

PRAKTYCZNE ASPEKTY OPRÓBOWANIA WÓD W SYSTEMIE MONITORINGU WÓD PODZIEMNYCH

PRACTICAL ASPECTS OF WATER SAMPLING IN GROUNDWATER MONITORING

ROBERT ZDECHLIK¹, MAŁGORZATA DRZYMAŁA¹, KATARZYNA WĄTOR¹

Abstrakt. Istotnym elementem monitoringu jakości wód podziemnych jest proces opróbowania wód, obejmujący nie tylko sam etap poboru próbek, ale także czynności związane z ich utrwalaniem, przechowywaniem oraz transportem do laboratorium, jak również terenowymi pomiarami wskaźników nietrwałych. Z uwagi na różnorodność możliwych sytuacji, rzeczywiste badania terenowe mogą odbiegać od przedstawianych w literaturze schematów. Wykorzystując własne wieloletnie doświadczenie, autorzy prezentują praktyczne aspekty poboru próbek wód podziemnych, podając przykłady konkretnych rozwiązań organizacyjno-technicznych. Przytoczono podstawowe dokumenty normujące proces opróbowania oraz istniejące poradniki. Omówiono potencjalne zagrożenia związane z pracą w terenie, przedstawiono zróżnicowane sposoby poboru próbek, stosowane w zależności od rodzaju punktu monitoringowego. Scharakteryzowano najczęściej wykorzystywane w monitoringu wód podziemnych rodzaje pojemników i utrwalaczy, a także pomiary parametrów fizykochemicznych wskaźników nietrwałych wykonywane *in situ*.

Słowa kluczowe: monitoring wód podziemnych, wody podziemne, metodyka opróbowania.

Abstract. The crucial element of groundwater monitoring is the properly carried out groundwater sampling, which includes not only the stage of collecting samples, but also all activities related to samples preservation, storage, transport to the laboratory and also field measurements of unstable indicators. In view of variability of possible situations, the actual field exploration may diverge from shown in literature schemes. Making use of multi-year experience, the authors present the practical aspects of groundwater sampling, giving the examples of concrete organise-technical solutions. The basic norms and guides concerning sampling were detailed. The potential dangers related to work in the field were discussed. Multiple techniques of sampling, considering sampling site type, were presented. There were characterised the most common in groundwater monitoring types of containers and preservatives and also basic measurements of unstable physico-chemical parameters performed *in situ*.

Key words: groundwater monitoring, groundwater, sampling methodology.

WSTĘP

Ocena jakości wód podziemnych określonego środowiska (np. Jednolitej Części Wód Podziemnych), wymaga dysponowania wynikami analiz fizykochemicznych próbek wód pobranych z rozpatrywanego rejonu. Jeśli, z punktu widzenia celu realizowanego zadania, ilość, jakość bądź aktu-

alność posiadanych wyników są niezadowalające, niezbędne staje się wykonanie uzupełniających badań monitoringowych. Opróbowanie wód podziemnych jest kluczowym elementem procedury analitycznej, pozwalającej na uzyskanie wiarygodnych informacji o składzie fizykochemicznym

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: robert.zdechlik@agh.edu.pl, drzymala@agh.edu.pl, wator@agh.edu.pl

wód. Obejmuje ono nie tylko sam etap poboru próbek, ale również wszystkie czynności związane z ich utrwaleniem, przechowywaniem oraz transportem. Prawidłowe przygotowanie i przeprowadzenie pomiarów terenowych wskaźników nietrwałych oraz pobór próbek wód podziemnych pozwalają zmniejszyć budżet końcowej niepewności całkowitej pomiarów stężeń wskaźników fizykochemicznych.

W artykule przedstawiono praktyczne aspekty opróbowania wód podziemnych. Treść jest wynikiem spostrzeżeń i własnych przemyśleń autorów, wynikających z kilkunastoletniego doświadczenia w realizacji terenowych badań monitoringowych jakości wód podziemnych, prowadzonych w bardzo zróżnicowanych warunkach.

PODSTAWOWE WYTYCZNE

Zagadnienia związane z metodyką poboru próbek wód podlegają wymogom formalnym ujętym w normach PN-EN serii ISO 5667 pt. „Jakość wody. Pobieranie próbek”. Do najważniejszych z nich, stosowanych w procesie opróbowania wód podziemnych, należą: Część 1 pt. „Wytyczne dotyczące opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania” (2008), Część 3 pt. „Utrwalanie i postępowanie z próbkami wody” (2013), Część 11 pt. „Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych” (2004) oraz Część 14 pt. „Wytyczne dotyczące zapewnienia jakości podczas pobierania próbek wód środowiskowych i postępowania z nimi” (2004). Istotne informacje i wskazówki praktyczne dotyczące opróbowania wód są zawarte również w przewodnikach traktujących o opróbowaniu oraz nie-

pełności z nim związanej, m.in.: „Nordtest Sampler Certification. Scheme Handbook, version 2-0” (2008), „Quality control manual for field measurements, TR 581” (2005), „Niepewność...” (2009). Jako dostosowane do polskich realiów należy traktować porady zawarte w „Katalogu...” (Witczak, Adameczyk, 1994; Witczak i in., 2013). Przytoczone publikacje przedstawiają fundamentalne zasady organizacji i realizacji procesu poboru próbek wody: dobór sprzętu do opróbowania, charakterystykę pojemników do poboru próbek i sposoby ich wstępnego przygotowania, rodzaje filtrów, odczynniki stosowane do utrwalenia pobranych próbek, jak również wymagania dotyczące transportu i przechowywania próbek.

BEZPIECZEŃSTWO PRAC TERENOWYCH

Niezależnie od rodzaju punktu poboru i przyjętej metodyki, nadrzędnym celem podczas wszelkich prac terenowych jest zachowanie pełnego bezpieczeństwa osób dokonujących opróbowania. Potencjalne zagrożenia bezpieczeństwa w trakcie poboru próbek wód podziemnych, powodowane różnymi czynnikami, można usystematyzować na wynikające z:

- ruchu pojazdów i maszyn (np. opróbowanie punktów zlokalizowanych przy drogach bądź w miejscach, gdzie odbywa się transport technologiczny); minimalizowane poprzez wyraźne oznaczenie postoju pojazdu (np. włączenie świateł awaryjnych) oraz zakładanie jaszkrawych/ odbłaskowych elementów ubioru;
- użytkowania sprzętu pod niebezpiecznym napięciem (np. agregaty prądotwórcze 230V do zasilania pomp monitoringowych); zachodzi konieczność stosowania zabezpieczeń różnicowoprądowych, zwłaszcza podczas występowania wysokiej wilgotności powietrza;

- pracy urządzeń mechanicznych (np. wirniki pomp perystaltycznych); konieczność stosowania osłon;
- przebywania w obudowach/ szybach studziennych, w których może wystąpić nagromadzenie niebezpiecznych gazów trujących bądź atmosfera beztlenowa; wskazane dokładne wywietrzenie obudowy/ szybu studni po otwarciu oraz aparaturowa kontrola obecności gazów trujących i deficytu tlenu;
- możliwości wdychania spalin z agregatu prądotwórczego; agregat w trakcie pracy należy umieścić po stronie zawietrznej możliwie daleko od miejsca poboru i odpowiednio skierować wylot spalin;
- możliwości wdychania oparów odczynników używanych do utrwalania próbek (np. stężony HNO_3); podczas utrwalania należy tak się ustawić, aby aplikowane odczynniki znajdowały się po stronie zawietrznej.

TECHNIKI POBORU

Wybór właściwego sposobu poboru próbek wód podziemnych uzależniony jest od rodzaju miejsca poboru, dostępu do niego oraz częstości ewentualnej eksploatacji. Z tego względu jest niezbędne wcześniejsze rozpoznanie terenu ba-

dań. Próbkę mogą być pobierane ze studni wierconych lub kopanych, otworów badawczych, obserwacyjnych, drenażowych, w źródłach, w wyrobiskach kopalnianych (odkrywkowych lub podziemnych), bądź w miejscach wpływów

wód odciekowych ze składowisk odpadów (rury drenażowe, rowy opaskowe). Pobór próbek wody z punktów monitoringowych nie eksploatowanych na bieżąco (np. otwory obserwacyjne, nieczynne studnie) powinien być poprzedzony w praktyce minimum dwukrotną (zalecana jest trzykrotna) wymianą słupa stagnującej wody. Jeśli w takim punkcie nie ma zamontowanego urządzenia do poboru wody (a tak zwykle jest), należy być przygotowanym na zastosowanie odpowiedniego urządzenia (pompa, czerpak). W miejscach stałego przepływu wody (np. odcieki, wypływy, eksploatowane studnie), pobór i pomiary mogą być prowadzone bezzwłocznie, zwykle bez potrzeby stosowania pompy.

W przypadku eksploatowanych otworów, wyposażonych w urządzenie pompujące (bądź bez niego w warunkach samowypływu), najbardziej właściwym rozwiązaniem jest hydrauliczne podłączenie się do istniejącego kranika probierczego (rurki). W tym celu wykorzystuje się typowe złączki różnych typów i średnic (np. do armatury ogrodowej), do których wprowadza się jednorazowy wąż polietylenowy 8x6 mm, odpowiednio go uszczelniając (np. kaskadowo silikonowymi opaskami). Z węża polietylenowego można dokonywać poboru próbki bezpośrednio, bądź trójnikiem rozdzielić przepływ wód na dwa strumienie: do celi pomiarowej i do poboru próbek. Drugie rozwiązanie jest bardziej praktyczne, z uwagi na równoczesną stabilizację parametrów mierzonych w terenie i pobór próbek. Zbiorną regulację wydatku dokonuje się zaworem na kraniku, a w obrębie rozdzielonych strumieni można dodatkowo zastosować płynne tłumienie przepływu plastikowym stoperem rolkowym.

POJEMNIKI NA PRÓBK I STOSOWANE ODCZYNNIKI

W zależności od rodzaju wskaźników, których zawartości w pobranych próbkach wody mają być oznaczane, należy dokonać wyboru odpowiednich pojemników do przechowywania próbek, a następnie przygotować je zgodnie z formalnymi wytycznymi PN-EN ISO 5667. Zwykle w ramach opróbowania pobiera się wodę do kilku różnych pojemników, w części stosując filtrację i utrwalanie. Rodzaj, ilość i objętość pojemników, konieczność filtracji i sposób utrwalania próbek należy przed poborem ustalić z laboratorium, w którym prowadzone będą dalsze oznaczenia.

Wybór pojemników do przechowywania próbek nie może być przypadkowy. Materiały z jakich są one wykonane powinny charakteryzować się chemiczną i biologiczną obojętnością względem analizowanych parametrów. Nie należy używać pojemników szklanych, gdy w próbkach oznaczane będą śladowe ilości metali, zaś pojemników z tworzyw sztucznych nie używa się, gdy są analizowane związki organiczne (Namieśnik, 1998; PN-EN ISO 5667-3: 2013). Ma to na celu zminimalizowanie ryzyka zmiany stężenia oznaczanego wskaźnika, np. na skutek osadzania się lub wymywania pewnych związków na różnego rodzaju materiałach. Może mieć to kluczowe znaczenie zwłaszcza wtedy, gdy składniki wytypowane do oznaczenia występują w ilościach śladowych.

W otworach nieeksploatowanych należy wykorzystać urządzenie służące do wydobywania wody. Przy niewielkich średnicach i głębokościach otworów może to być próbnik ręczny bądź przenośny zestaw zasilanych akumulatorowo pomp typu *Gigant/Whale*. Większe średnice i głębokości otworów wymagają zastosowania pomp o większych wydajnościach i wysokościach podnoszenia (np. zestaw monitoringowy *Grundfos MPI*), wymagających zapewnienia zasilania w energię elektryczną. Po dokonaniu pompowania oczyszczającego, układ pomiarowo-probierczy można podłączyć do wylotu węża pompy, uprzednio redukując wydatek pracującej pompy.

Z uwagi na różnorodność możliwych sytuacji, opróbowanie powinno być poprzedzone szczegółowym rozeznaniem obiektu badań i jego bezpośredniego otoczenia. Na tej podstawie jest możliwe przyjęcie odpowiedniej koncepcji postępowania i przygotowanie logistyczne wyjazdu (zapewnienie dostępu do punktów, dobór właściwego sprzętu probierczego, pomiarowego, pojemników, odczynników, umówienie przekazania próbek do laboratorium). Przed wyjazdem warto również przygotować odpowiednie protokoły terenowe, ułatwiające przeprowadzenie pomiarów oraz samego poboru. Na protokołach powinny znaleźć się dane osoby pobierającej próbkę, informacje o zastosowanej procedurze, warunkach środowiskowych, opis miejsca poboru, rodzaju i ilości pobranych próbek, zastosowanych substancji utrwalających oraz wykaz wszelkich odstępstw od rutynowej procedury.

W opróbowaniu wód podziemnych najpowszechniej stosuje się pojemniki polietylenowe (PE), polipropylenowe (PP) i szklane (S). Aby pobrana próbka wody przechowywana była bez dostępu powietrza, jako zamknięcie pojemników szklanych należy zastosować szlifowane pełne korki lub nakrętki z nieodkształconymi płaskimi teflonowymi podkładkami – standardowe nakrętki posiadają niewielki wewnętrzny rant, powodujący kontakt próbki z powietrzem.

Przed wyjazdem na pobór próbek wód podziemnych, pojemniki przeznaczone na próbki należy dokładnie sprawdzić (czystość, szczelność zamknięć, obecność ewentualnych pęknięć) i przygotować w odpowiedni sposób. W zależności od przeznaczenia próbki, wymagane może być uprzednie przemycie pojemników (np. wodą destylowaną, 10% kwasem azotowym). Przemycie rozcieńczonym kwasem azotowym jest zalecane w przypadku pojemników z tworzywa sztucznego, przeznaczonych do poboru próbek na oznaczenie zawartości metali. Każdy z pojemników powinien być podwójnie opisany jednoznacznym kodem próbki, umożliwiającym łatwą jej identyfikację. Dobrym rozwiązaniem jest posiadanie rezerwowego zestawu pojemników, na wypadek pojawienia się nieplanowanych komplikacji.

Tabela 1

Typowe pojemniki i substancje utrwalające
Typical containers and preservatives

Analizowany wskaźnik	Rodzaj pojemnika	Objętość	Utrwalacz
H ₂ S i inne związki siarki(II)	butelka ze szkła ciemnego (pobór beztlenowy)	500 ml	5 ml wodorotlenku sodu z wersenianem disodowym
Br ⁻ , I ⁻	butelka ze szkła ciemnego (pobór beztlenowy)	50 ml	schłodzenie próbki do temp. około 4°C
TOC	butelka ze szkła ciemnego (pobór beztlenowy)	50 ml	schłodzenie próbki do temp. około 4°C
ChZT _{Mn} , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻	butelka PP lub PE	1000 ml	schłodzenie próbki do temp. około 4°C
Metale	butelka PE	100 ml	zakwaszenie HNO ₃ do pH od 1 do 2 (w praktyce około 1 ml stężonego HNO ₃ na 100 ml próbki)

W monitoringu wód podziemnych stosuje się głównie oznaczenia rozpuszczonych form badanych składników. Filtrowanie próbek w terenie przy pomocy filtrów membranowych o średnicy porów 0,45 μm powoduje, że na filtrze zatrzymuje się zawiesina posiadająca silne właściwości sorpcyjne oraz większość mikroorganizmów, co spowalnia procesy biochemiczne w trakcie transportu i przechowywania próbek, nie dopuszczając do niekorzystnych zmian składu wody przed jej analizą. Usunięcie zawiesiny i mikroorganizmów eliminuje je również z oznaczeń analitycznych. Filtracja w terenie jest prowadzona przy użyciu tradycyjnego aparatu filtracyjnego (co wymaga dodatkowo stosowania perystaltycznej pompy ręcznej lub akumulatorowej), albo też, gdy nie są wymagane duże ilości filtratu, z wykorzystaniem jednorazowych filtrów strzykawkowych.

Z uwagi na lotność, utlenialność oraz podatność pewnych substancji na przemiany w czasie, aby zachować reprezentatywność próbki może zachodzić konieczność jej utrwa-

lania bezpośrednio po poborze w terenie, z zastosowaniem odpowiednich odczynników. Rodzaj i ilość odczynnika odpowiadają wymogom oznaczania konkretnych wskaźników. Planując pobór próbek wód w celu oznaczenia zawartości określonych składników, należy przygotować właściwe substancje utrwalające wraz ze sprzętem do ich aplikacji (pipety, jednorazowe mikropipety – tzw. pipety Pasteura, cylindry miarowe). Typowe pojemniki i utrwalacze, stosowane w zależności od rodzaju analizowanych wskaźników, przedstawia tabela 1.

Pobrane próbki wody należy przechowywać i transportować w odpowiednich warunkach. Wiąże się to z zabezpieczeniem pojemników przed uszkodzeniem mechanicznym (stosowanie elastycznych osłon), przed rozlaniem próbki (stabilizacja pojemnika w pozycji stojącej) oraz przed zmianami składu fizykochemicznego (zapewnienie warunków chłodniczych oraz logistycznie uzasadnione niezwłoczne przekazanie próbki do laboratorium analitycznego).

POMIARY TERENOWE

Bezpośrednio w terenie są wykonywane oznaczenia niektórych wskaźników jakości, tzw. nietrwałych. Ich zmienność w czasie, a zarazem brak możliwości utrwalenia rzeczywistej wartości parametru, skutkuje niekiedy znaczącą rozbieżnością pomiarów dokonywanych w terminie późniejszym w warunkach laboratoryjnych, w odniesieniu do pomiarów przeprowadzonych bezpośrednio po pobraniu próbki. Zazwyczaj dotyczy to temperatury, odczynu pH, przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW), potencjału redoks (Eh), zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie, kwasowości oraz zasadowości. Taka sytuacja wymusza konieczność dysponowania w terenie odpowiednim sprzętem pomiarowym i niezbędnymi odczynnikami. W praktyce sprawdzają się wielokanałowe przenośne przyrządy pomiarowe (typu *multi*), wyposażone w odpowiednie elektrody dobierane w zależności od celu badań, pozwalające na symultaniczne oznaczanie wybranych parametrów (np. równoczesne prowadzenie pomiarów odczynu pH, PEW, temperatury i zawartości O₂).

Przenośne uniwersalne przyrządy pomiarowe w powiązaniu z typowymi elektrodami (pH, PEW, O₂), wymagają regularnego przeprowadzania kalibracji, w znaczącym stopniu decydującej o dokładności pomiarów. Zwykle kalibracja jest prowadzona w określonych interwałach czasowych, bądź o jej konieczności informuje komunikat wyświetlany przez przyrząd. Tym niemniej, jako właściwe działanie należy traktować kontrolę prawidłowego funkcjonowania przyrządów, przy użyciu typowych wzorców, przeprowadzaną w terenie bezpośrednio przed rozpoczęciem danej sesji pomiarowej. Pożądanym jest dysponowanie rezerwowym zestawem pomiarowym, na wypadek nieprzewidywanych awarii.

Jeśli istnieje możliwość, terenowe pomiary aparaturowe parametrów nietrwałych należy prowadzić *on-line*, wykorzystując celę pomiarową przyłączoną hydraulicznie do pobieranego strumienia wód. Przy braku takiej możliwości, elektrody pomiarowe można umieścić w pomocniczym naczyniu (np. zlewce) z badaną wodą, zwracając uwagę, aby

nie kontaktowały się ze sobą ani ze ściankami naczynia. Wyniki pomiarów powinny być zapisywane w przygotowanych przed wyjazdem, uniwersalnych bądź przeznaczonych do

konkretnej sesji, kartach pomiarów terenowych. Pomiary pośrednie (np. stabilizację poszczególnych parametrów w czasie) można zapisywać w pamięci urządzenia pomiarowego.

PODSUMOWANIE

Odpowiednio przeprowadzony pobór próbek wód podziemnych jest kluczowym elementem każdej procedury analitycznej. Błędy popełnione w jego trakcie rzutują na końcowe wyniki oznaczeń, a tym samym mogą wpływać na decyzje podejmowane na ich podstawie. Stąd też właściwe przygotowanie i organizacja wyjazdu terenowego, a także pobór próbek i badania terenowe, są niezmiernie istotnym elementem całościowej oceny jakości wód podziemnych. Przeprowadzenie terenowych badań monitoringowych wymaga skrupulatnego rozpatrzenia i przeanalizowania możliwych rozwiązań technicznych. Znajomość problematyki konkretnego punktu pomiarowego pozwoli na zaplanowanie czynności

wykonywanych na miejscu, przygotowanie właściwych urządzeń probierczych, przyrządów pomiarowych, pojemników, niezbędnych odczynników i substancji utrwalających. Należy mieć na uwadze, że mimo dołożenia wszelkich starań, w rzeczywistości w terenie mogą wystąpić sytuacje nieprzewidziane, które mogą wymagać rozwiązań improwizowanych na miejscu.

Prace badawcze realizowano w ramach badań statutowych KHGI AGH (11.11.140.026) oraz projektu badawczego MNiSzW nr N N525 252440 (umowa nr 18.18.140.015).

LITERATURA

- NAMIEŚNIK J., 1998 — Fizykochemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska. WNT, Warszawa.
- NIEPEWNOŚĆ pomiaru związana z pobieraniem próbek. Przewodnik analityczny. Wykorzystanie informacji o niepewności pomiaru do oceny zgodności, 2009. Biul. Infor. Klubu POLLAB, 1/59/2009.
- NORDTEST Sampler Certification. Scheme Handbook, version 2-0, 2008. NT ENVIR 008, Nordic Innov. Centre.
- PN-EN ISO 5667, 2008 — Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 1: Wytyczne dotyczące opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania.
- PN-EN ISO 5667, 2013 — Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 3: Utrwalanie i postępowanie z próbkami wody.
- PN-EN ISO 5667, 2004 — Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych.
- PN-EN ISO 5667, 2004 — Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 14: Wytyczne dotyczące zapewnienia jakości podczas pobierania próbek wód środowiskowych i postępowania z nimi.
- QUALITY control manual for field measurements. Technical report, 2005. TR 581, Nordic Innovation Centre.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Tom I. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- WITCZAK S., KANIA J., KMIECIK E., 2013 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wyd. PIOŚ, Warszawa.

SUMMARY

Properly carried out groundwater sampling is a crucial component of any analytical procedure in groundwater monitoring. All errors made during this process may affect the final results and decisions, which are taken on their basis. That is why appropriate preparation and organization of the fieldtrip, sampling and *in situ* measurements are very important part of the overall assessment of groundwater quality. Field monitoring studies require careful consideration and

analysis of all possible technical solutions. Knowledge about issues of sampling site allows to schedule activities in field, prepare appropriate sampling devices, measuring instruments, containers, reagents and chemicals use to sample preservation. It should be noted, that in spite of the biggest effort, in the field an unexpected situations may occur, which may require improvised solutions.

