

Ocena przydatności wód z warstw oligocenijskich do celów pitnych

Teresa Latour*

Konsumenci wody oczekują, aby spełniała ona najwyższe wymagania organoleptyczne i zdrowotne. W przypadku uzdatnianych wód powierzchniowych dezynfekowanych chlorem, spełnienie tych oczekiwań jest bardzo trudne. Ponieważ wodę komunalną wykorzystuje się do różnych celów, bywa ona uzdatniana także wówczas, gdy nie jest to konieczne ze względów zdrowotnych. Coraz częściej są poszukiwane zatem do picia i przygotowywania pożywienia wody podziemne, naturalnie czyste, nie wymagające uzdatniania. Liczącymi się pod tym względem są zasoby wód z warstw trzecio- i czwartorzędowych.

Walory wód podziemnych jako źródeł zaopatrzenia w wodę do picia

Ze względu na rodzaj i stężenie zawartych substancji chemicznych, wyróżnić można cztery klasy czystości wód podziemnych (Atlas hydrogeologiczny ..., 1989):

- 1) wody bardzo dobrej jakości, których skład chemiczny i stan mikrobiologiczny odpowiada wymaganiom stawianym wodzie do picia, nie wymagające uzdatniania,
- 2) wody dobrej jakości, zawierające tylko ponadnormatywne ilości żelaza i manganu,
- 3) wody średniej jakości, zawierające ponadnormatywne ilości nie tylko żelaza i manganu, lecz również jeden lub dwa spośród innych limitowanych parametrów (liczba bakterii, barwa, twardość, chlorki, azotany, azotyny, jony amonowe),
- 4) wody złej jakości, które nie spełniają kilku kryteriów jakościowych i wymagają uzdatniania przy użyciu skomplikowanych metod.

Bez jakiegokolwiek uzdatniania mogą być wykorzystane do picia tylko wody podziemne I i II klasy czystości.

Wody podziemne bardzo dobrej i dobrej jakości różnią się od wód uzdatnianych, zwłaszcza powierzchniowych, następującymi walorami mającymi duże znaczenie zdrowotne:

- naturalnym, wielomineralnym składem chemicznym z udziałem makro- i mikroskładników;
- naturalnymi stosunkami ilościowymi pomiędzy składnikami wody, korzystnymi dla procesów fizjologicznych w żywych organizmach związanych ze środowiskiem naturalnym; nieobecnością substancji obcego pochodzenia, stosowanych w procesie uzdatniania, a także wtórnych produktów reakcji pomiędzy środkami dezynfekującymi a naturalnymi składnikami wody.

Powszechnie stosowane metody uzdatniania polegają na obniżeniu poziomu żelaza i manganu, azotanów, azotynów i jonów amonowych, usuwaniu substancji organicznych (humusowych), mętności i barwy oraz na dezynfekcji chlorem. Usuwanie żelaza i manganu jest podyktowane względami technologicznymi. Barwne osady wodorotlenków tych metali powodują mętność i zabarwienie wody, wpływają więc niekorzystnie na odczucia konsumenta. Gromadząc się w sieci wodociągowej, wodorotlenki te tworzą osady adsorbujące inne metale ciężkie, a ponadto mogą być siedliskiem namnażających się bakterii, co prowadzi do wtórnego zanieczyszczenia wody i wymaga zwiększenia dawek chloru w trakcie dezynfekcji (Zięba, 1995). Silniej chlorowane muszą być też wody ze znaczną zawartością jonów amonowych i

związków humusowych, ze względu na tworzenie się połączeń chloroorganicznych z udziałem grup amonowych (Rubin & Elmaragly, 1977), co powoduje zmniejszenie rezerwy chloru czynnego. W wodach nieuzdatnianych chlorem obecność żelaza, manganu, a także jonów amonowych i związków humusowych nie stanowi zagrożenia dla zdrowia.

Kryteria oceny wody do picia

Przepisy dotyczące wymagań jakościowych dla wody do picia (Drinking ..., 1993; Guidelines ..., 1992; Zarządzenie ..., 1990) obejmują od ponad 50 do 150 różnych składników i właściwości, które można podzielić na następujące grupy:

- właściwości organoleptyczne i fizyczno-chemiczne, które mogą wpływać na odczucia konsumenta (barwa, mętność, posmak, zapach, pH),
- substancje mające znaczenie zdrowotne (wapń, magnez, żelazo, fluorki, jodki, chlorki, potas, sód),
- substancje nie mające istotnego znaczenia zdrowotnego w stężeniu w jakim występują w wodzie do picia (jony amonowe, siarczany, wodorowęglany, cynk, mangan),
- mikroorganizmy chorobotwórcze i substancje chemiczne potencjalnie szkodliwe dla zdrowia, jak: metale ciężkie, azotany, azotyny, pierwiastki promieniotwórcze, detergenty, pestycydy, fenole, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne,
- środki stosowane do dezynfekcji i produkty ich rozkładu oraz wtórnych reakcji ze składnikami wody.

W porównaniu z żywnością i powietrzem, jakość wody ma drugorzędne znaczenie toksykologiczne, gdyż zawartość w niej składników zagrażających zdrowiu nie przekracza 10% tolerowanej dawki dziennej. Nie dotyczy to jednak środków stosowanych do dezynfekcji oraz produktów ich rozkładu i utleniania — dla których udział w tolerowanej dawce dziennej wynosić może od 10–100% (Zięba, 1995; Sawicki, 1995).

Szczególnie niebezpieczne dla zdrowia są metale ciężkie, azotany i azotyny oraz mikroorganizmy chorobotwórcze. Szkodliwość metali ciężkich polega na ich działaniu cytotoksycznym, rakotwórczym (As, Be, Cr (VI), Ni, Cd), uszkodzeniu płodu (Hg, Pb) i centralnego układu nerwowego (Rusiecki & Kubikowski, 1979). Metale ciężkie kumulują się w tkankach. I chociaż zagrożenie nimi nie jest związane głównie z wodą, lecz z innymi produktami spożywczymi, *nds* (najwyższe dopuszczalne stężenie) dla metali ciężkich są bardzo rygorystyczne z uwzględnieniem dużego marginesu bezpieczeństwa.

Szkodliwość azotanów i azotynów polega na wiązaniu się z hemoglobina, co uniemożliwia transport tlenu w organizmie. Azotany i azotyny są też prekursorami rakotwórczych nitrozamin (Pawlaczyk-Szpilowa, 1993) szkodliwych zwłaszcza dla dzieci (Kowal, 1993).

Uważa się, że najbardziej groźne dla zdrowia konsumentów są te wody, w których występują bakterie chorobotwórcze. Mają one zdolność szybkiego rozmnażania się, zwłaszcza w sieci wodociągowej. Ponieważ tą drogą woda dociera do wielu odbiorców zasięg zagrożenia może być bardzo szeroki.

Związki chemiczne wprowadzone z wodą do ustroju człowieka mogą być wchłaniane w przewodzie pokarmowym i działać bezpośrednio lub ulegają przemianom metabolicznym i dopiero produkty tych przemian wytworzone w organizmie działają biologicznie w różnych kierunkach. Najczęściej j

*Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych, Państwowy Zakład Higieny, ul. Słowackiego 8/10, 60-821 Poznań

powstałych metabolitów w dalszych reakcjach sprzężania ze związkami endogennymi, np. kwasem glukuronowym lub glutationem, tworzą się substancje łatwo wydalane z moczem. W ten sposób następuje detoksykacja organizmu.

W trakcie przemian metabolicznych mogą powstawać też produkty o wyższej toksyczności niż substancje wyjściowe. Należy zaznaczyć, że określone w normach dopuszczalne stężenia są tak ustalone, aby nie powodować ryzyka zdrowotnego dla człowieka, który spożywa wodę z jednego źródła np., przez 70 lat życia. Przekroczenie tych stężeń przez krótki czas nie zagraża zdrowiu i nie dyskwalifikuje wody jako środka spożywczego. W obecnych polskich normach* dotyczących wymagań dla wody do picia wymienia się ok. 50 różnych substancji chemicznych i właściwości. W nowym projekcie tego dokumentu, zakres ten znacznie rozszerzono.

Wody oligoceńskie w świetle wymagań dla wody do picia — jakościowych i zdrowotnych

Przedstawiona ocena dotyczy wód oligoceńskich z około 170 ujęć na terenie Warszawy i jej okolic oraz w zachodniej części niecki mazowieckiej. Ocena opiera się na wynikach analiz chemiczno-fizycznych. Zakres tych analiz obejmował najczęściej makroskładniki i właściwości fizyczno-chemiczne. Pełne analizy, uwzględniające również mikroskładniki, toksyczne metale i zanieczyszczenia organiczne — zostały wykonane dla wód z 22 ujęć, głównie z terenu Warszawy. Wody te są już wykorzystywane albo jako woda do picia, względnie jako surowiec do produkcji naturalnej wody butelkowanej, czy innych napojów. Wody te znajdują się głęb. 180–273 m i są izolowane od środowiska zewnętrznego. Uwzględniając procentowy udział w składzie chemicznym głównych anionów i kationów, można wyróżnić następujące typy wód:

HCO₃–Ca
HCO₃–Na–Ca oraz HCO₃–Cl–Na
HCO₃–Ca–Na Cl–HCO₃–Na
HCO₃–Ca–Mg HCO₃–Cl–Na–Ca
HCO₃–Ca–Mg–Na

W tab. 1 przedstawiono charakterystykę chemiczną omawianych wód oligoceńskich, uwzględniającą przede wszystkim te składniki i właściwości, które są normalizowane w przepisach dla wody do picia. Analizy wody były wykonywane w latach 1990–1995 w Laboratorium Balneochemicznym PP „Balneoprojekt” w Warszawie oraz Zakładzie Tworzyw Uzdrawiskowych PZH w Poznaniu. Wykorzystano również dane zawarte w opracowaniu Macioszczyk (1979).

Właściwości organoleptyczne i fizyczno-chemiczne

Większość spośród ocenianych wód odznacza się niską lub średnią twardością. Są to najczęściej wody bezbarwne lub nieznacznie zabarwione, bez obcego zapachu i posmaku, a więc o prawidłowych cechach organoleptycznych, akceptowanych przez konsumenta wody.

Odczyn (pH) waha się w granicach 6,5–8,1, a zatem mieści się w ramach wymagań. Również chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), wskazujące na zawartość związków

organicznych, wynosi średnio 3 mg O₂/l, a więc nie przekracza normy.

Makroskładniki i substancje o walorach zdrowotnych

Ogólna zawartość rozpuszczonych składników mineralnych wynosi 550–1660 mg/l, średnio zaś 600 mg/l. W większości wód nie przekracza więc stężenia dopuszczonego w obecnych przepisach polskich (800 mg/l) i dyrektywach Unii Europejskiej (1500 mg/l). Składnikami pochodzenia mineralnego o największym udziale ilościowym są: wodorowęglany, chlorki, wapń, sód i magnez. Spełniają one w organizmie człowieka ważne funkcje fizjologiczne i powinny być stale dostarczane w wodzie i pożywieniu. Wpływ wody zawierającej np. wapń i magnez na poziom tych pierwiastków w organizmie osoby pijącej wodę może się zaznaczyć dopiero wówczas, gdy zawiera ona w litrze ilości zbliżone do dziennego zapotrzebowania na dany pierwiastek. Poza tym, przyswajalność danego składnika zależy od rodzaju związku chemicznego, w którym on występuje, a także od składników towarzyszących. W omawianych wodach oligoceńskich zawartość magnezu nie przekracza 20 mg/l, a dzienne zapotrzebowanie na ten pierwiastek wynosi 300 mg; zawartość wapnia waha się od 30 do 70 mg/l, przy dziennym zapotrzebowaniu 800 mg. Oba te pierwiastki występują jednak jako wodorowęglany lub chlorki, które uważa się za znacznie lepiej przyswajalne niż siarczany (Aleksandrowicz, 1978; Durlach, 1991).

Stężenia jonów chlorkowych (20–140 mg/l) oraz sodowych (40–140 mg/l) są bardziej zróżnicowane niż wapniowców. Zawartość chlorku sodowego w wodach oligoceńskich jest bezpieczna pod względem zdrowotnym i nie przekracza maksymalnie dopuszczalnej wartości (300 mg Cl i 200 mg Na⁺/l). Ograniczenie zawartości NaCl wprowadzono ze względu na ochronę osób cierpiących na

Tab.1. Skład chemiczny wód oligoceńskich z terenu Warszawy i okolic

| Rodzaj składnika (jonu) | Zawartość w mg/l | | NDS dla wody do picia* |
|---------------------------------------|------------------|------------|------------------------|
| | minimalna | maksymalna | |
| Amonowy (N) | poniżej 0,07 | 0,62 | 0,50 |
| Azotanowy (N) | poniżej 0,02 | 0,55 | 10,00 |
| Azotynowy (N) | nie stwierdzono | | – |
| Arsen (III) | nie stwierdzono | | 0,05 |
| Bar | 0,01 | 0,00 | – |
| Bor (H ₃ BO ₃) | 0,50 | 2,30 | – |
| Bromkowy | 0,40 | 0,60 | – |
| Chlorkowy | 20,0 | 140,0 | 300,0 |
| Chrom (VI) | poniżej 0,001 | 0,003 | 0,01 |
| Cynk | 0,03 | 0,29 | 5,00 |
| Fluorkowy | 0,30 | 0,70 | 1,50 |
| Glin | 0,003 | 0,03 | 0,30 |
| Jodkowy | 0,10 | 0,20 | – |
| Kadm | poniżej 0,001 | 0,002 | 0,005 |
| Magnez | 10,20 | 23,50 | – |
| Mangan | poniżej 0,01 | 0,20 | 0,10 |
| Miedź | 0,001 | 0,01 | 0,05 |
| Nikiel | poniżej 0,001 | 0,002 | 0,03 |
| Potas | 8,50 | 10,0 | – |
| Ołów | 0,006 | 0,01 | 0,05 |
| Rtęć | poniżej 0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Selen | poniżej 0,001 | 0,004 | 0,01 |
| Siarczany | 5,80 | 25,00 | 200,00 |
| Sód | 40,0 | 140,0 | 200,00 |
| Srebro | poniżej 0,001 | 0,003 | 0,05 |
| Wapń | 30,0 | 75,0 | – |
| Żelazo ogólne | 0,35 | 6,00 | 0,50 |

– wymagań nie określono

* aktualne rozp. min. zdrowia i opieki społecznej z dn. 04.05.1990 (Dz.U. nr 35 poz. 205)

*Rozp. min. zdrowia i opieki społecznej z dn. 31.05.1977 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze Dz. U. nr 18, poz. 72 i późniejsze uzupełnienia.

nadciśnienie tętnicze i choroby nerek. Osobom, które powinny redukować sól w swojej diecie, jak również małym dzieciom, zaleca się do picia wody tzw. niskosodowe (poniżej 20 mg Na⁺/l).

Znaczący udział ilościowy w składzie mineralnym, omawianych wód, mają wodorowęglany (318–430 mg/l). Wpływają one na odczyn wód, przesuując go w kierunku alkalicznym. Warunkują też utrzymanie równowagi chemicznej w wodzie, której naruszenie, spowodowane rozkładem wodorowęglanów, prowadzi do wytrącania się węglanów wapnia, magnezu i żelaza, a tym samym powoduje zmiany właściwości wody. Znacznie mniejsze jest fizjologiczne znaczenie wodorowęglanów dostarczanych z wodą do picia. Nieznaczną rolę odgrywają również siarczany, tym bardziej, że ich stężenie nie przekracza w większości wód 10 mg/l.

Woda do picia może być źródłem uzupełnienia niedoborów fluoru pod warunkiem, że zawiera co najmniej 0,8 i nie więcej niż 1,5 mg F/l (Gutenbrunner & Hildebrandt, 1994). Tylko w nielicznych wodach oligoceńskich stwierdzono znaczące stężenie fluoru (0,7 mg/l). Przeciętna zawartość jest niższa i wynosi ok. 0,4 mg/l, jednak przy stałym picu takich wód zagrożenie związane z niedoborem fluoru będzie niewielkie.

W profilaktyce wola endemicznego duże znaczenie ma obecność jodu. Dzielne zapotrzebowanie na jod wynosi 0,2 mg. Z uwagi jednak na nietrwałość związków jodu i uwarunkowania w jego przyswajaniu podaż jodu powinna być wyższa. W omawianych wodach oligoceńskich jodki występują sporadycznie i to w niewielkich stężeniach. Jedynie w dwóch wodach z terenu Warszawy stwierdzono 0,1–0,2 mg J/l, a więc stężenia znaczące.

Powszechnie występującym pierwiastkiem w wodach podziemnych jest żelazo, obecne tam — w warunkach bez dostępu tlenu z powietrza — w postaci II-wartościowego jonu żelazawego. W tej postaci jest ono przyswajalne przez organizm i niezbędne m.in. do syntezy hemoglobiny. Zawartość żelaza w omawianych wodach mieści się w granicach 0,2–6,0 mg/l. Stężenia te nie mogą wywierać żadnego działania szkodliwego. Pod wpływem kontaktu z powietrzem, żelazo łatwo utlenia się, a następnie wytrąca w postaci brunatnego koloidalnego wodorotlenku żelazowego, co może wpływać na negatywną ocenę wody przez odbiorców. Związki żelaza III-wartościowego nie są resorbowalne, a z uwagi na właściwości ściągające mogą — przy znacznie wyższych stężeniach — wywoływać dolegliwości przewodu pokarmowego w postaci niestrawności i zaparć (Gutenbrunner & Hildebrandt, 1994).

Związkom żelaza towarzyszy w wodach podziemnych mangan, jako jon II-wartościowy. Jest on w organizmie aktywatorem enzymów uczestniczących w przemianie metabolicznej białek i syntezy lipidów (Gutenbrunner & Hildebrandt, 1994). Stężenia manganu (śr. 0,1 mg/l) oznaczone w wodach oligoceńskich mogą częściowo pokrywać zapotrzebowanie na ten pierwiastek.

W przemianach metabolicznych, jakie zachodzą w organizmie człowieka, jest konieczna obecność tzw. mikroelementów. Są one również aktywatorami wielu enzymów i utrzymują w tkankach prawidłowe potencjały elektryczne (Williams, 1971). Dla tych procesów wystarczy często obecność śladowych ilości, a istotne znaczenie ma współobecność pierwiastków towarzyszących, które działają synergicznie (Pawlaczyk-Szpilowa, 1993). Wśród niezbędnych pierwiastków śladowych wymienia się najczęściej: miedź, cynk, kobalt, lit, selen, wanad, molibden. Występują one głównie w wodach podziemnych nieuzdatnionych. W omawianych wodach oligoceńskich stwierdzono ich obecność w ilościach mniejszych niż 0,01 mg/l, z wyjątkiem cynku, którego oznaczony poziom dochodzi do 0,29 mg/l. W wodach uzdatnianych zawartość mikroelementów jest obniżona wskutek współwytrącania się wielu metali w procesie odżelaziania wody.

Składniki potencjalnie szkodliwe dla zdrowia

Wody podziemne mogą zawierać substancje, które w nadmiarze są szkodliwe dla zdrowia, zarówno pochodzenia geogenicznego, jak też antropogenicznego. Należy tu wymie-

nić metale, związki organiczne, jak pestycydy, detergenty, fenole i ich pochodne, WWA, a także azotany, azotyny i mikroorganizmy chorobotwórcze.

W omawianych wyżej wodach oligoceńskich nie stwierdzono tych substancji w ilościach zagrażających zdrowiu. Żaden z metali toksycznych nie występuje w ilości powyżej dopuszczalnego stężenia.

Nie stwierdzono występowania azotanów, a zawartość azotu azotanowego nie przekracza 0,55 mg/l, przy maksymalnie dopuszczalnej wartości 10 mg/l. W garnicach wymagań dla wód nie uzdatnianych chlorem mieści się też zawartość jonów amonowych (0,00–0,62 mg/l). Pod względem zawartości związków azotowych wody oligoceńskie wyróżniają się bardzo korzystnie, zwłaszcza na tle wód powierzchniowych, a także innych wód podziemnych.

Nie stwierdzono również w żadnym przypadku zanieczyszczeń organicznych wskazujących na kontakt wody podziemnej ze środowiskiem zewnętrznym.

Podsumowanie

Przedstawiona ocena wód z warstw oligoceńskich wskazuje, że charakteryzują się one:

- prawidłowymi cechami organoleptycznymi,
- naturalną czystością chemiczną i mikrobiologiczną,
- naturalnym wielomineralnym składem chemicznym.

Wody te mogą być zatem źródłem zaopatrzenia w wodę przydatną do picia i przygotowywania pokarmów bez wstępnego uzdatniania.

L i t e r a t u r a

- ALEKSANDROWICZ J. & JANICKI K. 1978 — Pożywienie, woda i sól stołowa w ochronie zdrowia społecznego. PAN, Kraków.
- Atlas hydrogeologiczny Polski 1989 — Wyd. Geol.
- BIŁOZOR S. 1993 — Ochr. Środ., 54–55: 9–11.
- DOJLIDO J. 1987 — Chemia wody. Arkady.
- DOJLIDO J. 1993 — Gaz, Woda i Techn. Sanit., 67: 89–90.
- Drinking Water Directive 80/778/EEC 1993 — Ibidem, 67: 94–101.
- DURLACH J. 1991 — Magnez w profilaktyce klinicznej. PZWL.
- Guidelines for Drinking Water Quality 1992 — WHO, Genewa.
- GUTENBRUNNER CH. & HILDEBRANDT G. 1994 — Handbuch der Heilwasser-trinkkuren. Sonntag Verlag, Stuttgart.
- KOWAL A. 1993 — Ochr. Środ., 54–55: 7–8.
- MACIOSZCZYK A. 1979 — Chemizm wód trzeciorzędowych i kredowych oraz jego geneza w zachodniej części niecki mazowieckiej. Wyd. Państw. Inst. Geol.
- PAWLACZYK-SZPIŁOWA M. 1993 — Ochr. Środ., 50: 11–15.
- Projekt wersja 3, Rozporządzenie min. zdrowia i opieki społecznej z dn. 4.05.1990 r., 1995 — Arch. PZH Warszawa (maszynopis), styczeń 1995 r.
- RUBIN A.J. & ELMARAGHY G.A. 1977 — Water Research, 11: 927–937.
- Rozporządzenie min. zdrowia i opieki społecznej z dn. 4.05.1990 r. 1993 — W sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze. Dz.U. Nr 35 poz. 205.
- RUSIECKI W. & KUBIKOWSKI P. 1979 — Toksykologia współczesna. PZWL.
- SAWICKI H. 1995 — Ochr. Środ., 58: 15–19.
- WILLIAMS D.R. 1971 — The Metals of life. Camelot Press IDA London.
- Zbiór analiz fizyczno-chemicznych wód oligoceńskich z terenu Warszawy i okolic 1990–1995 — Arch. PZH, Arch. PP Balneo-projekt, Warszawa (maszynopis).
- ZIĘBA L. 1995 — Ochr. Środ., 58: 3–14.