe IV stopnia widma absorpcyjne części wodnych mieszanin solanek siarczkowych i wód miocieńskich.



Rycina 4. Różniczkowe IV stopnia widma absorpcyjne alkalicznych roztworów z osadów mieszanin solanek siarczkowych i wód miocieńskich.

2", lecz o 2-krotnie mniejszej wartości absorbancji odpowiadającej maksimum pików. Widma z osadów powstałych przy użyciu wody miocieńskiej z Sepna z różnymi wodami siarczkowo-siarkowodorowymi charakteryzują się podobnymi (co do wielkości i długości fali) pikami w całym zakresie nadfioletu.

Zdolność absorbancji promieniowania z nadfioletu wskazuje na obecność w strukturze związków pierścieni aromatycznych oraz nienasyconych wiązań podwójnych [9, 10, 11].

Stosunek absorbancji przy długości fali 465 nm i 665 nm ( $A_{4/6}$ ), traktowany wg piśmiennictwa jako indeks humifikacji kwasów humusowych zawartych w badanych (surowych) wodach miocieńskich, wynosił dla Obrzycka 2,66, dla Brączęwa 4,23, dla Poznania 4,08, a dla Sepna 4,29. Wartości  $A_{4/6} < 5$  wskazują, że kwasy humusowe charakteryzują się wysokim stopniem kondensacji centrów aromatycznych, w budowie ich dominują struktury cykliczne nad alifatycznymi i przeważają w nich kwasy huminowe [12, 13, 14].

Nieznaczne zmiany stosunku  $A_{465}/A_{665}$  obserwowane w badanych mieszaninach (w zakresie 2,82-4,50) świadczą o tym, że składniki badanych solanek nie mają destrukcyjnego wpływu na struktury kwasów humusowych. Wielkości pików przy charakterystycznych dla kwasów humusowych długościach fali  $\lambda$ , w tym również obecność pików w osadzie, pozwala wnioskować, że do produkcji preparatów najbardziej nadają się mieszaniny wód z ujęć „Las Winiarski 2” oraz „Malina” z wodami mioceńskimi z ujęć w Obrzycku, w Brączewie i w Sepnie.

W mieszaninach wody siarczkowo-siarkowodorowej z ujęcia „Malina” z wodami humusowymi z ujęć w Obrzycku i Sepnie (zawierającymi żelazo w ilości 22,70 mg/dm<sup>3</sup> oraz 12,75 mg/dm<sup>3</sup>) wytrącają się trudno rozpuszczalne osady Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> i FeS. Z obliczeń wynika, że tylko od 1,37% do 2,40% związków siarki (II) w tych mieszaninach zostaje związanych z żelazem.

Należy również zaznaczyć, że ogrzanie badanych wód mioceńskich do temperatury 80°C nie powodowało zmian w ich obrazie widmowym, nie wytrącały się osady, co oznacza trwałość kwasów w ich formie rozpuszczonej. Wysoka temperatura wg danych z piśmiennictwa nie wpływa na zmiany strukturalne kwasów humusowych [15]. Jest to ważne ze względu na ewentualne stosowanie podwyższonej temperatury w procesie technologicznym lub podczas przygotowywania zabiegu oraz ze względu na konieczność zapewnienia odpowiedniego stanu mikrobiologicznego wytwarzanego preparatu.

## WNIOSKI

Wody siarczkowe z ujęć „Malina” i „Las Winiarski 2” mogą być mieszane z wodami zawierającymi kwasy humusowe z ujęć zlokalizowanych w Obrzycku, Brączewie i Sepnie. Produkcja preparatów farmaceutycznych lub pielęgnacyjnych (kosmetycznych) z wykorzystaniem mieszanin niektórych wód siarczkowych z wodami mioceńskimi zawierającymi kwasy humusowe w ilości >180 mg/dm<sup>3</sup> może zwiększyć ich różnorodność.

## Piśmiennictwo

1. Goecke S., Riede N.: Biologische wirkungen von Moorinhaltsstoffen. Heilbad u. Kurort, 1993, 45, 115-117.
2. Ponikowska I., Ferson D.: Nowoczesna medycyna uzdrowiskowa. Cz. I. Metody specyficzne dla lecznictwa uzdrowiskowego. Wydawnictwo Medi Press, Warszawa 2008, s. 98-112.
3. Straburzyńska-Lupa A., Straburzyński G.: Fizjoterapia z elementami klinicznymi. T. 2. Gazy lecznicze. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2008, s. 741-754.

4. Lisik R.: Wody siarczkowe w rejonie Buska. Wydawnictwo XYZ, Kielce 2010.
5. Banaszekiewicz W., Latour T., Drobnik M.: Badania chemiczne i farmakodynamiczne wód mioceńskich zawierających kwasy fulwonowe oraz ocena ich przydatności do celów balneologicznych. *Balneol. Pol.*, 1994, XXXVI, 2, 65-74.
6. Macioszczyk A.: Hydrogeochemia. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1987.
7. Drobnik M., Latour T.: Badanie zawartości i struktury związków humusowych w wodzie mioceńskiej, torfach leczniczych i węgla brunatnym na podstawie różniczkowych widm absorpcyjnych. *Roczn. PZH*. 2010, 61, 91-97.
8. Górski J., Latour T., Siepak M., i wsp.: Perspektywy wykorzystania wód intensywnie zabarwionych z poziomu mioceńskiego w Wielkopolsce dla potrzeb balneoterapii. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*. 2012, 452, 59-67.
9. Korshin G.V., Chi-Wang L.I., Benjamin M.M.: Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy; A consistent theory. *Water Research*. 1997, 31, 1787-1795.
10. Triana S.J., Novak J., Smecz N.E.: An ultrafiolet absorbance metod of estimating the percent aromatic karbon kontent in humic acids. *Journal of Environmental Quality*. 1990, 19, 151-153.
11. Novak J.M., Mills G.L., Bertach P.M.: Estimating the percent aromatic carbon in soil and humic substances using ultraviolet absorbance spectroscopy. *Journal of Environmental Quality*. 1992, 21, 144-147.
12. Chin Y.P., Aiken G., Ologhlin E.: Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*. 1994, 28, 1853-1858.
13. Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.: Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 1977, 352-358, IV.
14. Ilnicki P.: Torfowiska i torf. Wydawnictwo AR, Poznań 2002, s. 436-475.
15. Österberg R., Szajdak L., Mortensen K.: Temperature dependent restructuring of fractal humic acids; a proton-dependent process. *Environ. Int.* 1994, 20, 70-80.

## Wkład autorów:

Według kolejności

## Konflikt interesu:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów.

Pracę nadesłano: 16.12.2013 r.

Zaakceptowano: 18.03.2014 r.

## ADRES DO KORESPONDENCJI:

Michał Drobnik

Zakład Tworzyw Uzdrowiskowych NIZP-PZH

ul. Słowackiego 8, 60-823 Poznań

tel.: +48 61 84-70-182

e-mail: mdrobnik@pzh.gov.pl