

WYSTĘPOWANIE METALI I METALOIDÓW W WODACH Z UJĘĆ WODOCIĄGOWYCH I Z KRANU U KONSUMENTA NA OBSZARZE MIASTA RACIBÓRZ

METALS AND METALLOIDS IN WATER FROM MUNICIPAL WELLS AND TAP WATER IN THE AREA OF RACIBÓRZ

HANNA RUBIN¹, SABINA JAKÓBCZYK¹, ANDRZEJ KOWALCZYK¹ KRYSZTYN RUBIN¹

Abstrakt. Badania dotyczyły występowania metali i metaloidów w wodach z ujęć i z kranu u konsumentów na obszarze miasta Racibórz. W wodach z ujęć zaopatrujących miasto stwierdzono występowanie stężeń przekraczających NDS dla wód przeznaczonych do spożycia w przypadku żelaza, manganu i ołowiu. Procesy uzdatniania skutecznie obniżają, znacznie poniżej NDS, ponadnormatywne stężenia badanych składników. Stwierdzono, że stężenia w wodach z kranu u konsumentów wykazują wyraźny wzrost wartości maksymalnych dla praktycznie wszystkich badanych składników, a w przypadku żelaza, niklu i ołowiu notowane są stężenia powyżej NDS. Przeprowadzono analizę wpływu różnych czynników na występowanie podwyższonych stężeń badanych metali i metaloidów w wodach z kranu u konsumentów. Oszacowano, że stopień narażenia konsumentów jest niski w przypadku zawartości żelaza i bardzo niski w przypadku niklu i ołowiu. Przedstawiono wnioski, dotyczące trybu podejmowania działań w celu poprawy stanu wody przeznaczonej do spożycia na terenie miasta Racibórz.

Słowa kluczowe: metale i metaloidy, poziom wodonośny plejstoceno-neogeński, wody z kranu u konsumentów, rejon Raciborza.

Abstract. Paper describes results of investigation on metals and metalloids concentrations in water from well fields and consumers' tap water in Racibórz. Concentrations above the maximum admissible level (MAL) were found for iron, manganese and lead in groundwater from municipal wells supplying citizens. Treatment processes lower elevated concentrations of investigated constituents below the MAL successfully. Concentrations of almost all investigated elements in tap water show increased maximum values with respect to water after treatment. In case of iron, nickel and lead, concentrations exceeding MAL were detected. Authors analyzed influence of different factors on occurrence of increased values of metals and metalloids in tap water. It was estimated that exposure of the consumers to iron is low and to nickel and lead is very low. Conclusions on measures to be taken to improve the drinking water quality in the area of Racibórz were presented.

Key words: metals and metalloids, Pleistocene-Neogene aquifer, consumers' tap water, Racibórz area.

WSTĘP

Zakład Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o. w Raciborzu zaopatruje w wodę do spożycia 54 000 mieszkańców miasta Racibórz, zużywających średnio 9 tys. m³/d (ok. 3,3 mln m³/rok). Źródłem zaopatrzenia są wody podziemne z piaszczysto-żwirowych utworów plejstocenu i neogenu. Eksploatacja wód podziemnych w tym rejonie prowadzona jest od ponad 100 lat. W latach 80. XX wieku pobierano 18 tys. m³/d

wody, a zwierciadło wody w studniach uległo obniżeniu o 15–18 metrów. W okresie ostatnich 15 lat eksploatacja zmniejszyła się dwukrotnie, czego skutkiem było podniesienie się zwierciadła wody, co z kolei spowodowało uruchomienie procesów geochemicznych odpowiedzialnych za podwyższenie stężeń niektórych metali w wodach z ujęć (niklu do 140 µg/dm³, żelaza do 10000 µg/dm³, manganu do

¹ Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; e-mail: hanna.rubin@us.edu.pl

920 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) (Miotliński, Kowalczyk, 2007, Miotliński, 2008). Konsekwencją mobilizacji metali w warstwie wodonośnej jest wzrost zagrożenia zdrowotnego ludności korzystającej z tego źródła zaopatrzenia. W związku z tym w strefie zaopatrzenia z ujęć ZWiK Racibórz wytypowano jeden z dziesięciu obszarów badań szczegółowych w ramach projektu 398/N-COST/2009/0

„Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce”. Projekt ten był realizowany w ramach Akcji COST 637 (program prowadzony przez 18 państw europejskich), a na obszarze Polski wykonywany w latach 2009–2010 przez grupę sześciu jednostek naukowych pod kierownictwem AGH w Krakowie (Postawa, Witczak, red., 2011).

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

ZWiK Racibórz dysponuje czterema ujęciami wód podziemnych: Bogumińska (wykonane w latach 1983–1995), Sudół (wykonane w 1990–1992 roku), Gamowska (z 1976

i 2006 roku) oraz Strzybnik (uruchomione we wrześniu 2009 roku) (fig. 1). Ujęcia te korzystają głównie z plejstoceńskiego zbiornika wód podziemnych, związanego z utworami

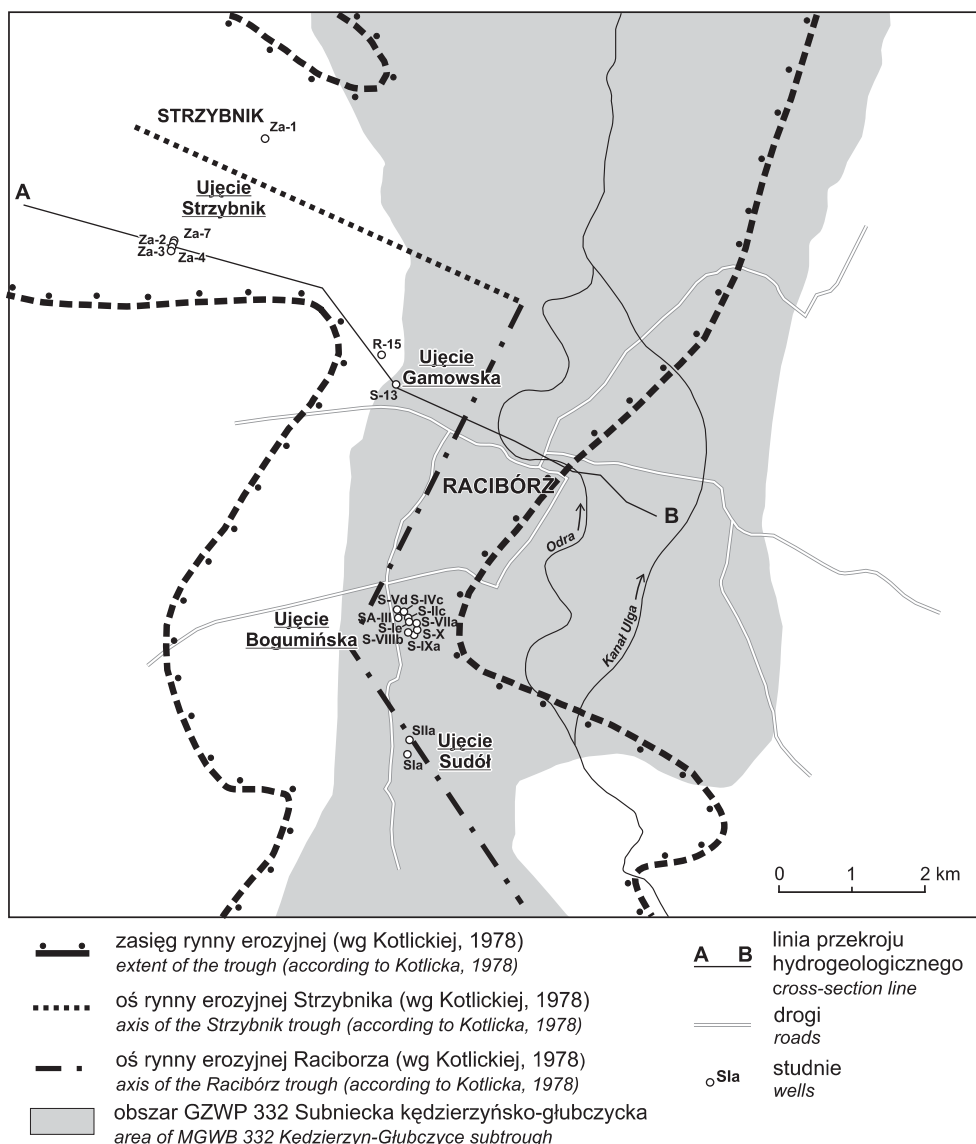


Fig. 1. Lokalizacja obszaru badań

Location of the study area

piaszczystymi i żwirowymi, występującymi w utworach wypełniających rynny erozyjne utworzone w miąższym kompleksie ilastym paleogenu i neogenu. Ujęcia Bogumińska, Sudół i Gamowska zlokalizowane są w obrębie rynny Raciborza, która przebiega południkowo przez centrum miasta, a od obecnego koryta Odry jest przesunięta o 2,5–4,0 km (Kotlicka, 1978) (fig. 1). Głębokość rynny Raciborza przekracza 80 m w jej osi, natomiast szerokość wynosi około 2 km. Najnowsze ujęcie Strzybnik założone jest w rynn timer Strzybnika, położonej na NW od miasta i przebiega prostopadle w stosunku do rynny Raciborza, a jej maksymalna głębokość przekracza 100 m (fig. 2). Zawadnione utwory plejstocenu osiągają w osiach dolin maksymalne ok. 55 m, lokalnie mogą być rozdzielone na dwie warstwy wodonośne pozostające w kontakcie hydraulicznym (Kowalczyk i in., 1998; Sitek i in., 2007). Zasilanie poziomu plejstoceńskiego

następuje głównie na skutek infiltracji opadów atmosferycznych, możliwy jest również dopływ boczny z Płaskowyżu Głubczyckiego, infiltracja wód rzeki Odry przy ich wysokich stanach, a także przesączanie wód z niżej leżącego poziomu miocenu (Sitek i in., 2007). Poziom wodonośny miocenu związany jest z piaskami sarmatu, o miąższości od kilku do 25 metrów, występującymi w kompleksie ilastym. Niekiedy piaski te zalegają bezpośrednio pod piaskami i żwirami plejstocenu (najczęściej w strefie osiowej rynien), tworząc połączony poziom plejstoceńsko-neogeński, który ujmowany jest przez studnie ujęcia Strzybnik (fig. 2). Racibórz położony jest w południowej, brzeżnej strefie GZWP 332 – Subniecka kędzierzyńsko-głubczycka, wydzielonego w obrębie poziomu wodonośnego miocenu, a także plejstoceńskiego poziomu dolin kopalnych (fig. 1).

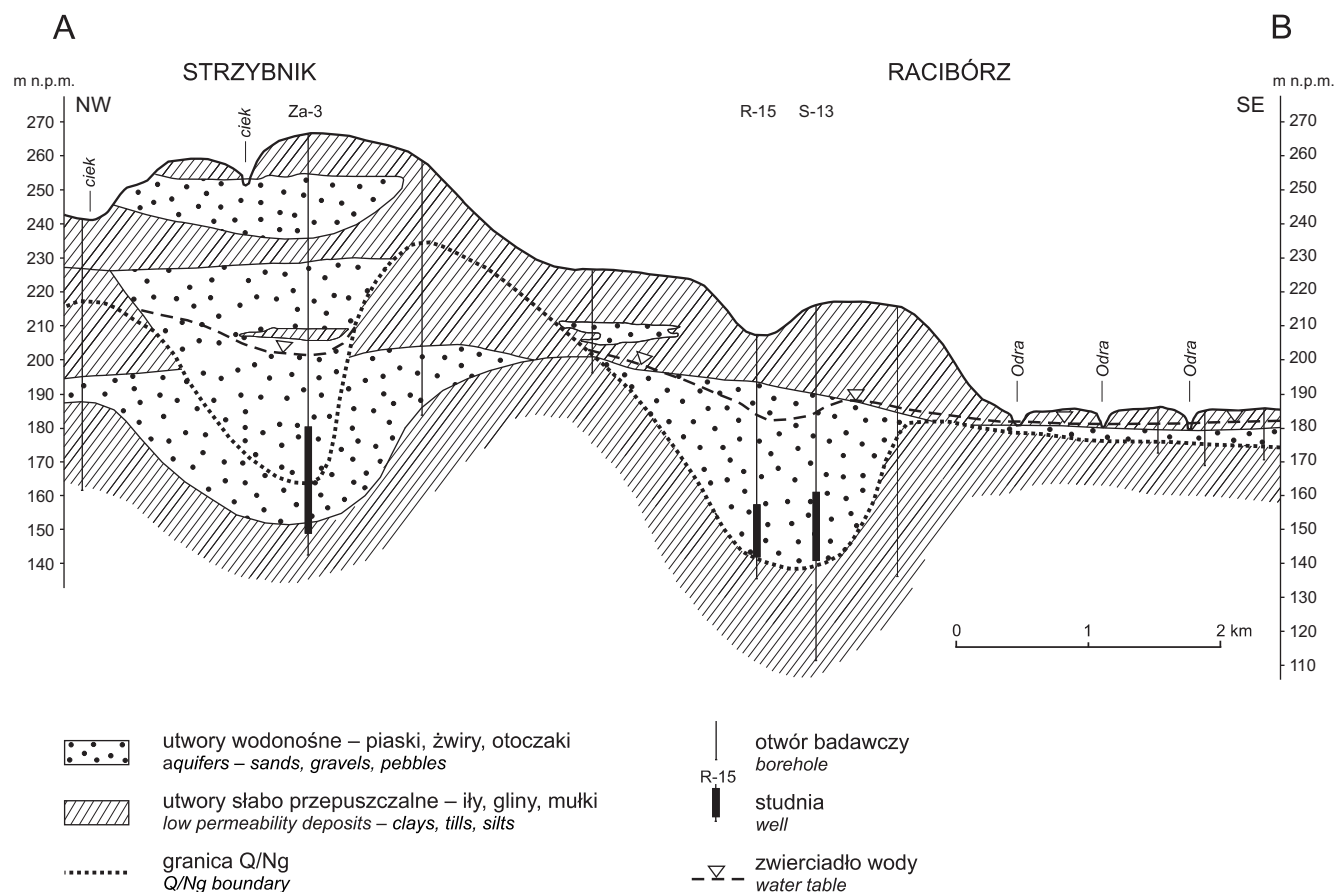


Fig. 2. Przekrój hydrogeologiczny

Hydrogeological cross-section

CHARAKTERYSTYKA SYSTEMU ZAOPATRZENIA W WODĘ MIASTA RACIBÓRZ

W okresie prowadzonych badań, podstawowym źródłem zaopatrzenia w wodę miasta Racibórz były ujęcia Strzybnik i Gamowska (fig. 3). W związku z pogarszaniem się jakości wody zaprzestano eksploatować ujęcie Sudół w 2007 roku, a z ujęcia Bogumińska zdecydowanie ograniczono pobór wód, od momentu wykonania ujęcia Strzybnik. Ujęcie Strzybnik, zlokalizowane na NW od granic Raciborza w miejscowości Strzybnik, składa się z pięciu studni (ZA-1, ZA-2, ZA-3, ZA-4, ZA-7) wykonanych w obrębie rynny Strzybnika i ujmujących połączony poziom wodonośny plejstoceno-neogeński. Głębokość studni wynosi od 95 do 125 m, miąższość warstwy wodonośnej waha się od 32 do 64 m, według pozwolenia wodnoprawnego maksymalny pobór wód wynosi 500 m³/h. Ujęcie Gamowska, położone w NW części miasta, składa się z dwóch studni S-13 i R-15 ujmujących plejstocenijski poziom wodonośny występujący w rynnach Raciborza. Głębokość studni wynosi 85 i 70 m, miąższość war-

stwy wodonośnej osiąga około 50 m, pozwolenie wodnoprawne dopuszcza pobór wód z tego ujęcia do 160 m³/h.

Woda z ujęcia Strzybnik przesyłana jest do Stacji Uzdatniania Wody „1 Maja”, a z ujęcia Gamowska do Stacji Uzdatniania Wody „Gamowska”. Woda surowa uzdatniana jest z zastosowaniem napowietrzania i filtrów pospiesznych, o złożu kwarcowym z dodatkiem antracytu lub brausztynu. Dezynfekcja wody podchlorynem sodu wykonywana jest w razie potrzeby.

Sieć wodociągowa miasta Racibórz ma układ pierścieniowy z nielicznymi odcinkami odgałęzień. Długość sieci przesyłowej wynosi 12,8 km, sieć rozdzielcza ma długość 144,5 km, a przyłącza – 78,4 km. Sieć rozdzielcza na obszarze objętym badaniami szczegółowymi wykonana jest z żeliwa (70%), PCV (20%) i PE (10%). Przyłącza na obszarze miasta wykonane są głównie z PE i stali, ale częściowo również z ołowiu (2% długości).

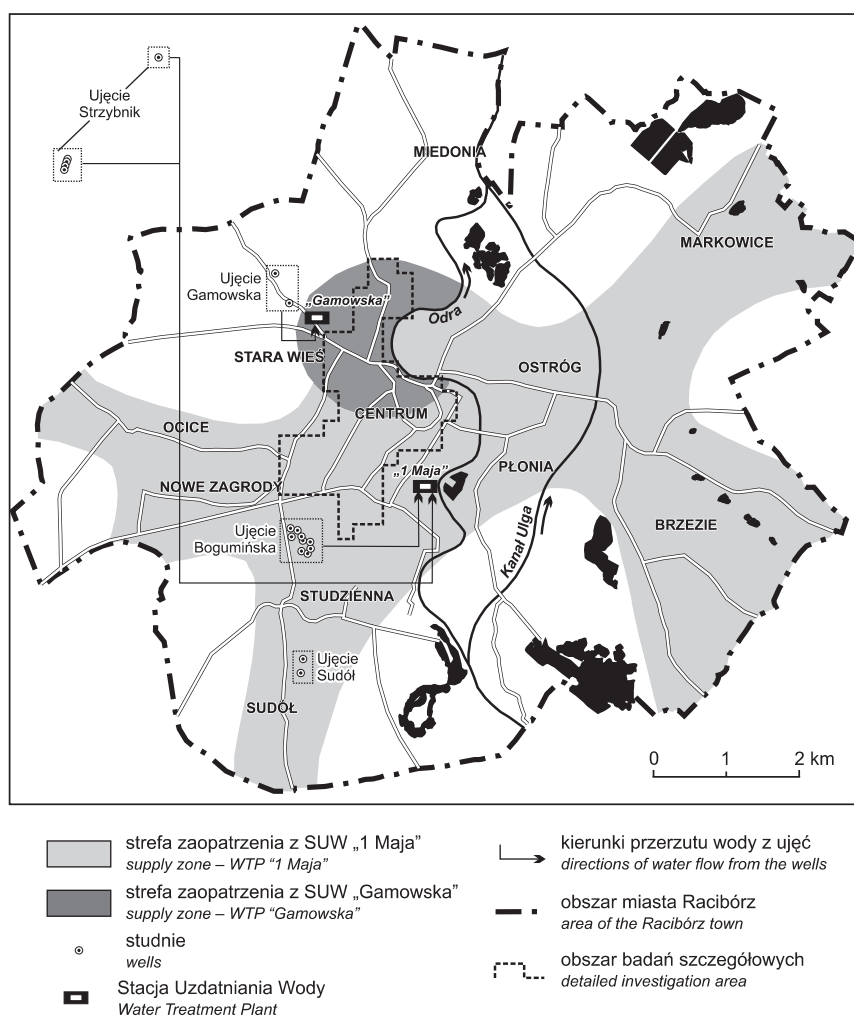


Fig. 3. Lokalizacja obszaru badań szczegółowych na terenie miasta Racibórz

Location of detailed investigation area in Racibórz

METODYKA BADAŃ

Opróbowanie wód z kranu konsumenta przeprowadzono w centralnej części miasta, położonej na lewym brzegu Odry, gdzie przeważa zwarta zabudowa, z dominującym udziałem budynków powyżej 30 lat. Punkty opróbowania wybierano według przygotowanego podziału obszaru na kwadraty o wymiarze boku 200 metrów, typując punkt możliwie jak najbliżej środka kwadratu. Pobrano 100 próbek losowych RDT (*random daytime sampling*) o objętości 1 litra, bez wcześniejszego przepłukiwania instalacji, w losowo wybranym momencie normalnego dnia pracy. Dla kontroli jakości QA/QC pobrano dodatkowo 11 próbek dublowanych i 11 próbek zerowych. W pobranych próbkach oznaczano

metodą ICP-MS stężenia 10. metali i metaloidów: Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn. Dla opróbowanego punktu sporządzano kartę informacyjną, na podstawie wywiadu przeprowadzonego z użytkownikiem, dotyczącą m.in. struktury wiekowej i materiałowej armatury, instalacji wewnętrznej, przyłączy, upływu czasu od ostatniego użycia kranu. Opróbowanie trwało od 10 do 30 marca 2010 roku.

Wykonano również opróbowanie wód ze studni ujęcia Gamowska (studnie S-13 i R-15) oraz ujęcia Strzybnik (studnie ZA-1, ZA-2, ZA-3, ZA-4, ZA-7), z których dostarczana była woda do obszaru badań. Zakres i metoda oznaczania metali były takie same jak w przypadku wód z kranu.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Punktem wyjścia do rozważań była jakość wód ze studni ujęć zaopatrujących mieszkańców miasta Racibórz w wodę do spożycia oraz jakość wody uzdatnionej, podawanej do sieci dystrybucyjnej. Wody ze studni wykazują odczyn objętny, przeważnie są typu $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ lub $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$. Wartości przewodności elektrolitycznej właściwej wskazują, że są to wody o mineralizacji zdecydowanie poniżej 500 mg/dm^3 , przy czym wody z ujęcia Gamowska cechują się większą ilością rozpuszczonych składników mineralnych niż wody z ujęcia Strzybnik (tab. 1). Związane jest to głównie z większą zawartością wodorowęglanów, w mniejszym stopniu z zawartością wapnia, a także siarczanów.

Na skutek stosowanego uzdatniania przewodność i zawartość jonów głównych w wodach z obydwu ujęć praktycznie nie ulega zmianie, w niewielkim stopniu wzrasta wartość odczynu (tab. 1). W przypadku zawartości metali i metaloidów w wodach ze studni ujęć stwierdzono, że żelazo i mangan znacznie przekraczają najwyższe dopuszczalne stężenia dla wód przeznaczonych do spożycia (Dz.U.Nr 61, poz. 417, 2007, Dz.U.Nr 72, poz. 466, 2010) (tab. 2). Stężenia żelaza najczęściej czterokrotnie przekraczają wartość $\text{NDS} = 200 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ (w wodach ze studni obydwu ujęć), a stężenia manganu przekraczają wartość $\text{NDS} = 50 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$ dwu- i trzykrotnie (w wodach ze studni ujęcia Strzybnik) oraz czterokrotnie (w wodach ze studni ujęcia Gamowska). Stwierdzono również w wodzie

Tabela 1

Skład chemiczny wód ze studni ujęć i po uzdatnieniu

Chemical composition of water from well fields and after treatment

Wskaźnik	pH	Tw. og.	PEW	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl
		[mgCaCO ₃ /dm ³]	[μS/cm]	[mg/dm ³]						
Ujęcie Gamowska										
Minimum	6,92	306,5	577	95,13	16,81	9,40	1,54	334,7	58,85	13,6
Maksimum	7,07	352,6	677	109,95	19,02	13,19	1,77	342,6	98,03	32,3
SUW „Gamowska”										
Minimum	7,00	339	658	–	13,12	–	–	–	53,60	20,2
Maksimum	7,46	355	675	–	–	–	–	–	62,80	24,3
Ujęcie Strzybnik										
Minimum	6,66	216,1	411	66,38	12,26	4,94	1,33	231,2	33,30	10,4
Maksimum	7,07	260,7	472	80,87	14,45	8,47	1,87	269,6	63,52	19,9
SUW „1 Maja”										
Minimum	7,70	246	428	–	11,77	–	–	–	32,4	11
Maksimum	7,85	274	490	–	–	–	–	–	39,0	13

z jednej studni ujęcia Strzybnik podwyższone stężenie ołowiu ($14,68 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), które nie przekracza aktualnie obowiązującej wartości NDS = $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, jednakże od 2013 roku wartość NDS będzie obniżona do $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Pozostałe badane metale i metaloidy występują w stężeniach na znacznie niższym poziomie, przy czym w wodach ze studni ujęcia Strzybnik stężenia arsenu, kadmu, miedzi, niklu wykazują zwykle nieco wyższe wartości niż w wodach ze studni ujęcia Gamowska. Badania wód prowadzone we wcześniejszych latach wykazywały, że w wodach z niektórych studni ujęcia Bogumińska występowały znaczne przekroczenia NDS dla niklu (maks. $140 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i manganu (maks. $920 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) (Miotliński, Kowalczyk, 2007). Należy zauważyć, że od końca 2009 roku zmienia się jakość dostarczanej wody surowej wraz ze stopniowym zmniejszaniem udziału wód pochodzących z ujęcia Bogumińska na rzecz wód z ujęcia Strzybnik. Obniżeniu ulegają przede wszystkim stężenia siarczanów, żelaza, manganu i niklu.

Stosowane uzdatniane surowych wód z ujęć skutecznie obniża zbyt wysokie stężenia żelaza, manganu i ołowiu do wartości znacznie poniżej NDS (tab. 2). Stężenia pozostałych metali i metaloidów w wodach uzdatnionych również ulegają zdecydowanemu obniżeniu.

Podstawowym celem prowadzonych badań było rozpoznanie występowania metali i metaloidów w wodach z kranu u konsumentów, zaopatrywanych w uzdatnione wody z ujęć ZWiK Racibórz, oraz ocena związanego z tym zagrożenia zdrowia użytkowników. Badaniami objęto 100 punktów zlokalizowanych w obszarze zaopatrywanym w wody do spożycia zarówno z ujęcia Gamowska, jak i Strzybnik (fig. 3).

Opróbowanie przeprowadzono w centralnej części Raciborza, gdzie dominuje stara zabudowa o wieku > 30 lat (62%), a sieć dystrybucyjna wykonana jest głównie z żeliwa (70%).

Uzyskane wyniki wskazują na znaczne zróżnicowanie stężeń poszczególnych metali i metaloidów występujących w wodach u konsumentów (tab. 3), co może być spowodowane szeregiem przyczyn. Analizując wartości stężeń w wodach po uzdatnieniu i w wodach z kranu, można zauważyć, że w wodach z kranu następuje wyraźny wzrost wartości maksymalnych dla wszystkich badanych metali i metaloidów oprócz glinu, którego związki prawdopodobnie wytrącają się w sieci dystrybucyjnej (fig. 4). Szczególnie wysoki wzrost stężeń w wodach u użytkowników odnotowano w przypadku żelaza, niklu, cynku i miedzi, co można wiązać z wymywaniem tych składników z sieci dystrybucyjnej i armatury. Aby ocenić korozyjne oddziaływanie wody w sieci dystrybucyjnej, a tym samym potencjalną zdolność ługowania metali, obliczono indeksy Larsona-Skolda i Ryznara (Kowal, Świdarska-Bróz, 2007). Indeks Larsona-Skolda, uwzględniający wpływ chlorków i siarczanów na właściwości korozyjne wody, wykazuje w strefie zaopatrzenia z SUW „1 Maja” średnią wartość wynoszącą 0,37, a w strefie zaopatrzenia z SUW „Gamowska” – 0,33. Ponieważ indeksy Larsona-Skolda mają wartości poniżej 0,8 to można wnioskować, że generalnie nie powinno występować zagrożenie korozją wżerową. Indeks Ryznara, uwzględniający wartość pH wody, wykazuje w strefie zaopatrzenia z SUW „1 Maja” średnią wartość wynoszącą 7,45, a w strefie zaopatrzenia z SUW „Gamowska” – 7,4. Na podstawie tego indeksu można ocenić zdolność wody do korozji równomiernej albo do tworzenia

Tabela 2

Zawartości metali i metaloidów w wodzie ze studni ujęć i po uzdatnieniu

Metals and metalloids content in water from well fields and after treatment

Wskaźnik	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
[$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]										
Ujęcie Gamowska										
Minimum	<5	<0,9	0,35	<5	<1	1500	198,69	7,55	1,81	32,47
Maksimum	<5	1,9	0,53	5,37	<1	1888,5	228,68	8,32	4,19	164,08
SUW „Gamowska”										
Minimum	<10	<1	<0,3	<4	<10	<60	<4	5	<4	–
Maksimum	18						5	6		
Ujęcie Strzybnik										
Minimum	<5	1,9	0,46	<5	1,38	226	44,64	9,22	2,5	25,73
Maksimum	7,33	3,8	1,68	5,35	2,61	2051	145	14,9	14,68	54,94
SUW „1 Maja”										
Minimum	<10	<1	<0,3	<4	<10	<60	<5	<2	<4	–
Maksimum		1		1				5		

1500 – stężenie >NDS

Tabela 3

Stężenia metali w wodach z kranu u konsumentów

Metal concentrations in the consumers' tap water

Wskaźnik	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	[μg/dm ³]									
Minimum	0,42	0,40	0,002	1,84	1,25	12,94	0,27	1,25	0,10	6,75
Maksimum	6,65	2,14	2,64	15,90	102,17	742,67	14,00	89,03	13,05	1506,30
Średnia	1,20	1,04	0,14	4,01	16,13	61,79	1,84	4,73	1,14	204,59

742,67 – stężenie >NDS

osadów. Obliczone średnie wartości indeksu Ryznara mieszczą się w przedziale 7,0–7,5, czyli woda wykazuje zdolność do znaczącej korozji równomiernej.

Wykreślone krzywe prawdopodobieństwa występowania badanych metali i metaloidów w wodach u konsumentów wykazują, że największą zmienność stężeń obserwuje się w przypadku cynku, miedzi i kadmu (fig. 5). Taka charakterystyka wskazuje, że na stężenia tych składników największy wpływ może wywierać zmienność warunków w najbliższym otoczeniu punktu poboru próbki, w tym przede wszystkim struktura materiałowa kranu i instalacji wewnętrznej. Znaczną zmienność wykazują też stężenia żelaza, manganu, ołowiu, chromu i niklu, natomiast najmniejszy zakres zmienności obserwowany jest dla arsenu i glinu.

Oceniając jakość wód u konsumentów pod względem zawartości metali i metaloidów, można stwierdzić, że na obszarze objętym badaniami jest ona generalnie dobra. Przekroczenia dopuszczalnych stężeń występują tylko w 5%

opróbowanych punktów i dotyczą żelaza, niklu i ołowiu, przy czym ocena stężenia ołowiu odniesiona jest do NDS = 10 μg/dm³ obowiązującego dopiero od 2013 roku (fig. 5). Żelazo jest składnikiem, który stosunkowo najczęściej (3% opróbowanych punktów) wykazywał w wodach u konsumentów stężenia powyżej NDS = 200 μg/dm³, przy czym były to stężenia w zakresie 332,36–742,67 mg/dm³. W wodach u konsumentów wartości stwierdzonych stężeń żelaza powyżej NDS są przynajmniej dziesięciokrotnie wyższe, niż w wodach uzdatnionych podawanych do sieci (tab. 2, fig. 4). Analiza rozkładu podwyższonych stężeń na obszarze badań szczegółowych nie ujawnia zależności występowania wyższych stężeń żelaza od długości drogi przesyłu wody do opróbowanego punktu (fig. 6). Maksymalne stężenie żelaza zanotowano, co prawda, na końcowym odcinku sieci rozdzielczej (w odległości ok. 2400 m od SUW), ale drugie w kolejności stężenie żelaza obserwowane było w punkcie opróbowania znajdującym się w odległości ok. 600 m od

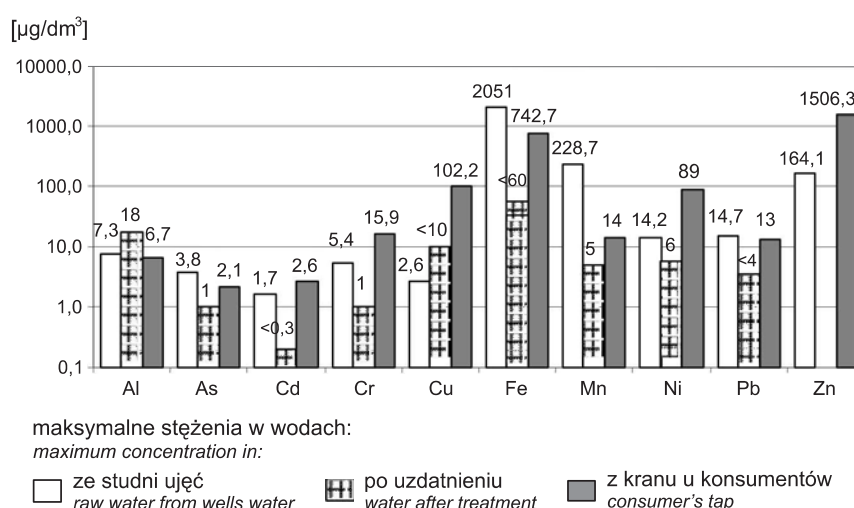


Fig. 4. Porównanie maksymalnych wartości stężeń oznaczanych składników w wodach ze studni ujęć, po uzdatnieniu i z kranu u konsumentów

Comparison of maximum values of analysed components in water from wells, water after treatment and consumers' tap water

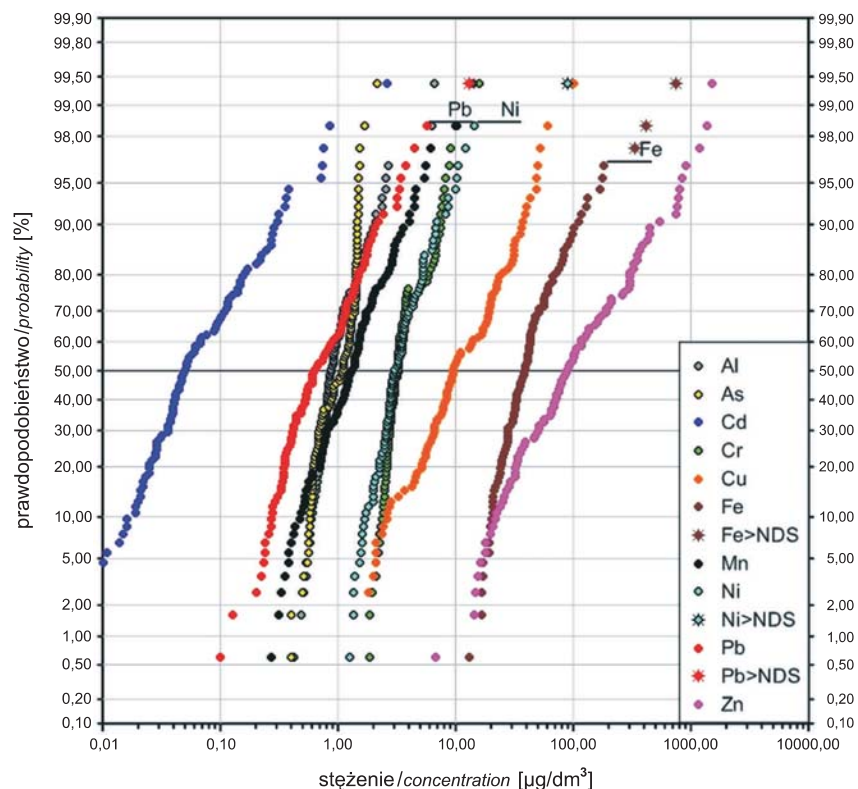


Fig. 5. Wykresy prawdopodobieństwa dla badanych metali i metaloidów w wodach z kranu u konsumentów

Probability plots for selected metals and metalloids in consumers' tap water

SUW. Bardziej racjonalne wydaje się wytłumaczenie wysokiego stężenia żelaza rodzajem i stanem sieci wewnętrznej, co można prześledzić na przykładzie punktu ze stwierdzoną maksymalną zawartością w wodzie z kranu, wynoszącą $742,67 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ oraz punktu w sąsiadującym kwadracie, do którego woda przebywa praktycznie taką samą drogą (krótszą jedynie o ok. 200 m), a stężenie żelaza wynosi tylko $43,92 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Czas od ostatniego użycia kranu, wiek i materiał kranu były w obydwu przypadkach podobne, natomiast różny był wiek, a przede wszystkim rodzaj instalacji wewnętrznej. W punkcie, w którym stwierdzono maksymalne stężenie żelaza, sieć wewnętrzna była stalowa i jej wiek był w przedziale 11–30 lat. Natomiast w sąsiednim punkcie, gdzie stwierdzono 15-krotnie niższe stężenia żelaza, instalacja była wykonana z PCV i jej wiek był poniżej 10 lat.

Występowanie niklu w stężeniu powyżej $\text{NDS} = 20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ stwierdzono w jednym procencie opróbowywanych punktów, a jego stężenie wynosiło $89,03 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W okresie prowadzonego opróbowania stężenie niklu w wodzie uzdatnionej wynosiło maksymalnie $6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, więc maksymalne stężenie niklu w wodach u konsumentów jest 15-krotnie wyższe niż w wodach podawanych do sieci (tab. 2). Rozkład stężeń niklu w wodach u konsumentów na badanym obszarze nie wykazuje wyraźnej zależności występowania tego metalu od prawdopodobnych stref zaopatrzenia, (fig. 6). Jednakże

w południowej części obszaru badań, który zaopatrywany jest z SUW „1 Maja”, nie notuje się stężeń niklu na najniższym poziomie oznaczeń. Analizując wyniki wywiadu terenowego dla punktów opróbowania, w których stężenia niklu przekraczały wartość $0,5 \text{ NDS}$, można zauważyć (pomimo występujących też odpowiedzi „nie wiem”), że najczęściej były to punkty, gdzie kranu miały poniżej 10 lat (również poniżej 1 roku) i czas od ostatniego użycia kranu wynosił powyżej 1 godziny. Wydaje się, że najbardziej prawdopodobną przyczyną występowania podwyższonych stężeń niklu w wodach u konsumentów jest ługowanie tego metalu z nowej armatury.

W jednym procencie pobranych próbek wód u konsumentów stwierdzono zawartość ołowiu powyżej $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, czyli wartości NDS , która będzie obowiązywać od 2013 roku. Generalnie rozkład stężeń ołowiu w wodach u konsumentów ma charakter mozaikowy (fig. 6). Próbę analizy zależności występowania podwyższonych stężeń ołowiu przeprowadzono w najbliższym rejonie stwierdzonego najwyższego stężenia tego metalu, wynoszącego $13,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W przeprowadzonej analizie nie stwierdzono zależności wysokości stężenia ołowiu w wodach od rodzaju instalacji wewnętrznej, jej wieku, ani czasu od ostatniego użycia kranu. Jest to obszar zabudowany domami wolnostojącymi, o wieku powyżej 30 lat (zabudowa sprzed II wojny światowej).

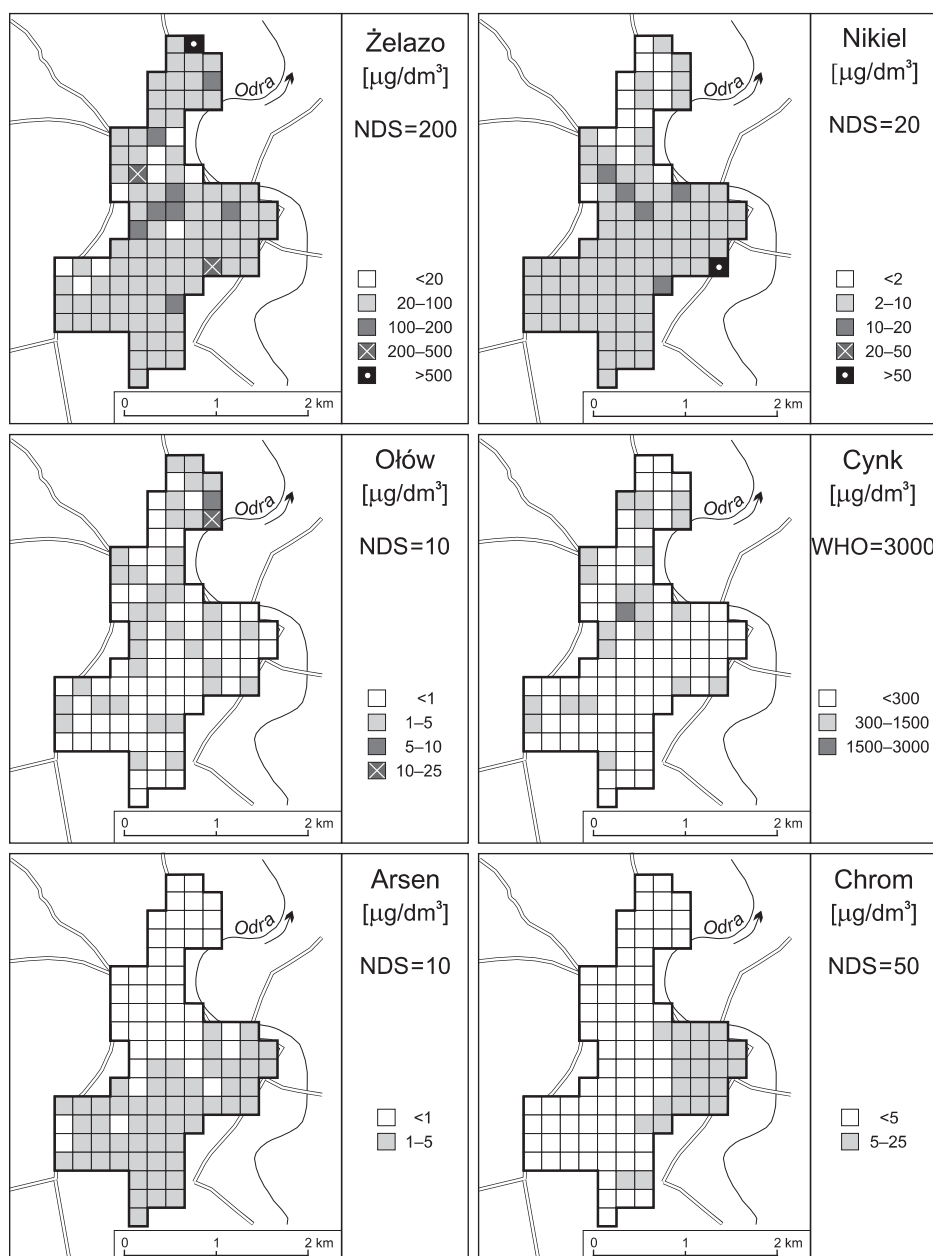


Fig. 6. Rozkład stężeń wybranych metali i metaloidów w wodzie z kranu u konsumentów na obszarze badań szczegółowych

Distribution of selected metals and metalloids concentrations in consumers' tap water

Dla rozpatrywanych punktów brak jest informacji o przyłączach, ale jest duże prawdopodobieństwo zastosowania do niektórych budynków przyłączy ołowianych, co może być wytłumaczeniem występowania podwyższonych stężeń ołowiu w wodach z kranu.

Pozostałe badane metale i metaloidy nie wykazywały w wodach u konsumentów stężeń powyżej wartości dopuszczalnych. W przestrzennym rozkładzie stężeń można zaobserwować rozkłady jednorodnie na całym obszarze, jak w przypadku glinu oraz miedzi, których stężenia we wszystkich ba-

danych punktach były poniżej granicy oznaczalności, tzn.: dla glinu $< 20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dla miedzi $< 200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Takie rozkłady można wyjaśnić niskimi stężeniami tych metali w wodach surowych oraz brakiem impulsów wzbogacających wody w te składniki na drodze do konsumenta (nie jest stosowane uzdatnianie za pomocą związków glinu, w żadnym z opróbowanych punktów nie deklarowano wykonania instalacji wewnętrznej z miedzi). Innym rodzajem rozkładów jest punktowe występowanie stężeń o nieco wyższych wartościach niż dominujące tło, zawartości poniżej granicy oznaczalności. Doty-

czy to rozkładów stężeń manganu, kadmu i cynku. W przypadku manganu i kadmu są to pojedyncze oznaczenia (w 5 punktach) nieco wyższych stężeń niż tło. W przypadku cynku dla 22% punktów występują stężenia w zakresie od >300 do $1500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a jedno oznaczenie było nieco wyższe i wynosiło $1506,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (fig. 6). Stężenia cynku wykazywały co prawda najwyższe wartości spośród wszystkich badanych metali i metaloidów, lecz nie zanotowano przekroczenia wartości $3000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, która jest zgodnie z zaleceniami WHO granicą akceptowalności dla konsumentów ze względów organoleptycznych (WHO, 2008). Rozkład podwyższonych stężeń cynku w wodach u konsumentów jest mozaikowy (fig. 6). Analizując ewentualne przyczyny takiego rozkładu podwyższonych zawartości, nie stwierdzono wyraźnego związku z rodzajem materiału instalacji wewnętrznej (w porównywalnych proporcjach była to stal i PCV). Bardziej jednorodna charakterystyka dotyczyła wieku kranu i czasu od ostatniego użycia. W punktach opróbowania o podwyższonych stężeniach cynku prawie wszystkie kranu miały mniej niż 10 lat i czas od ostatniego użycia w większości przekraczał 0,5 godziny. Przestrzenne rozkłady występowania wyższych stężeń arsenu i chromu w wodach u konsumentów mają charakter bardziej obszarowy (fig. 6). Stężenia arsenu w obszarze zaopatrywania przez SUW „Gamowska” nie przekraczają granicy oznaczalności wynoszącej $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast w obszarze zaopatrywanym przez SUW „1 Maja” występują nieco wyższe stężenia mieszczące się w przedziale $1\text{--}5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Być może taki rozkład jest też powodowany występowaniem wyż-

szego poziomu stężeń arsenu w wodach surowych dostarczanych z ujęcia Strzybnik do SUW „1 Maja” (tab. 2). W przypadku chromu dominują stężenia poniżej granicy oznaczalności wynoszącej $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast stężenia z zakresu $5\text{--}25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ występują na skoncentrowanym obszarze, znajdującym się w najbliższej strefie dystrybucji wód z SUW „1 Maja” (fig. 6). Analizując przyczyny takiej charakterystyki rozkładu stężeń chromu w wodach u konsumentów, stwierdzono, że nie ma różnic w poziomie stężeń tego składnika ani w wodach z ujęć, ani w wodach po uzdatnieniu pochodzących z obydwu stacji (tab. 2). Prawdopodobnie głównym źródłem wzbogacającym wody w ten metal jest materiał armatury, jednakże skąpe informacje uzyskane w tym zakresie od użytkowników nie pozwoliły na przeprowadzenie szczegółowej analizy. Nie znaleziono też wyraźnej zależności wiążącej występowanie podwyższonych stężeń chromu w wodach z czasem ostatniego użycia kranu, ani jego wieku. W tej sytuacji skupiono się na analizie różnic w potencjalnej możliwości ługowania tego metalu wynikającej ze zdolności korozyjnej wody. Stwierdzono, że jakkolwiek indeks Larsona-Skolda dla wszystkich badanych u konsumentów wód jest poniżej wartości 0,8, czyli nie ma zagrożenia korozją wżerową, to zaznacza się różnica w średnich wartościach tego indeksu w strefie występowania nieco wyższych stężeń chromu (średnia wartość $I_{LS} = 0,4$) w stosunku do pozostałego obszaru (średnia wartość $I_{LS} = 0,34$). Ta różnica może być jedną z przyczyn występowania zróżnicowania rozkładu stężeń chromu w wodach u konsumentów.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Obszar Raciborza został wytypowany do szczegółowych badań w ramach programu COST 637 „Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce”, jako przykład obszaru zaopatrywanego z ujęć wód podziemnych plejstocenu i neogenu eksploatowanych przez dziesiątki lat, z obserwowaną mobilizacją niklu, żelaza i manganu w środowisku wód podziemnych, a także jako obszar posiadający sieć dystrybucyjną o różnym wieku (w tym ponad 100-letnią) i istniejącymi przyłączami z ołowiu. Opróbowanie wód ze studni ujęć wykazało, że notowane są stężenia żelaza, manganu i ołowiu przekraczające najwyższe dopuszczalne wartości dla wód przeznaczonych do spożycia, jednakże uzdatnianie wód, przed podaniem do sieci, obniża je do wartości znacznie poniżej NDS. Wyniki badań wód z kranu u konsumentów wykazały występowanie przekroczeń dopuszczalnych stężeń w 5% opróbowanych punktów i dotyczą one żelaza, niklu i ołowiu. Porównanie maksymalnych wartości stężeń w wodach po uzdatnieniu i w wodach z kranu użytkowników wykazało, że w wodach z kranu następuje wyraźny wzrost wartości maksymalnych dla wszystkich badanych elementów (poza glinem), ale szczególnie wysoki odnotowano dla żelaza, niklu, cynku i miedzi. Zdolność do wymywania tych składników z sieci, instalacji

wewnętrznych i armatury potwierdza ocena przeprowadzona na podstawie indeksu Ryznara, klasyfikująca badane wody jako zdolne do znaczącej korozji.

Wyniki badań występowania metali i metaloidów w wodach u konsumentów pozwoliły ocenić stopień narażenia odbiorców na wysokie stężenia tych składników oraz, w kontekście tej oceny, sformułować zalecenia działań w celu poprawy jakości wody do spożycia. Stwierdzono, że na obszarze badań odbiorcy narażeni są na wysokie stężenia trzech spośród dziesięciu badanych metali i metaloidów, są to: żelazo, nikiel i ołów. Wykresy prawdopodobieństwa pozwoliły oszacować, że 3,6% populacji w badanym obszarze zaopatrzenia w wodę jest narażone na ponadnormatywne stężenia żelaza, a w przypadku niklu i ołowiu jest to 1,6% populacji. Ocena stopnia narażenia odbiorców, przeprowadzona według klasyfikacji (Postawa, Witczak, red., 2011) przyjętej na podstawie zaleceń opublikowanych przez *International Water Association*, wykazała, że dla żelaza zagrożenie jest niskie, a dla niklu i ołowiu jest bardzo niskie. Stwierdzenie niskiego stanu zagrożenia wskazuje na potrzebę dokładniejszego rozpoznania stref potencjalnie narażonych na występowanie ponadnormatywnych stężeń żelaza. Natomiast stan bardzo niskiego zagrożenia wysokimi stęże-

niami niklu i ołowiu, nie wymaga podejmowania natychmiastowych działań, ale ze względu na możliwy wpływ na zdrowie konsumentów można rozważyć podjęcie dokładniejszego rozpoznania problemu. Nad podjęciem szczegółowych działań rozpoznawczych można zastanowić się zwłaszcza w

przypadku niklu, dla którego notowano wcześniej przekroczenia NDS w wodach surowych i u odbiorców.

Badania zostały sfinansowane ze środków budżetowych na naukę, projekt międzynarodowy niewspółfinansowany 398/N-COST/2009/0.

LITERATURA

- DZIENNIK USTAW Nr 61 poz. 417, 2007 — Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- DZIENNIK USTAW Nr 72 poz. 466, 2010 — Rozporządzenie Ministra Zdrowia zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- KOTLIĆKA G.N., 1978 — Stratygrafia osadów czwartorzędowych w dolinie Odry koło Raciborza. *Biul. Inst. Geol.*, **321**: 303–387.
- KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŻ M., 2007 — Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- KOWALCZYK A. i inni, 1998 — Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów dyspozycyjnych wód podziemnych czwartorzędowego poziomu wodonośnego w dolinie Odry w rejonie Raciborza. Arch. ZBU Intergeo, Sosnowiec.
- MIOTLIŃSKI K., 2008 — Hydrogeochemical evolution in the buried valley in the Racibórz area. Praca doktorska. Wydz. Nauk o Ziemi UŚ, Sosnowiec.
- MIOTLIŃSKI K., KOWALCZYK A., 2007 — Obecność niklu w wodach podziemnych jako wynik zmian położenia zwierciadła wody. *W: Współczesne Problemy Hydrogeologii*, t. 13, cz. 2: 145–152. AGH Kraków.
- POSTAWA A., WITCZAK S. (red.), 2011 — Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce. AGH Kraków.
- SITEK S., MIOTLIŃSKI K., KOWALCZYK A., 2007 — Model hydrogeologiczny fragmentu zlewni Odry w rejonie Raciborza. *W: Współczesne Problemy Hydrogeologii*, t. 13, cz. 3: 735–747. AGH Kraków.
- WHO, 2008 — Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations 3rd ed., Geneva.

SUMMARY

54 000 inhabitants of Racibórz are supplied with potable water from sandy and gravely aquifers of Pleistocene and Neogene age. Racibórz city was selected as one of ten cities in Poland to perform detailed investigation within COST action 637 “Metals and related substances in drinking water in Poland” (project No. 398/N-COST/2009/0 funded by Ministry of Science and Higher Education). Racibórz is an example of city supplied with groundwater from intakes exploited for tens of years with observed mobilization of nickel and manganese in groundwater. It is also a city with distribution system of diversified age (including that older than 100 years) where connection pipes made of lead often occur. Sampling of groundwater from intakes revealed concentrations of iron, manganese and lead higher than maximum admissible values for drinking water. After activation of a new well field, no exceedance of nickel concentrations in raw water has been found, unlike in the past years. Water treatment lowers the Fe, Mn and Pb concentrations in water below the maximum admissible level (MAL) before introducing it into distribution system.

Results of consumers’ tap water research performed in 100 points (using random daytime sampling method) showed

exceeded concentrations of Fe, Ni and Pb for 5% of samples. Comparing maximum concentrations of metals in purified water and in tap water one may observe increased values for all analyzed constituents (except for Al), especially for Fe, Ni, Zn and Cu in the tap water. High ability of water to metal leaching from distribution network, internal installation and taps was confirmed by Ryznar index, which classified water as corrosive.

Concentrations of metals and metalloids in tap water are diversified within investigation area. Information of distribution network, internal installations, taps and time of water stagnation in the pipes were analyzed as factors controlling distribution of metal concentrations. Unfortunately, many users lacked knowledge of age and material of connection pipes, internal installations and taps, what made conclusions more difficult. Nevertheless, analysis revealed possible factors controlling distribution of metal concentrations within the study area. Results of investigation of metals and metalloids content in consumers’ tap water were very useful in assessing the users exposure to aforementioned constituents. It was found that consumers exposure to metals is low for iron and very low in case of nickel and lead.

