INSPEKCJA OCHRONY ŚRODOWISKA

KATALOG WYBRANYCH FIZYCZNYCH I CHEMICZNYCH WSKAŹNIKÓW ZANIECZYSZCZEŃ WÓD PODZIEMNYCH I METOD ICH OZNACZANIA

Biblioteka Monitoringu Środowiska
Warszawa 2013

Niniejsze opracowanie wykonano i wydrukowano na zlecenie
Głównego Inspektora Ochrony Środowiska
w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica
i sfinansowano ze środków NFOŚiGW.

Autorzy:
dr hab. inż. Stanisław Witczak
dr inż. Jarosław Kania
dr hab. Ewa Kmiecik
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Autor zdjęcia na okładce:
Robert Zdechlik

sfinansowano ze środków NFOŚiGW

Copyright by Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 2013 r.
ISBN 978-83-61227-13-7

Wydanie I, Nakład 500 egzemplarzy
Druk: Attyka s.c. J. Jagła, W. Skrzypiec, www.fabrykagrafiki.com

Spis treści

I Wiadomości ogólne

1 Wstęp

2 Podstawowe wiadomości hydrogeologiczne

3 Podstawowe wiadomości hydrogeochemiczne

3.1 Ogólna charakterystyka jakości wód podziemnych . . . 15
3.2 Podstawowe zasady migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych . . . 28
3.2.1 Ogniska i wskaźniki zanieczyszczenia wód podziemnych . . . 28
3.2.2 Migracja zanieczyszczeń w wodach podziemnych . . . 30

4 Podstawowe wiadomości analityczne

4.1 Generalne cele i zakres analiz wód przyjęty w katalogu . . . 39
4.2 Podstawowe metody analityczne zalecane w katalogu . . . 44

II Metodyka opróbowania

5 Ogólne zasady poboru reprezentatywnych próbek wód podziemnych

6 Zasady tworzenia sieci monitoringu wód podziemnych

6.1 Opracowanie modelu konceptualnego warunków krążenia wód podziemnych . . . 61
6.2 Wybór stref opróbowania . . . 62
6.3 Głębokość interwałów opróbowania . . . 62
6.4 Wykrywanie trendów zmian jakości wód, częstotliwość opróbowania . . . 63

7 Konstrukcja punktów monitoringowych

7.1 Rodzaje punktów monitoringowych . . . 67
7.2 Wielopoziomowy monitoring wód podziemnych . . . 69
7.3 Wyposażenie punktów monitoringowych . . . 69

8 Technika poboru próbek

8.1 Uwagi wstępne . . . 73
8.2 Podstawowe sposoby poboru próbek wód podziemnych . . . 74
8.2.1 Uzyskanie reprezentatywnej próbki wody . . . 74
8.2.2 Naczynia (pojemniki) do poboru próbek wody . . . 81
8.2.3 Filtracja próbek wody w miejscu ich poboru . . . 82
8.2.4 Utrwalanie, przechowywanie i transport próbek . . . 84
8.3 Specjalne metody poboru próbek wody . . . 87

9 Przyczyny typowych błędów opróbowania

9.1 Błędy związane z wyborem lokalizacji punktów monitoringu . . . 93
9.2 Błędy w konstrukcji monitoringowych otworów obserwacyjnych . . . 94
9.3 Błędy podczas opróbowania wód podziemnych . . . 94
9.4 Błędy podczas analitycznych pomiarów terenowych . . . 96
9.5 Inne typowe błędy opróbowania wód podziemnych . . . 97

10 Praktyczne procedury poboru próbek wody w terenie

10.1 Zasady ogólne . . . 99
10.2 Zabezpieczenie próbek przed kontaminacją (zanieczyszczeniem) . . . 100
10.3 Przygotowanie do wyjazdu w teren . . . 101
10.4 Praktyczne postępowanie z próbkami wody . . . 101

11 Załączniki

11.1 Normy serii 5667 . . . 111
11.2 Ocena stanu wód podziemnych wg przepisów UE i polskich . . . 112
11.3 Program QA/QC w monitoringu wód podziemnych . . . 118

III Charakterystyka wybranych wskaźników zanieczyszczeń

12 Wprowadzenie

13 Parametry oznaczane w terenie

13.1 Barwa . . . 134
13.2 Dwutlenek węgla agresywny . . . 139
13.3 Kwasowość . . . 143
13.4 Mętność . . . 148
13.5 Odczyn pH . . . 152
13.6 Osad (zawiesiny łatwoopadające) . . . 158
13.7 Potencjał redox Eh . . . 161
13.8 Przewodność elektrolityczna właściwa . . . 168
13.9 Siarkowodór . . . 175
13.10 Temperatura . . . 180
13.11 Tlen rozpuszczony O_2 . . . 184
13.12 Zapach . . . 190
13.13 Zasadowość . . . 194

14 Parametry nieorganiczne

Parametry nieorganiczne ogólne . . . 201
14.1 Sucha pozostałość . . . 202
14.2 Twardość ogólna . . . 209
14.3 Twardość węglanowa . . . 216

Parametry nieorganiczne. Aniony . . . 219
14.4 Azotany . . . 220
14.5 Azotyny . . . 233
14.6 Chlorki . . . 239
14.7 Fosforany . . . 246
14.8 Krzemiany . . . 252
14.9 Siarczany . . . 258
14.10 Wodorowęglany . . . 267
14.11 Oznaczenie 7 anionów metodą chromatografii jonowej IC . . . 268

Parametry nieorganiczne. Kationy . . . 274
14.12 Amonowy jon (azot amonowy NNH_4) . . . 275
14.13 Magnez . . . 284
14.14 Mangan . . . 290
14.15 Potas . . . 298
14.16 Sód . . . 303
14.17 Wapń . . . 309
14.18 Żelazo . . . 315
14.19 Oznaczenie 35 pierwiastków metodą ICP-OES . . . 323
14.20 Oznaczenie 62 pierwiastków metodą ICP-MS . . . 330

Substancje śladowe nieorganiczne . . . 335
14.21 Antymon . . . 336
14.22 Arsen . . . 343
14.23 Bar . . . 352
14.24 Beryl . . . 360
14.25 Bor . . . 366
14.26 Chrom . . . 373
14.27 Cyjanki wolne . . . 381
14.28 Cyna . . . 386
14.29 Cynk . . . 391
14.30 Fluor . . . 398

14.31 Glin . . . 404
14.32 Jod . . . 411
14.33 Kadm . . . 417
14.34 Kobalt . . . 425
14.35 Miedź . . . 431
14.36 Molibden . . . 438
14.37 Nikiel . . . 444
14.38 Ołów . . . 451
14.39 Rtęć . . . 458
14.40 Selen . . . 465
14.41 Srebro . . . 472
14.42 Tal . . . 477
14.43 Tytan . . . 484
14.44 Uran . . . 488
14.45 Wanad . . . 493

15 Parametry organiczne

Parametry organiczne ogólne . . . 499
15.1 AOX . . . 500
15.2 Azot organiczny . . . 502
15.3 BTX – lotne węglowodory aromatyczne . . . 508
15.4 Fenole . . . 514
15.5 Ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny . . . 521
15.6 Rozpuszczony chlor organiczny . . . 529
15.7 Substancje powierzchniowo czynne anionowe i niejonowe . . . 533
15.8 Substancje ropopochodne . . . 540
15.9 Utlenialność . . . 546
15.10 Współczynnik absorpcji UV . . . 551

Specyficzne składniki organiczne . . . 555
15.11 Benzen . . . 556
15.12 Benzo-a-piren . . . 562
15.13 Chloroform . . . 567
15.14 Pestycydy . . . 575
15.15 Suma pestycydów . . . 593
15.16 Tetrachloroeten . . . 595
15.17 Trichloroeten . . . 603
15.18 WWA (benzo-a-piren) . . . 610

IV Dodatek

16 Ocena wyników analiz chemicznych wód podziemnych

16.1 Ogólne zasady kontroli jakości oznaczeń analitycznych . . . 621
16.2 Sposób oceny jakości analiz wód podziemnych . . . 625
16.2.1 Ocena na podstawie bilansu jonowego wody . . . 626
16.2.2 Ocena na podstawie bilansu substancji rozpuszczonych . . . 629
16.2.3 Ocena na podstawie porównania przewodności elektrolitycznej właściwej pomierzonej i obliczonej na podstawie składu jonowego . . . 629
16.2.4 Ocena przybliżona przez wykrycie wyników nieprawdopodobnych lub mało prawdopodobnych . . . 630

17 Wybrane klasyfikacje wód podziemnych oraz normatywy...

17.1 Klasyfikacja zwykłych wód podziemnych dla potrzeb monitoringu środowiska . . . 633
17.2 Polskie przepisy dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia . . . 633
17.3 Przepisy UE dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia . . . 637
17.4 Zalecenia WHO dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia – aspekty chemiczne 640
17.5 Przepisy dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia w Stanach Zjednoczonych . 646

18 Tabele

V Bibliografia i Skorowidz

Część I

Wiadomości ogólne

Część pierwsza zawiera podstawowe wiadomości hydrogeologiczne podane z myślą o użytkownikach katalogu nie będących specjalistami w tym zakresie oraz podstawowe wiadomości analityczne dla hydrogeologów w celu ogólnego zapoznania ich z metodami analitycznymi stosowanymi w katalogu

1 Wstęp

Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania powstał w swojej pierwotnej wersji w latach 1994, 1995 jako wydawnictwo dwutomowe (Witczak, Adamczyk, 1994, 1995). Katalog spotkał się z zainteresowaniem środowiska hydrogeologicznego i do dziś jest wykorzystywany. Upływ czasu oznacza jednak konieczność uaktualnienia niezbędnego ze względu na postęp naukowo-techniczny oraz zmiany procedur monitoringowych, głównie w związku z przystąpieniem Polski do Unii Europejskiej. Stąd wynikła inicjatywa nowego wydania katalogu połączona z jego głębokim przemodelowaniem, ale z utrzymaniem poprzedniego stylu, do którego przyzwyczaili się czytelnicy.

Utrzymano charakter modułowy głównej części katalogu, co ułatwiało wprowadzenie nowych wskaźników lub usunięcie części z obecnie opisanych. Aktualny zakres obejmuje te wskaźniki, które zostały przyjęte w Polsce, jako podstawa oceny stanu chemicznego Jednolitych Części Wód Podziemnych (JCWPd) w procesie implementacji dyrektyw wodnych Unii Europejskiej.

Katalog składa się z pięciu części:

Część I. „Wiadomości ogólne”, zawiera podstawowe wiadomości hydrogeologiczne, hydrogeochemiczne i analityczne.

Część II. „Metodyka opróbowania”, zawiera ogólne zasady poboru reprezentatywnych próbek wód podziemnych, podstawowe wiadomości techniczne oraz typowe przyczyny błędów w procesie opróbowania.

Część III. „Charakterystyka wybranych wskaźników zanieczyszczeń”, stanowi zasadniczy, ułożony modułowo, opis poszczególnych wskaźników. Każdy rozdział poprzedzony jest kartą skróconej charakterystyki, która pozwala szybko zorientować się w zakresie tła i anomalii hydrogeochemicznych, wartości progowych dobrego i słabego stanu chemicznego wód podziemnych, dopuszczalnych stężeń w wodach pitnych, wskazań dotyczących poboru próbek, metod analitycznych, warunków migracji, itp. Objaśnienie założeń opisu szczegółowego zawartego w każdym module podano w rozdziale wstępnym części III. Każdy moduł zakończony jest literaturą oraz spisem polskich i międzynarodowych norm dotyczących metod oznaczania opisywanego wskaźnika.

Część IV. „Dodatek”, zawiera podstawowe wiadomości dotyczące oceny wyników analiz wód podziemnych i kontroli jakości analizy oraz wybrane klasyfikacje i normatywy dla wód podziemnych. Głównie skupiono się na normatywach dla oceny stanu wód podziemnych oraz jakości wód przeznaczonych do spożycia w Polsce, zaleceniach Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, 2011), dyrektywach Unii Europejskiej oraz przepisach stosowanych w USA.

Część V. „Literatura”, zawiera całość pozycji cytowanych w poszczególnych rozdziałach.

Katalog stanowi kompilację danych z wielu źródeł, oparty jest jednak głównie na doświadczeniach Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-

Hutniczej w Krakowie oraz laboratoriów, z którymi Katedra dotychczas współpracowała realizując monitoring regionalny zlewni górnej Wisły, monitoringi lokalne jakości wód podziemnych w rejonach ujęć oraz różnego typu ognisk zanieczyszczeń. Od 2009 roku laboratorium hydrogeochemiczne Katedry posiada akredytację PCA (nr AB 1050), co oznacza także praktyczne przełożenie na procedury kontroli jakości omawiane w katalogu.

Monitoring jakości wód podziemnych jest aktualnie w całej Europie w stanie ciągłego ulepszania i dostosowywania go do rosnących wymogów związanych z implementacją Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW, 2000) oraz Dyrektywy „córki" dotyczącej ochrony wód podziemnych (DWP, 2006). Ostateczny kształt jest jeszcze ciągle modyfikowany. Zmienia się ustawodawstwo, zmienia się metodyka badań jakości wód podziemnych. Dotychczasowe wyniki badań obarczone były często wysoką niepewnością. Parametry migracji zanieczyszczeń są jeszcze dla wielu wskaźników słabo poznane. W tej sytuacji pisanie katalogu wydawać się może przedwczesne, zaś proponowane rozwiązania niedostosowane do istniejącej sytuacji. Autorzy mają nadzieję, że mimo podanych trudności katalog pomoże lepiej przygotowywać projekty i interpretować wyniki badań monitoringowych zainteresowanym hydrogeochemikom i hydrogeologom, do których szczególnie jest adresowany. Należy jednak pamiętać, że w nadchodzących latach przepisy dotyczące jakości wód ulegać będą dalszym zmianom, nastąpi dalsza standaryzacja szeregu procedur dotychczas stosowanych dość dowolnie, a ciągły postęp techniczny spowoduje wprowadzanie wciąż nowych metod analitycznych. Jest to normalne w dyscyplinie, która się intensywnie rozwija, ale wymaga to od wszystkich uczestniczących w tworzeniu monitoringu jakości wód podziemnych aby śledzili bieżącą literaturę i ciągle uzupełniali swój stan wiedzy.

Autorzy dziękują wszystkim, którzy wspomagali ich w przygotowaniu katalogu.

2 Podstawowe wiadomości hydrogeologiczne

Wody podziemne stanowią jeden z elementów naturalnego obiegu wody w przyrodzie (cyklu hydrologicznego).

Woda w przyrodzie znajdując się w ciągłym obiegu, stanowi jednocześnie gigantyczny transporter substancji niesionych w formie:

- roztworu rzeczywistego,
- substancji koloidalnych,
- zawiesin i grubszych frakcji ziarnowych (w przypadku wód powierzchniowych).

Ujmując rzecz globalnie można wyróżnić dwa typy obiegu wody (tab. 2.1):

- obieg klimatyczny,
- obieg litogeniczny.

Należy zwrócić uwagę, że większość podręczników z zakresu hydrologii ogranicza się do opisu trwającego współcześnie obiegu klimatycznego pomijając obieg litogeniczny, w ramach którego tworzy się większość wód podziemnych (wody dolnej strefy hydrogeochemicznej).

Tabela 2.1. Typy globalnego obiegu wody wg (Pawłow, 1977).

Typ obiegu	**Cykle obiegu**	**Przeciętny czas wymiany wody**	**Intensywność wymiany wody [km^3/rok]**
Klimatyczny	Atmosferyczny	ok. 10–11 dni	500 000
	Spływu powierzchniowego	ok. 12 dni	24 000
	Spływu podziemnego	setki i tysiące lat	12 000
Litogeniczny	Hydrogeologiczny	ok. 150 mln lat	0,4
	Geologiczny właściwy	ok. 150–200 mln lat	0,2–1

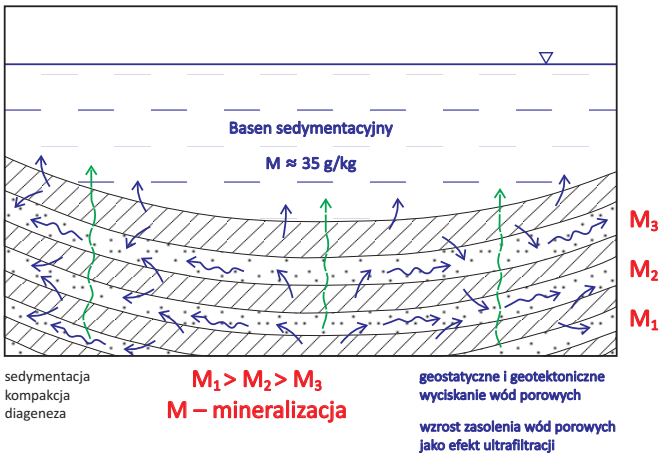
Głównym motorem obiegu klimatycznego jest słońce wywołujące parowanie wody z powierzchni lądowych i morskich. Woda przenoszona w atmosferze staje się źródłem opadów atmosferycznych, a następnie różnych form spływu powierzchniowego i podziemnego. Możliwe jest czasowe zatrzymanie wody w jej obiegu nazywane retencją (np. retencja śniegowa).

Intensywność obiegu klimatycznego jest zmienna sezonowo oraz w cyklach wieloletnich (11 lat i dłuższe). Wiąże się to przede wszystkim ze zmienną aktywnością słońca i długookresowymi zmianami klimatycznymi.

Obieg litogeniczny związany jest z historią geologiczną rozpatrywanego obszaru. Pełne cykle łączą się z czasem trwania tzw. roku galaktycznego, związanego z obiegiem układu słonecznego w obrębie galaktyki (150–200 milionów lat wg (Benko, 1985)).

Obieg litogeniczny rozpoczyna się w okresie, kiedy dany obszar stanowił basen sedymentacyjny (etap elizyjny). Wody zbiornika sedymentacyjnego (przeważnie słone wody morskie) zostają w tym czasie zamknięte w porach tworzących się osadów.

W czasie dalszych procesów formowania się skał (kompakcja, diageneza, procesy tektoniczne) następuje stopniowe wyciskanie tych kopalnych wód sedymentacyjnych z osadów macierzystych głównie pod wpływem nacisku geostatycznego osadów nadległych oraz dynamicznych nacisków geotektonicznych związanych np. z fałdowaniem warstw (rys. 2.1).

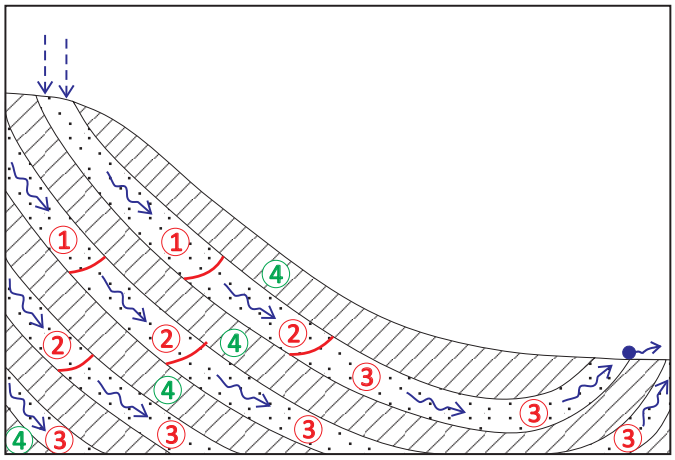


Rysunek 2.1. Model konceptualny procesów hydrogeologicznych w obiegu litogenicznym – etap elizyjny. Procesy główne: (i) sedymentacja (przyrost masy osadów pokazany symbolicznie przez kilka warstw wykropkowanych osadów piaszczystych i zaszrafowanych pylasto ilastych; (ii) kompakcja wywołująca wyciskanie wód sedymentacyjnych głównie ze skał ilasto-pylastych do piaszczystych (strzałki niebieskie); (iii) diageneza. Procesy hydrogeologiczne: (i) geostatyczne i geotektoniczne wyciskanie wód porowych (strzałki niebieskie i zielone), (ii) wzrost zasolenia wód porowych jako efekt ultrafiltracji. Mineralizacja wód (M) rośnie wraz z głębokością ($M_1 > M_2 > M_3$).

Po wydźwignięciu obszaru w okresie lądowym historii geologicznej (etap infiltracyjny) następuje stopniowe przemywanie stref przypowierzchniowych litosfery i stopniowe wypieranie wód z etapu elizyjnego przez infiltrujące w głąb wody opadowe (rys. 2.2). O intensywności obiegu wody decydują warunki klimatyczne panujące w okresie geologicznym odpowiadającym danemu etapowi infiltracyjnemu.

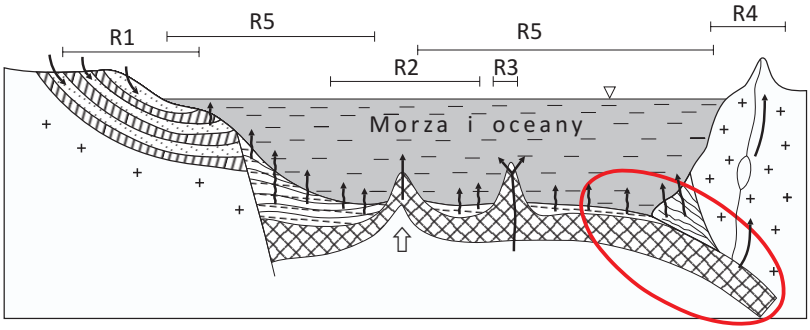
Odtworzeniem historii hydrogeologicznej obszaru, związanej z przeszłymi etapami elizyjnymi i infiltracyjnymi zajmuje się paleohydrogeologia (por. poz. 653 w Słowniku hydrogeologicznym (Dowgiałło i in. (red.), 2002)). Rozmieszczenie współczesnych obszarów, na których panują warunki charakterystyczne dla etapów elizyjnego i infiltracyjnego ilustruje szkic (rys. 2.3) (wg Dietrich (1989)).

Współczesny etap infiltracyjny na obszarze Polski trwa co najmniej od początku czwartorzędu czyli około 2 mln lat. W tym czasie nastąpiło wyparcie wód starszych i wysłodzenie wód podziemnych średnio wg (Kleczkowski (red.), 1984) do głębokości 200–500 m (por. np. rys 2.6), ekstremalnie do 1500 m. Strefa wód wysłodzonych stanowi tzw. górną strefę hydrogeochemiczną lub strefę aktywnej wymiany wód (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Poniżej występują wody zmineralizowane o mineralizacji $M > 1$ g/L. Maksymalne zasolenie wód w tej strefie w Polsce może dochodzić do 300–400 g/L (Macioszczyk, 1987; Paczyński, Sadurski (red.), 2007). Wody te to przeważnie reliktowe wody sedymentacyjne i/lub paleoinfiltracyjne, związane z przeszłymi etapami obiegu litogenicznego (dolna strefa hydrogeochemiczna). Typy genetyczne wód można rozpoznać między innymi stosując badania izotopowe i badania znaczników środowiskowych (Zuber i in. (red.), 2007).



Rysunek 2.2. Model konceptualny procesów hydrogeologicznych w obiegu litogenicznym – etap infiltracyjny. Procesy główne: (i) wietrzenie, (ii) erozja, (iii) infiltracja wód opadowych. Procesy hydrogeologiczne: (i) wypieranie wód etapu elizyjnego z warstw wodonośnych, (ii) dyfuzyjne wysładzanie wód porowych ze skał słabo przepuszczalnych, (iii) formowanie się strefowości hydrogeochemicznej.

Objaśnienia: 1 – słodkie wody infiltracyjne, 2 – strefa mieszania się wód, 3 – wody słone z etapu elizyjnego w skałach przepuszczalnych, 4 – wody słone z etapu elizyjnego w skałach słabo przepuszczalnych.



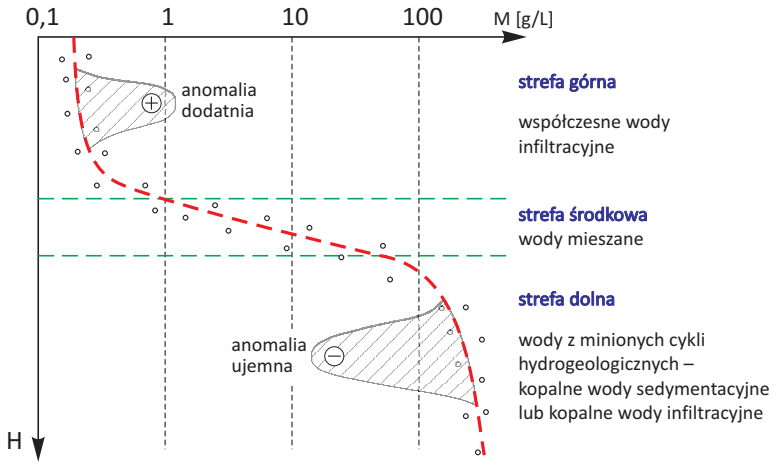
Rysunek 2.3. Szkic współczesnego rozmieszczenia obszarów związanych z obiegiem litogenicznym (wg Dietrich (1989)).

Objaśnienia: R1 – hydrodynamika grawitacyjna związana ze współczesnym etapem infiltracyjnym; R2, R3 – hydrodynamika rejonów wulkanizmu podmorskiego; R4 – hydrodynamika termalna strefy subdukcji (kolorem oznaczono procesy wgłębne strefy subdukcji); R5 – hydrodynamika kompakcyjna związana ze współczesnym etapem elizyjnym.

Następstwem obiegu litogenicznego jest zjawisko normalnej pionowej strefowości hydrogeochemicznej (NPSH). Głębokość występowania stref hydrogeochemicznych jest w dużym stopniu zależna od intensywności wymiany wód w czasie trwania współczesnego etapu infiltracyjnego. Z punktu widzenia hydrodynamicznego górna strefa hydrogeochemiczna to strefa intensywnej wymiany wody, przejściowa strefa środkowa to strefa zwolnionej wymiany o słabym dynamizmie, a strefa dolna określana jest jako strefa stagnacji lub ruchu niezmiernie powolnego z wymianą wód w skali czasu geologicznego.

Mineralizacja wód naturalnych zmienia się w bardzo szerokich granicach od kilkudziesięciu mg/L (wody deszczowe) do około 640 000 mg/L (wody dolnej strefy hy-

drogeochemicznej). Prawidłowością na skalę globalną jest wzrost mineralizacji wód podziemnych wraz z rosnącą głębokością ich występowania (Macioszczyk, 1987). Jest to tzw. normalna pionowa strefowość hydrogeochemiczna (NPSH; rys. 2.4), ukształtowana głównie pod wpływem litogenicznego obiegu wody (por. rozdz. 2). Przykładowo charakter wzrostu mineralizacji ilustrują krzywe dla Lubelskiego Zagłębia Węglowego i Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Różkowski, Wilk (red.), 1989) pokazane na rysunku 2.5.



Rysunek 2.4. NPSH – normalna pionowa strefowość hydrogeochemiczna jako rezultat litogenicznego obiegu wody.

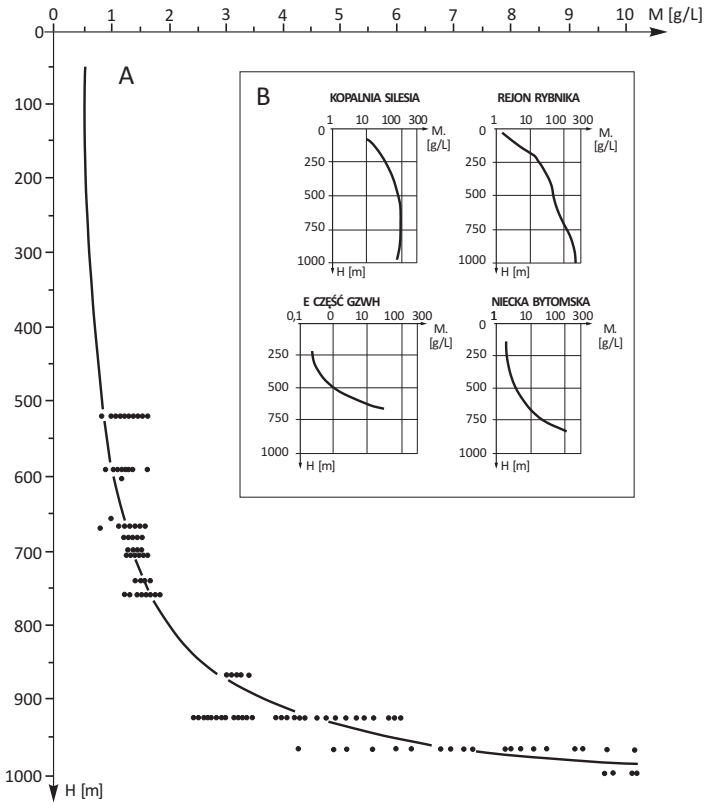
Wody słodkie ($M < 1$ g/L) z górnej strefy hydrogeochemicznej, nazywane najczęściej wodami zwykłymi, są wykorzystywane jako przeznaczone do spożycia dla ludności i do celów gospodarczych. Obieg i jakość tych wód oraz ich zanieczyszczenia, są najczęściej przedmiotem zainteresowania monitoringu jakości wód podziemnych. Lokalne anomalie dodatnie (rys. 2.4) mogą wynikać z niepełnego przemycia wód z poprzedniego etapu elizyjnego lub z obecności ewaporatów (np. gipsów) w profilu strefy.

Wody słonawe (1–5 g/L), słone (5–35 g/L) i solanki (ponad 35 g/L), wg podziału (Kleczkowski, 1979), są przedmiotem zainteresowania jako wody mineralne i lecznicze oraz jako wody towarzyszące złożom kopalin eksploatowanych na większych głębokościach (w Polsce – węgiel, miedź, siarka, ropa naftowa i gaz ziemny). Wody pochodzące z odwadniania przy eksploatacji tych złóż są przyczyną geogenicznych zanieczyszczeń (głównie zasolenia) wód powierzchniowych i wód gruntowych. Lokalne anomalie ujemne (rys. 2.4) mogą wynikać z lepszych kontaktów z powierzchnią umożliwiających głębsze wysłodzenie wód. Inną przyczyną może być zachowanie wód paleoinfiltracyjnych ze starszego etapu infiltracyjnego.

Wody słodkie związane z obiegiem klimatycznym mogą tworzyć zbiorniki wód podziemnych o różnej wartości gospodarczej. Najbardziej zasobne, tworzące się w skałach o dużej przepuszczalności i dostatecznym zasilaniu wodami infiltracyjnymi, wyróżniono w Polsce jako tzw. Główne Zbiorniki Wód Podziemnych (GZWP) (rys. 2.6). Zbiorników takich wyróżniono w Polsce 180 (Kleczkowski (red.), 1990).

Według stanu na rok 2010 po szczegółowej ocenie liczba GZWP została ograniczona do około 116 (Witczak i in., 2010).

Oprócz tych swego rodzaju złóż wód podziemnych wyróżnia się użytkowe poziomy wód podziemnych (UPWP). Jest to pojęcie obejmujące zbiorowiska wód podziemnych o dobrej jakości i o module zasobów regionalnych powyżej 5 $m^3/(d\,km^2)$ oraz wydaj-



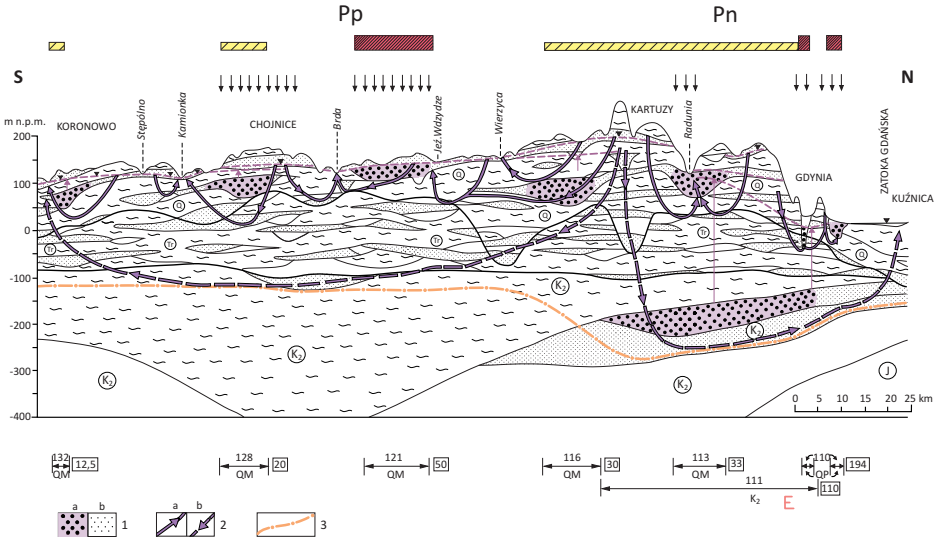
Rysunek 2.5. Statystycznie uśredniony wykres zmian mineralizacji wód w zależności od głębokości w kopalni Bogdanka w Lubelskim Zagłębiu Węglowym (wg Różkowski, Wilk (red.) (1989)).

Objaśnienia: A –wykres zmian mineralizacji wód w zależności od głębokości dla kopalni Bogdanka, B – wybrane profile zmian mineralizacji wód w zależności od głębokości w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym.

ności potencjalnej otworu studziennego powyżej 5 m^3/h. UPWP są główną podstawą oceny zasobów wód podziemnych w Polsce (Paczyński, Sadurski (red.), 2007). Po przystąpieniu Polski do Unii Europejskiej w gospodarowaniu wodami podziemnymi znaczną uwagę zwraca się na środowiskową rolę wody (RDW, 2000; DWP, 2006). Gospodarcze wykorzystanie wody nie może naruszać potrzeb ekosystemów wodnych i lądowych zależnych od wód podziemnych. Oznacza to konieczność objęcia monitoringiem także mniejszych zbiorowisk wód podziemnych posiadających istotną rolę dla środowiska (Witczak, Żurek, 2008).

Zgodnie z ramową dyrektywą wodną UE gospodarowanie wodami podziemnymi odbywa się wspólnie dla wód podziemnych i powierzchniowych w układzie zlewniowym. W tym celu wydziela się tzw. Jednolite Części Wód Podziemnych (JCWPd) i Powierzchniowych (JCWP), w obrębie których prowadzi się także monitoring i ocenę stanu ilościowego i chemicznego (Kazimierski, Gidziński, 2011).

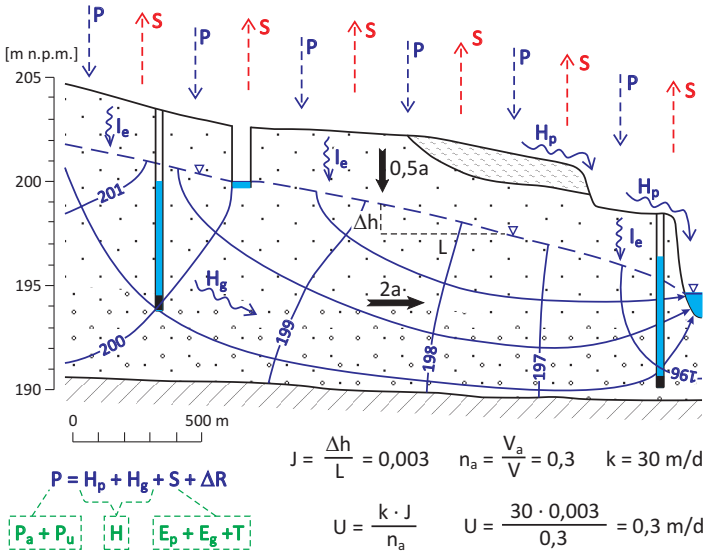
W obiegu klimatycznym krążenie zwykłych wód podziemnych jest częścią cyklu hydrologicznego. Stąd wody podziemne trzeba rozpatrywać łącznie z obiegiem w atmosferze i w obrębie wód powierzchniowych (Domenico, Schwartz, 1998; Freeze, Cherry, 1979). Podstawowym źródłem wód podziemnych są opady atmosferyczne, z których część – w Polsce średnio około 17% por. (Pazdro, Kozerski, 1990) – infiltruje w głąb, powodując ciągłą wymianę wody w zbiornikach wód podziemnych. Intensywność tej wymiany zależy w dużym stopniu od typu wód podziemnych określającego pośred-



Rysunek 2.6. Główne zbiorniki wód podziemnych (GZWP) w rejonie Gdańska wg (Sadurski, 1989) za (Kleczkowski (red.), 1990)).

Objaśnienia: 1 – ośrodek porowy: a – w obrębie GZWP, b – poza GZWP; 2 – systemy przepływu wód podziemnych: a – lokalne, b – regionalne, 3 – dolna granica zasięgu wód słodkich.

nio warunki zasilania oraz od rodzaju ośrodka (wody porowe, szczelinowe, krasowe) określającego formę i rozmiary kanalików, którymi krąży woda. Pośród typów wód wg (Pazdro, Kozerski, 1990) najpowszechniej występują trzy: wody gruntowe, wgłębne i głębinowe. Wody gruntowe występują stosunkowo najpłycej i oddzielone są od powierzchni ziemi przepuszczalną strefą ponad zwierciadłem wody (strefa aeracji o niepełnym nasyceniu wodą – por. np. rys. 2.7).



Rysunek 2.7. Model konceptualny przepływu wód gruntowych w dolinie rzecznej (skala czasowa pokazana jest czarnymi strzałkami z informacją o liczbie lat – 0,5a i 2a – niezbędnych do przepłynięcia dystansu o długości strzałki).

Wody gruntowe są intensywnie zasilane przez infiltrujące opady atmosferyczne, ale narażone na zanieczyszczenia. Wody wgłębne znajdują się w warstwach wodono-

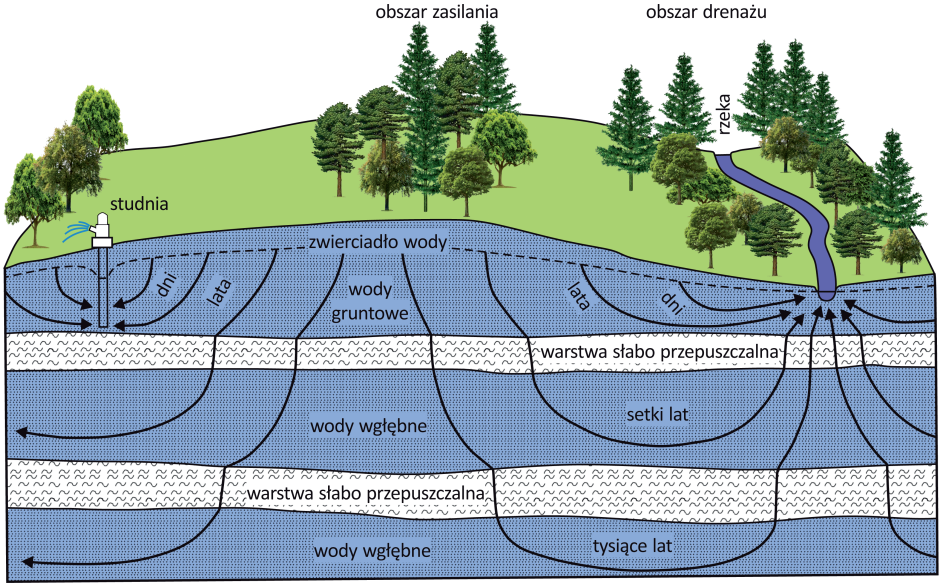
śnych pokrytych utworami słabo przepuszczalnymi. Związek z powierzchnią jest ograniczony, co zmniejsza zasilanie, ale zwiększa odporność na zanieczyszczenia. Wody głębinowe, zgodnie z nazwą, są wodami izolowanymi od powierzchni ziemi wieloma kompleksami utworów nieprzepuszczalnych. Zawierają przeważnie wody słone ukształtowane w obiegu litogenicznym, typowe dla dolnej strefy hydrogeochemicznej.

Zależnie od głębokości i zasięgu wymiany wód podziemnych możemy mówić o obiegu (Pazdro, Kozerski, 1990; Toth, 2009):

- lokalnym,
- przejściowym,
- regionalnym (rys. 2.6).

Charakterystyczna jest powolność wymiany wód podziemnych w porównaniu z wodami powierzchniowymi. W typowych warunkach wymiana w obiegu lokalnym trwa przeciętnie kilka do kilkudziesięciu lat. Wymiana regionalna natomiast trwa setki, a nawet tysiące i dziesiątki tysięcy lat. Przykładowo, w GZWP 111 (K_2), pokazanym na rysunku 2.6, czas wymiany wody według badań izotopowych wynosi od kilku tysięcy do ponad dwudziestu tysięcy lat (Sadurski, 1989).

Przepływ wód podziemnych odbywa się najczęściej pod wpływem różnic wysokości wynikającej z różnego położenia obszarów zasilania i drenażu wód podziemnych oraz z różnicy wysokości hydraulicznej między tymi strefami. Końcowym odbiornikiem (strefa drenażu) wód podziemnych są wody powierzchniowe (rys. 2.7 i 2.8).



Rysunek 2.8. Drogi przepływu wód podziemnych są bardzo zróżnicowane pod względem długości, głębokości i czasu przepływu od obszaru zasilania do obszaru drenażu za (Winter i in., 1998).

W okresach bezopadowych podstawowa masa wód w rzekach pochodzi z odpływu podziemnego. Ma to istotne znaczenie dla ilości i jakości zasobów wód rzecznych. W odpływie średniorocznym rzek z terenu Polski odpływ podziemny stanowi około 55% (Kleczkowski, 2001).

System przepływu wód podziemnych jest bardziej skomplikowany i mniej hierarchiczny, niż system rzeczny. Bez dokładnej znajomości hydrogeologii i przestrzennego charakteru tego przepływu monitorowanie migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych jest bardzo trudne nawet w prostych warunkach (rys. 2.7). Komplikuje się jeszcze bardziej w przypadku wód szczelinowych lub szczelinowo-krasowych.

Następną cechą charakterystyczną dla wód podziemnych jest stosunkowo mała szybkość przepływu tych wód, mierzona w ośrodkach porowatych najczęściej w dziesiątkach lub setkach m/rok (por. rozdz. 3.2). Dotyczy to zarówno pionowego przesączania przy infiltracji wód przez strefę aeracji, jak i poziomej szybkości migracji przy przepływie w zbiornikach wód podziemnych. Wyjątkiem są wody w ośrodkach szczelinowo-krasowych, gdzie szybkości przepływu mogą osiągać km/rok i więcej, zależnie od spadku hydraulicznego (por. rys. 3.17).

Naturalne bariery na drodze przepływu wód podziemnych stanowią skały i grunty słaboprzepuszczalne, jak np. utwory pylaste i ilaste. Bariery takie odgrywają pozytywną rolę w ograniczaniu migracji zanieczyszczeń do wód podziemnych. Z drugiej strony ich obecność ogranicza zasobność zbiorników wód podziemnych (ograniczenie zasilania wód podziemnych).

Współczesna hydrogeologia praktycznie nie uznaje istnienia skał całkowicie nieprzepuszczalnych dla wody. Izolująca rola skał, istotna w skali lokalnej, nie ma często praktycznego znaczenia przy dużych powierzchniach w skali regionalnej. Jest to zagadnienie bardzo istotne przy ocenie izolacji ognisk zanieczyszczeń.

Skały uznane w hydrogeologii za praktycznie nieprzepuszczalne przy przepływie poziomym w obrębie zbiornika wód podziemnych ($k = 1 \times 10^{-8}$ m/s wg (Pazdro, Kozerski, 1990)) nie stanowią istotnej bariery dla pionowego przesiąkania wód pochodzących z infiltracji opadów atmosferycznych. Średnia intensywność infiltracji w Polsce (100 mm/rok) odpowiada szybkości pionowej $3,2 \times 10^{-9}$ m/s, co oznacza, że może w całości przeniknąć przez skały o ww. współczynniku filtracji już przy gradiencie filtracji równym jedności. Taki gradient dominuje przy przesiąkaniu pionowym z powierzchni do warstwy wodonośnej. Stąd w poprzednim wydaniu katalogu (Witczak, Adamczyk, 1994) wprowadzono odrębną klasyfikację przepuszczalności dla skał rozważanych jako elementy izolujące przy przesiąkaniu i przeciekaniu pionowym. Taka charakterystyka została także wprowadzona do „Słownika hydrogeologicznego” (Dowgiałło i in. (red.), 2002) w pozycji 1098 i na ryc. 122. W ostatnim czasie autorzy poradnika dotyczącego określania zasobów eksploatacyjnych wód podziemnych (Dąbrowski i in., 2004) uporządkowali ww. zagadnienia, wprowadzając dodatkowo klasyfikację „izolacyjności” i „przesiąkalności” (tab. 2.2).

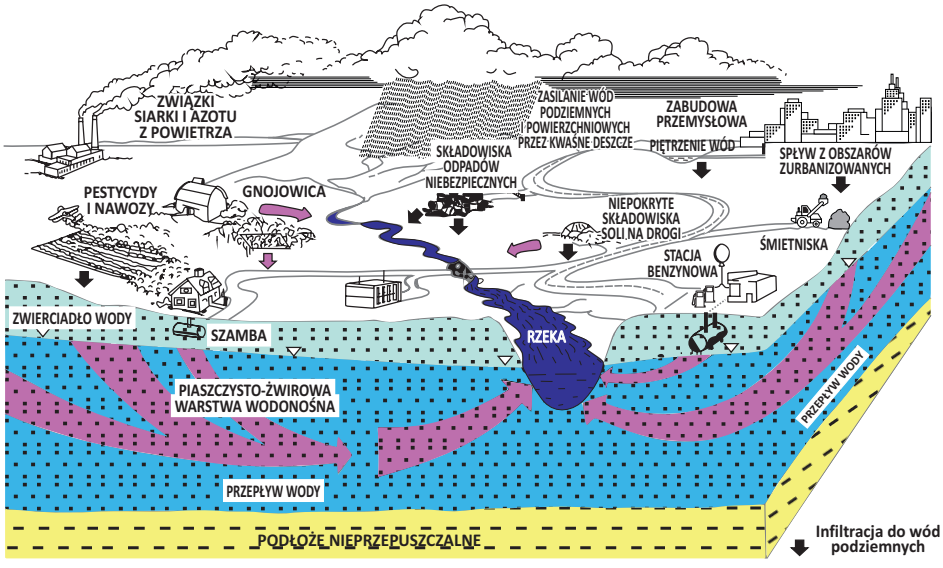
Fakt, że wody podziemne pochodzą z powierzchni terenu z infiltracji opadów atmosferycznych powoduje, że niosą one na sobie piętno związane z charakterem zagospodarowania terenu. Omywając bryły składowisk, aglomeracje miejsko-przemysłowe, obszary upraw rolnych itp., przenoszą występujące tam zanieczyszczenia w głąb (rys. 2.9). Migracja tych zanieczyszczeń stanowi podstawowe zagrożenie dla zasobów wód podziemnych.

Aby ochrona wód podziemnych w ramach implementacji dyrektyw UE była efektywna, wymaga ujęcia stosowanych działań w sposób zintegrowany (EC, 2008), poprzez ograniczenie emisji zanieczyszczeń do środowiska, imisji do wód podziemnych oraz ustanowienie odpowiednich standardów jakości wód.

Obszary zasilania zbiorników wód podziemnych wymagają szczególnej ochrony. Dotyczy to przede wszystkim stref ochronnych w otoczeniu ujęć wód podziemnych (Macioszczyk i in., 1993; Rodzoch, 2005; Guidance document 16, 2007) oraz obszarów ochronnych głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce (Kleczkowski (red.), 1990; Kleczkowski i in., 1991; Kleczkowski, 1993; Witczak i in., 2010).

Tabela 2.2. Klasyfikacja izolacyjności i przesiąkliwości skał jako barier izolujących wody podziemne wg (Witczak, Adamczyk, 1994) zmodyfikowane wg (Dąbrowski i in., 2004).

Rodzaj skał	Współczynnik filtracji [m/s]	Klasa przepuszczalności	Współczynnik filtracji [m/s]	Klasa	
				izolacyjność	przesiąkliwość
rumosze, żwiry, żwiry piaszczyste, piaski gruboziarniste, skały zwięzłe z bardzo gęstą siecią szczelin i spękań, skrasowiałe	$> 10^{-3}$	bardzo wysoka (bardzo dobrze przepuszczalne)	$> 10^{-3}$	nieizolujące	bardzo dobra
piaski grubo-, różnoziarniste, słabo spojone piaskowce, skały zwięzłe z gęstą siecią spękań i szczelin nadkapilarnych	10^{-4}–10^{-3}	wysoka (dobrze przepuszczalne)			
piaski drobnoziarniste jednorodne, różnoziarniste niejednorodne, lessy, skały zwięzłe z siecią szczelin nadkapilarnych	10^{-5}–10^{-4}	średnia (średnio przepuszczalne)			
piaski pylaste i gliniaste, pyły piaszczyste, mułki, skały zwięzłe z rzadką siecią szczelin i spękań	10^{-6}–10^{-5}	słaba (słabo przepuszczalne)			
gliny piaszczyste, iły piaszczyste, namuły, mułowce, skały słaboszczelinowe, mikroporowate	10^{-8}–10^{-6}	niska (nisko przepuszczalne)	10^{-8}–10^{-6}	bardzo słabo izolujące	dobra
gliny pylaste, iły piaszczyste, iłowce, łupki ilaste, skały zwięzłe niespękane, mikroporowate	10^{-12}–10^{-8}	bardzo niska (półprzepuszczalne)	10^{-10}–10^{-8}	słabo izolujące	średnia
iły, skały zwięzłe niespękane, bez szczelin			10^{-12}–10^{-10}	dobrze izolujące	słaba
iły zwięzłe, bardzo grube kompleksy skał zwięzłych niespękanych, bez szczelin	$< 10^{-12}$	nieprzepuszczalne	$< 10^{-12}$	bardzo dobrze izolujące	brak



Rysunek 2.9. Wpływ zagospodarowania terenu na zanieczyszczenie wód podziemnych (wg EPA (1987), zmodyfikowane).

3 Podstawowe wiadomości hydrogeochemiczne

3.1 Ogólna charakterystyka jakości wód podziemnych

W niniejszym rozdziale podano w dużym skrócie wybór wiadomości dotyczących kształtowania się jakości wód podziemnych. Szczegółowy opis i rozwinięcie tych zagadnień czytelnik może znaleźć w podstawowych pracach z tego zakresu w języku polskim (Macioszczyk, 1987; Macioszczyk (red.), 2006; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002; Pazdro, Kozerski, 1990) oraz w literaturze zagranicznej (Appelo, Postma, 2005; Domenico, Schwartz, 1998; Drever, 1997; Freeze, Cherry, 1979; Hem, 1989; Matthess, 1990; Stumm, Morgan, 1996).

Wody podziemne kształtują swój skład uczestnicząc w naturalnym obiegu wód w przyrodzie (por. rozdz. 2). Skomplikowany roztwór, jakim jest woda podziemna, to efekt wzajemnego oddziaływania wody i otaczającego ją środowiska, z którym styka się w swym obiegu. Wynika to z faktu, że woda z natury swej jest dobrym rozpuszczalnikiem.

Analitycznie stwierdzono w wodach naturalnych około 83 pierwiastków. W składzie naturalnych wód podziemnych można wydzielić:

- substancje nieorganiczne (mineralne),
- substancje organiczne,
- gazy,
- mikroorganizmy.

Substancje nieorganiczne (mineralne) stanowią w typowych wodach naturalnych podstawową masę substancji rozpuszczonych. Suma substancji mineralnych rozpuszczonych w wodzie obliczona na podstawie bilansu analizy wody nazywana jest mineralizacją wody (Macioszczyk (1987), por. także rozdz. 14.1 A – sucha pozostałość).

Mineralizację (M) pomniejszoną o połowę zawartości wodorowęglanów ($M-0{,}5HCO_3$) porównuje się z empirycznie oznaczoną przez odparowanie ilością substancji rozpuszczonych S_r (rys. 14.1.1). W literaturze światowej odpowiednikiem substancji rozpuszczonych jest TDS (*total dissolved solids*; por. Freeze, Cherry (1979)), chociaż Hem (1989) podaje TDS jako wartość obliczoną, odpowiadającą mineralizacji wody.

Substancje nieorganiczne (mineralne) rozpuszczone w wodach można podzielić na:

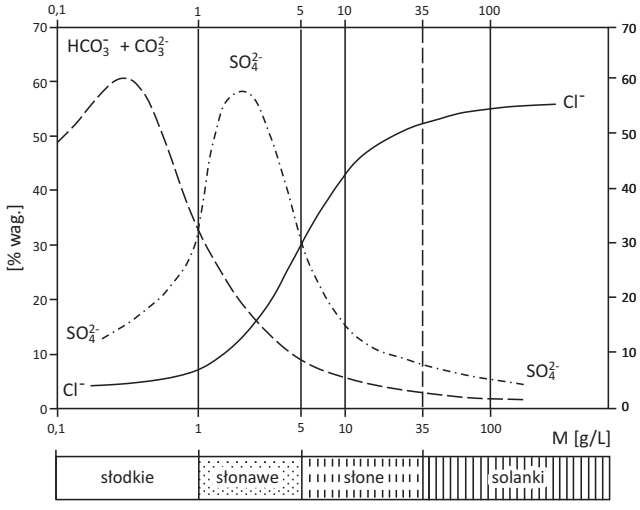
1) **Składniki główne** (makroskładniki, jony główne), obejmujące:
   - główne aniony:
     - chlorki Cl^-,
     - siarczany SO_4^{2-},
     - wodorowęglany HCO_3^- i węglany CO_3^{2-};
   - główne kationy:
     - potas K^+,
     - sód Na^+,
     - magnez Mg^{2+},

- wapń Ca^{2+}.

2) **Składniki podrzędne** (drugorzędne):
   - podrzędne aniony:
     - azotany NO_3^-, azotyny NO_2^-,
     - krzemiany H_4SiO_4;
   - podrzędne kationy:
     - jon amonowy NH_4^+,
     - żelazo Fe^{2+}, Fe^{3+}.
3) **Mikroelementy** (mikroskładniki): obejmują związki pozostałych kilkudziesięciu pierwiastków występujących w typowych wodach zazwyczaj w ilościach rzędu mg/L (≈ppm) i mniejszych (μg/L, ≈ppb) czy nawet ng/L (≈0,001 ppb). Do częściej oznaczanych należą: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Ge, Hg, In, J, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Pt, Ra, Rb, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr.

Składniki główne: K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} oraz Cl^-, SO_4^{2-}, $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ stanowią w sumie ponad 90% substancji rozpuszczonych w typowych wodach naturalnych (często ponad 99%). Znajomość tej prawidłowości ułatwia generalną charakterystykę wód. Do oszacowania typu hydrogeochemicznego wody wymagane jest co najmniej oznaczenie składników głównych. Do zamknięcia bilansu analizy wymagane jest oznaczenie składników głównych i podrzędnych (por. rozdz. 16). Mikroelementy, nawet jeśli osiągają w wodach naturalnych stężenie wyższe od rzędu mg/L, to ich procentowy udział rzadko przekracza 1% mineralizacji i w bilansie najczęściej nie są uwzględniane.

Proporcje między głównymi jonami zmieniają się w charakterystyczny sposób wraz z rosnącą mineralizacją. Prawidłowość ta jest szczególnie widoczna dla głównych anionów przy statystycznym opracowaniu dużego zbioru analiz wód pochodzących z różnych środowisk (rys. 3.1).



Rysunek 3.1. Diagram ideowy ilustrujący zmiany udziału głównych anionów w % wagowych w stosunku do mineralizacji (M) naturalnych wód podziemnych wraz z podziałem wód wg ich mineralizacji. Opracowany na podstawie (Brodski, 1953; Waliaszko, 1954) oraz (Krajnow, Szwiec, 1980).

W przypadku kationów obraz jest nieco bardziej złożony, chociaż zazwyczaj w wodach słodkich dominują jony Ca^{2+} i Mg^{2+}, a w wodach o mineralizacji ponad 5 g/L

zdecydowanie dominuje sód Na^+ (Krajnow, Szwiec, 1980). Wody o najwyższej mineralizacji (ponad 400 g/L) to wody z dominacją chlorków wapnia.

Przedstawiona na rys. 3.1 prawidłowość stała się podstawą podziału wód wg mineralizacji ogólnej (tab. 3.1).

Tabela 3.1. Podział wód podziemnych wg mineralizacji (M) wykorzystujący zmiany składu jonowego (Brodski, 1953).

Mineralizacja [g/L]	Rodzaj wód	Typowy dominujący w wodzie anion
0–1	słodkie	HCO_3^-
1–5	słonawe	SO_4^{2-}
5–35*	słone	Cl^-
>35	solanki	Cl^-

* 35 g/L to przybliżona średnia mineralizacja wód morskich i oceanicznych

Przedstawiony podział został bardziej szczegółowo rozbudowany przez (Zajcew, Tolstichin, 1972) oraz (Kleczkowski, 1979).

Charakterystyczny podział na składniki główne, podrzędne i mikroskładniki jest efektem działania dwóch głównych czynników:

- rozprzestrzenienia poszczególnych składników w środowisku, z którym styka się woda;
- działania podstawowych praw fizykochemicznych, takich jak prawo działania mas, iloczyn rozpuszczalności itp.

W strefie wód słodkich (0–1 g/L) rozpuszczalność jest kontrolowana najczęściej przez równowagę węglanową. Rozpuszczalność kwaśnych węglanów zależy od ciśnienia parcjalnego CO_2 (pCO_2) oraz obecności węglanów wapnia i magnezu (rys. 3.2). Dla ciśnień CO_2 rzędu 1 atm (ok. 0,1 MPa) stężenie HCO_3^- może osiągnąć kilkaset mg/L.

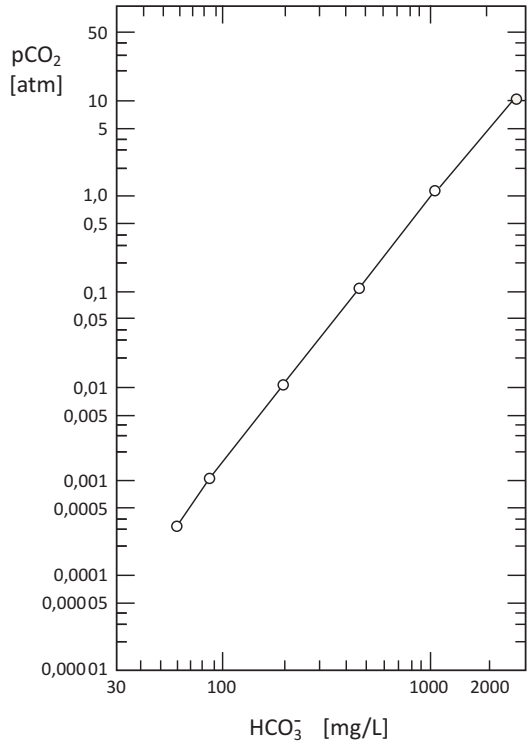
Po osiągnięciu tej granicy rozpuszczalności, udział względny [% wag.] kwaśnych węglanów (HCO_3^-) w wodach o wyższej mineralizacji (M > 1 g/L) stopniowo spada (por. rys. 3.1), nawet jeśli stężenie w liczbach bezwzględnych nieco wzrośnie pod wpływem wzrostu siły jonowej wody lub wzrostu ciśnienia parcjalnego CO_2.

W wodach słonawych o mineralizacji 1–5 g/L dominują siarczany. Są one silniej rozpuszczalne od wodorowęglanów i wskutek tego zdolne do stopniowego koncentrowania się w wodach np. w wyniku ługowania nawet niewielkich wtrąceń minerałów siarczanowych podczas długiej drogi przepływu wód podziemnych.

Ważną barierą dla wód słonawych i słonych jest rozpuszczalność siarczanu wapniowego $CaSO_4$, wynosząca około 2,01 g/L (18°C). Podobnie jak opisano to wyżej dla HCO_3^-, po osiągnięciu tej granicy rozpuszczalności udział względny [% wag.] jonów SO_4^{2-} stopniowo spada. W liczbach bezwzględnych możliwy jest pewien wzrost zawartości jonów SO_4^{2-} pod wpływem powiększania się siły jonowej w wodach o wysokiej mineralizacji.

W wodach o mineralizacjach ponad 5 g/L dominują najlepiej rozpuszczalne chlorki. Udział procentowy SO_4^{2-} po osiągnięciu stanu nasycenia względem siarczanu wapniowego ($CaSO_4$) staje się podrzędny (rys. 3.1).

Poznana prawidłowość jest ważna dla monitoringu wód naturalnych, gdyż pozwala się zorientować w przypuszczalnym typie hydrogeochemicznym wody już na podstawie jej mineralizacji (M) lub wskaźnika tej mineralizacji, jakim jest przewodność elektrolityczna właściwa wody (PEW), łatwa do pomiaru konduktometrem (por. rozdz. 13.8).



Rysunek 3.2. Rozpuszczalność węglanu wapnia (kalcytu) w wodzie o temperaturze 25°C jako funkcja pCO_2. Pierwotne dane empiryczne (Frear, Johnston (1929) za Hem (1989)) wyrażone jako Ca^{2+} przeliczono na równoważne stężenie HCO_3^-.

Od podanej prawidłowości mogą istnieć odchylenia, np. brak w środowisku dostatecznej ilości jonów wapnia i magnezu umożliwia tworzenie się wód wodorowęglanowych o typie HCO_3−Na i o mineralizacji rzędu nawet 20–30 g/L (np. wody lecznicze typu Zuber w Krynicy). Pozwala na to dobra rozpuszczalność węglanów sodu (ok. 194 g/L w 18°C), nie stwarzająca bariery podobnej do rozpuszczalności węglanów wapnia i magnezu.

Substancje organiczne są wszechobecne w typowych wodach podziemnych. Występują jednak w ilościach znacznie mniejszych od substancji nieorganicznych (por. rozdz. 15.5 – RWO). Charakterystyczna jest wielka mnogość substancji organicznych zarówno naturalnych, jak również syntetycznych. W wodach można spotkać praktycznie wszystkie ich rodzaje. Wśród naturalnych substancji organicznych dominują substancje humusowe (kwasy fulwowe i huminowe).

Organiczne substancje syntetyczne wprowadzone do środowiska obejmują gigantyczną liczbę ponad 2 mld różnych związków wytworzonych przez człowieka (Stumm, Morgan, 1996). Często są to substancje o wysokim stopniu toksyczności (np. pestycydy). Ze względu na podejrzenia o działanie rakotwórcze i mutagenne dopuszczalne stężenia szeregu substancji organicznych w wodach pitnych są rzędu ng/L (10^{-6} mg/L). W przepisach polskich dotyczy to np. benzo(a)pirenu – 10 ng/L. Oznaczanie śladowych ilości substancji organicznych wymaga więc wysoko wyspecjalizowanych metod analitycznych.

Ogromne zróżnicowanie substancji organicznych sprawia, że nawet opis głównych klas substancji organicznych jest na tyle obszerny, iż wymaga odesłania czytelnika do literatury źródłowej (Domenico, Schwartz, 1998; Matthess, 1990; Montgomery, 2000; Moore, Ramamoorthy, 1984).

Gazy rozpuszczone w wodzie to najczęściej: CO_2, N_2, O_2, CH_4, H_2S. Sekwencja gazów występujących w wodzie zależy od środowiska, z którym wody się stykają oraz od genezy gazów (atmosferyczne, biochemiczne, chemiczne oraz radiogeniczne). Rozpuszczalność gazów w wodzie rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia, a maleje wraz ze wzrostem temperatury oraz stężenia soli rozpuszczonych w wodzie.

Mikroorganizmy w wodach podziemnych to zazwyczaj bakterie wykorzystujące procesy rozkładu materii organicznej oraz inne procesy utleniająco-redukcyjne. Dla wielu tego typu mikroorganizmów wody podziemne stanowią ich naturalne środowisko życiowe.

Bakterie chorobotwórcze oraz wirusy mają ograniczony zasięg migracji w wodach podziemnych. Ze względu na powolny ruch wód podziemnych stopniowo obumierają (zagadnienie to omówione zostało w rozdz. 3.2.2, por. rys. 3.21). Mimo to, zagrożenie patogenami w wodach gruntowych jest nieraz poważne, gdyż część bakterii i wirusów może przetrwać wiele miesięcy (Matthess, 1990).

Bakterie, dla których wody podziemne stanowią ich naturalne środowisko, wykorzystują procesy geochemiczne w swojej działalności życiowej. Najczęściej są to bakterie anaerobowe (beztlenowe). Tylko w płytkich wodach gruntowych, gdzie występuje tlen, mogą się rozwijać bakterie aerobowe.

Ilość bakterii maleje wraz z głębokością, chociaż są spotykane nawet do głębokości rzędu 2500 m. Warunki optymalne dla ich rozwoju obejmują przedziałciśnień 0,1–10 MPa i temperatur 10–60°C.

W wodach podziemnych, szczególnie o charakterze szczelinowo-krasowym mogą się rozwijać także wyższe organizmy (Matthess, 1990; Skalski, 1993; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Formy występowania rozpuszczonych składników wód podziemnych zależne są od ogólnej ilości substancji rozpuszczonych (siła jonowa wody), warunków pH (odczyn) oraz Eh (redox), a także od obecności innych substancji zawartych w wodach. Jako składniki rozpuszczone – w monitoringu wód podziemnych – przyjmowane są substancje przechodzące przez filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm.

W podziemnych wodach słodkich ($M < 1$ g/L) najczęstszą formą występowania substancji rozpuszczonych jest forma jonowa. Mogą występować także pary jonowe i związki kompleksowe. Oprócz roztworu rzeczywistego mogą powstawać asocjacje cząsteczek tworzących roztwory koloidalne.

Z uwagi na zróżnicowanie środowiska geologicznego, jak i zmieniających się warunków fizykochemicznych, do opisu procesów hydrogeochemicznych zachodzących w układzie wieloskładnikowym woda–faza stała–faza gazowa powszechnie stosowane jest modelowanie hydrogeochemiczne (Appelo, Postma, 2005; Bethke, 1996; Dobrzyński, 2006a,b; Dobrzyński, Pachla, 1997; Glynn, Plummer, 2005; Macioszczyk, Witczak, 1999; Zhu, Anderson, 2002). Istnieje wiele programów komputerowych, pozwalających obliczyć formy występowania substancji rozpuszczonych w wodach (specjacje) oraz/i stan równowagi roztworu wodnego z typowymi minerałami występującymi w środowisku (PHREEQC, WATEQ4F, EQ3/6, SOLVEQ) (Ball, Nordstrom, 1991; Parkhurst, Appelo, 1999; Reed, Spycher, 2001; Wolery, 1992).

Stosunkowo najczęściej używany jest program PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999; Toran, Grandstaff, 2002). Na obliczeniach tym programem oparto między innymi charakterystykę form występowania substancji nieorganicznych w części szczegółowej niniejszego katalogu.

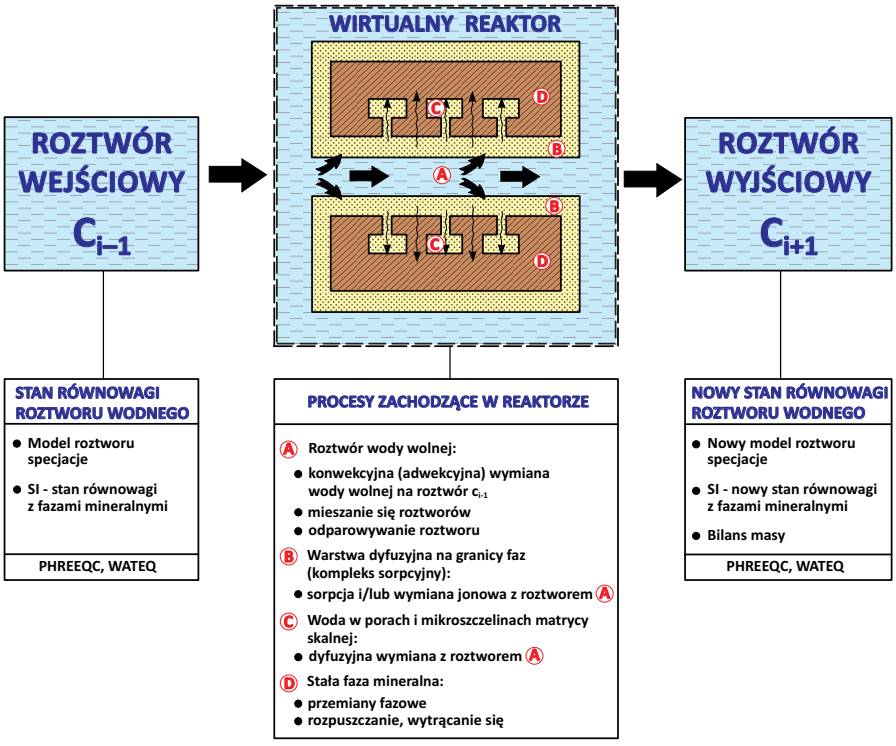
W stosunku do wód słodkich, których głównie dotyczy katalog, jako podstawową formę występowania przyjmuje się formę jonową. Analizę wyraża się w związku z tym

w formie procentowo-równoważnikowej, co służy jednocześnie do wykonania bilansu jonowego, stanowiącego podstawowy element kontroli poprawności analizy (por. rozdz. 16).

Proporcje procentowo-równoważnikowe między jonami głównymi służą do klasyfikacji typów chemicznych wody. Szczegółowy opis klasyfikacji oraz ich graficznego obrazu przekracza ramy niniejszego katalogu. Przy opisie wód w katalogu stosowano, jeśli było to niezbędne, nazewnictwo wód oparte na klasyfikacji Altowskiego–Szwieca (Macioszczyk, 1987; Kleczkowski, 1979; Dowgiałło i in. (red.), 2002).

Według klasyfikacji Altowskiego–Szwieca nazwę wody nadaje się od jonów zawartych ponad 20% mval ±3% w stosunku do sumy anionów lub kationów liczonych po 100%. Nazwę typu chemicznego wody zaczyna się od jonu o najwyższej zawartości % mval, wymieniając kolejno jony tego samego znaku, a następnie wg malejącej zawartości jony przeciwnego znaku. Np. woda wg analizy w rozdziale 16 będzie wodą typu $HCO_3-Ca-Mg$ (wodorowęglanowo-wapniowo-magnezową).

Zjawiska zachodzące w ośrodku hydrogeologicznym (np. zbiorniku wód podziemnych) podczas przepływu przez niego wody podziemnej można opisać wydzielając reprezentatywne fragmenty ośrodka („reaktory chemiczne" – rys. 3.3), w których odbywa się ciągły proces dostosowywania stanu równowagi roztworu wodnego ze środowiskiem skalnym.

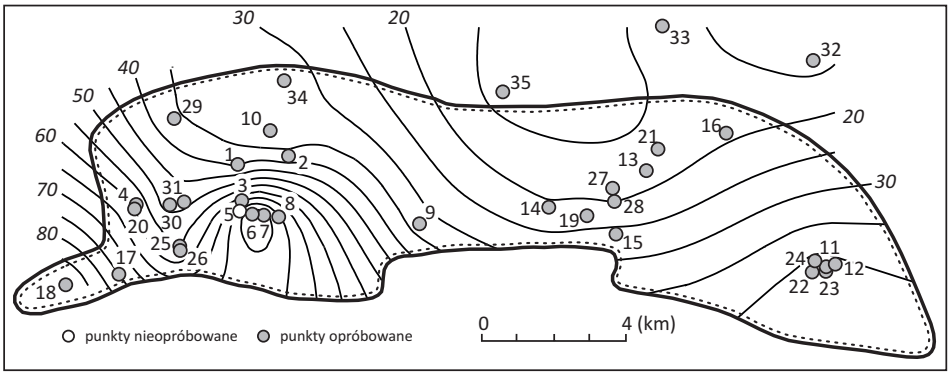


Rysunek 3.3. Reprezentatywny fragment ośrodka hydrogeologicznego (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991a), zmodyfikowany.

Roztwór początkowy (wejściowy) o określonym termodynamicznym stanie równowagi chemicznej wprowadzany jest do reaktora, w którym na skutek oddziaływań z fazą stałą zachodzą liczne reakcje chemiczne i procesy fizyczne. Prowadzą one do osiągnięcia nowego stanu równowagi chemicznej związanego ze zmianą składu roztworu, wywołaną transferem masy pomiędzy roztworem a fazą stałą. Tworzy się nowy stan termodynamicznej równowagi chemicznej prowadzący do wymiany masy. Skład

roztworu końcowego opuszczającego reaktor, różni się na ogół od składu roztworu początkowego.

Woda podziemna znajduje się w ciągłym ruchu, a jej skład fizykochemiczny zmienia się, starając się dostosować stan równowagi do zmieniającego się środowiska geologicznego i warunków fizykochemicznych na trasie przepływu (kolejne „reaktory"). Środowisko to może być zmienne pod względem składu mineralnego i chemicznego, obecności substancji organicznych itp., zarówno w skali mikro jak i makro. Szybkość przepływu wód podziemnych jest zazwyczaj na tyle mała (por. p. 3.2), że woda uzyskuje w każdym punkcie stan bliski równowagi z otaczającym środowiskiem (za wyjątkiem systemów krasowych). Zróżnicowanie środowiska i powolność przepływu są czynnikami decydującymi o wytworzeniu się w zbiorniku wód podziemnych (warstwie wodonośnej) zmiennego przestrzennie **pola hydrogeochemicznego** (rys. 3.4).



Rysunek 3.4. Rozkład stężeń SO_4^{2-} mg/L w wodach podziemnych w GZWP 451 – Subzbiornik Bogucice (Witczak i in., 2008).

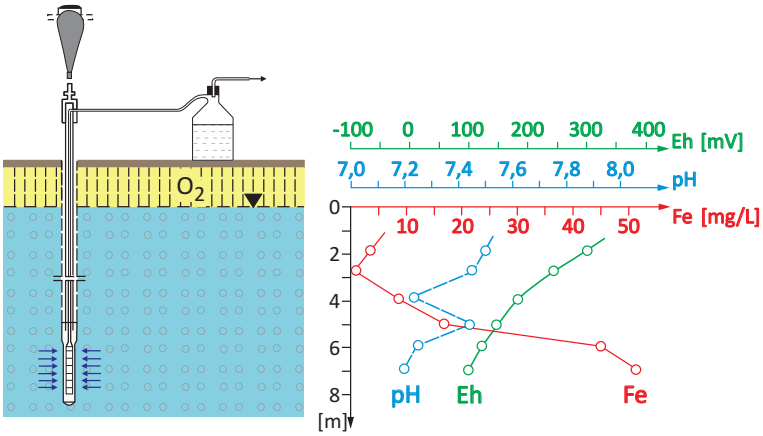
Pole hydrogeochemiczne i jego zmienność służy opisowi przestrzennego rozmieszczenia wód o różnym składzie w zbiornikach wód podziemnych. Termin pole hydrogeochemiczne został wprowadzony po raz pierwszy przez Stilmarka (1938) przy opracowywaniu pól hydrogeochemicznych wód mineralnych. Pole hydrogeochemiczne określa przestrzenno-czasowy rozkład własności fizykochemicznych lub stężeń poszczególnych składników w zbiorniku wód podziemnych. Jeżeli każdemu punktowi przestrzeni przyporządkujemy np. stężenie określonego składnika w wodzie, to możemy mówić o polu hydrogeochemicznym stężeń (np. żelaza) lub wprost o polu hydrogeochemicznym żelaza w określonym zbiorowisku wód podziemnych (Ratajczak, Witczak, 1983).

Charakterystyczne cechy pól hydrogeochemicznych to zmienność przestrzenna, wynikająca z omówionej wyżej zmienności środowiska oraz quasi stacjonarny charakter naturalnych pól hydrogeochemicznych w skali mikro, w poszczególnych punktach przestrzeni. Stan zbliżony do stacjonarnego w skali mikro wynika z powolności migracji wód podziemnych. Zmiana przestrzenna może wynikać z przyczyn naturalnych (z uwzględnieniem zmienności sezonowej), a zmiana przestrzenno-czasowa najczęściej na skutek oddziaływania antropogenicznego (występowanie trendu).

Struktura pola hydrogeochemicznego może przyjmować charakter pola jednorodnego, niejednorodnego lub bariery hydrogeochemicznej. Pole jednorodne (bez wyraźnie wykształconych anomalii) występuje w większości przypadków, gdy nie ma dużych zmian warunków fizykochemicznych, np. w przypadku wód wgłębnych dla głównych składników (Ca, Mg itp.).

Pola hydrogeochemiczne składników czułych na zmiany warunków fizykochemicznych (pH, Eh itp.) są silnie zmienne przestrzennie w płytkich wodach gruntowych

(np. Fe, Mn). Są natomiast bardziej wyrównane w wodach wgłębnych. Stężenie Fe może się zmieniać na stosunkowo niedużych odległościach od ułamków do kilku, kilkunastu czy nawet kilkudziesięciu mg/L. Przykład dla Fe w profilu czwartorzędowej doliny Wisły w Krakowie (rys. 3.5) przedstawia zmienność jak w zbiornikach czwartorzędowych dla całej Polski, wskazując na trudność z ujednoliceniem zmienności. Pola hydrogeochemiczne znajdujące się pod wpływem antropopresji, np. w rejonie ognisk zanieczyszczeń (składowiska odpadów itp.) są bardzo silnie zmienne przestrzennie (por. rozdz. 3.2).



Rysunek 3.5. Naturalne pole hydrogeochemiczne może być zmienne przestrzennie, np. ze względu na zmienność warunków redox (Ratajczak, Witczak, 1983). Sondowanie wykonane sondą wbijaną firmy Borros.

Objaśnienia: 1 – wibratorek do wbijania sondy; 2 – rury o d=1,5"z łącznikami; 3 – filtr z brązu porowatego (lub innego tworzywa); 4 – przewód elastyczny do odprowadzania wód; 5 – butla o pojemności 10 L do gromadzenia wody zassanej pompą próżniową lub perystaltyczną P.

Bariery hydrogeochemiczne obrazuje szczególnie wysoka zmiana struktury pola. Najczęściej tworzą je linie w polu dwuwymiarowym przy dużej zmianie lokalnych warunków migracji (np. strefa uskokowa, gdzie określony składnik jest akumulowany lub podatny na ługowanie).

Zmienne pole hydrogeochemiczne stwarza określone problemy przy uzyskaniu reprezentatywnej próbki wody (por. część II).

Podstawowym celem badań hydrogeochemicznych jest konieczność rozpoznania pola hydrogeochemicznego poprzez odtworzenie procesów prowadzących do jego ukształtowania.

Konsekwencją istnienia pól hydrogeochemicznych jest fakt, iż w momencie gdy rozpatrujemy określony zbiornik wód podziemnych, to nie mamy do czynienia z jedną wartością (np. stężenia danego składnika) tylko z pewnym rozkładem tych stężeń. Rozkład stężeń określonego składnika w obrębie rozpatrywanego zbiorowiska wód podziemnych ma zazwyczaj charakter rozkładu normalnego lub logarytmiczno-normalnego.

Ilościową charakterystyką pola hydrogeochemicznego jest **tło hydrogeochemiczne** definiowane jako (Dowgiałło i in. (red.), 2002) „zakres stężeń badanych substancji lub zakres wartości cech hydrochemicznych, charakterystyczny dla badanego środowiska, jednostki lub fragmentu jednostki hydrogeologicznej jednolitej pod względem hydrogeochemicznym". Wartości odbiegające (w górę lub w dół) od tła hydrogeochemicznego przyjmuje się jako **anomalie hydrogeochemiczne**. W warunkach antropopresji, stężenia przekraczające górną granicę tła utożsamiane są zazwyczaj z zanie-

czyszczeniem wód podziemnych. Z oczywistych względów nie ustala się tła hydrogeochemicznego dla substancji o czysto antropogenicznym pochodzeniu.

Dla warunków naturalnych podana hydrogeoligiczna definicja tła jest spójna z definicją podaną przez dyrektywę dot. ochrony wód podziemnych (DWP, 2006): „wartość tła" oznacza stężenie substancji lub wartość wskaźnika w części wód podziemnych nieodpowiadające żadnym lub odpowiadające bardzo nieznacznym zmianom spowodowanym działalnością człowieka w porównaniu ze stanem pozbawionym szkodliwych wpływów.

Problemem podstawowym przy wyznaczeniu tła hydrogeochemicznego jest taka agregacja danych określających tło, aby reprezentowały one ośrodek jednolity pod względem hydrogeochemicznym.

Tło hydrogeochemiczne ustalone dla dużych jednostek hydrogeologicznych nosi nazwę **regionalnego tła hydrogeochemicznego**, ustalone dla niewielkiego obszaru lub fragmentu jednostki ma charakter **tła lokalnego**. Rozróżnia się **tło hydrogeochemiczne ogólne** obejmujące zespół badanych składników oraz **tło hydrogeochemiczne cząstkowe** – dotyczące jednej cechy, np. tło chlorkowe, twardość wody lub jej mineralizacja. Przy ocenie wpływu określonej działalności człowieka na środowisko wód podziemnych, konieczne staje się wyznaczenie **pierwotnego** (**naturalnego**) **tła hydrogeochemicznego** określającego chemizm wód w pierwotnym, naturalnym środowisku niezmienionym w żadnym zakresie wpływem antropopresji. Antropopresja środowiska przyrodniczego powszechnie doprowadziła już jednak do przekształcenia naturalnego tła hydrogeochemicznego wód gruntowych. Takie przekształcone tło hydrogeochemiczne, określające chemizm wód w chwili obecnej, nazywamy **aktualnym tłem hydrogeochemicznym** lub **tłem współczesnym** (Macioszczyk, 1990).

Anomalie hydrogeochemiczne mogą przybierać różne formy występowania, od punktowych, poprzez liniowe, aż do strefowych (wielkoobszarowych, regionalnych). Ze względu na genezę wyróżnia się anomalie hydrogeochemiczne naturalne i antropogeniczne (Macioszczyk, 1990; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Pojęcia anomalii hydrogeochemicznej, reprezentującej lokalne odstępstwo chemizmu wód podziemnych od tła hydrogeochemicznego nie należy mylić z wartościami stężeń składników przekraczającymi dopuszczalną zawartość w wodzie przeznaczonej do określonych celów, na przykład do picia.

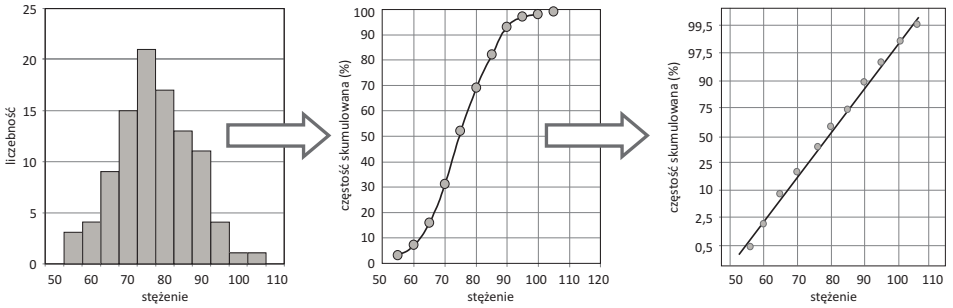
Proponowane metody określania tła hydrogeochemicznego oparte są na statystycznej ocenie materiałów hydrogeochemicznych, a interpretacja oparta jest głównie o metody wykreślne (Macioszczyk, 1990). Stosowanie metod statystycznych wymaga w pełni jednorodnych rozkładów badanej cechy, co rzadko bywa spełnione w przypadku elementów występujących w wodach podziemnych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002; Kmiecik, Postawa, 2003; Reimann, Filzmoser, 2000). W sytuacji, gdy wyjściowe materiały hydrogeochemiczne charakteryzują się dużą niejednorodnością, bardzo przydatne są proste wykreślne metody ustalenia tła hydrogeochemicznego (Macioszczyk, 1990; Kmiecik, Postawa, 2003).

W sposób uproszczony tło hydrogeochemiczne dla zbiorowiska naturalnych wód podziemnych (z normalnym typem rozkładu stężeń) określa się wg (Sara, Gibbons, 1991) jako przedział stężeń obejmujący 95% pomiarów stężeń, czyli $\pm 1{,}96\,\mathrm{Sd}$[1]. W polskiej literaturze hydrogeochemicznej powszechnie stosowane są w tym przypadku granice 10 i 90% (Macioszczyk, 1987, 1990, 1991a), co odpowiada około $\pm 1{,}28\,\mathrm{Sd}$. Z kolei w ramach projektu BASELINE, którego głównym celem było określenie kryteriów wyznaczenia naturalnych standardów jakości wód podziemnych, jako tło hydroge-

[1] Sd – odchylenie standardowe

ochemiczne przyjęto stężenia mieszczące się w zakresie od 2,3 do 97,7% pomiarów, czyli ±2 Sd (Edmunds, Shand, 2008).

Spośród metod graficznych, dotychczas w Polsce najczęściej wykorzystywano interpretację histogramów lub krzywych kumulacyjnych (Macioszczyk, 1990). Według autorów niniejszego katalogu za najbardziej efektywną metodę graficzną do oceny tła hydrogeochemicznego należy uznać wykresy sporządzane na siatce probabilistycznej (Kania, 2002; Shand, Edmunds, 2008; Walter i in., 2013). Wykresy prawdopodobieństwa są wykorzystywane od dawna m.in. w opracowaniach z zakresu geologii górniczej. Sposób transformacji wartości stężeń pomiędzy poszczególnymi formami graficznymi przedstawia rysunek 3.6.



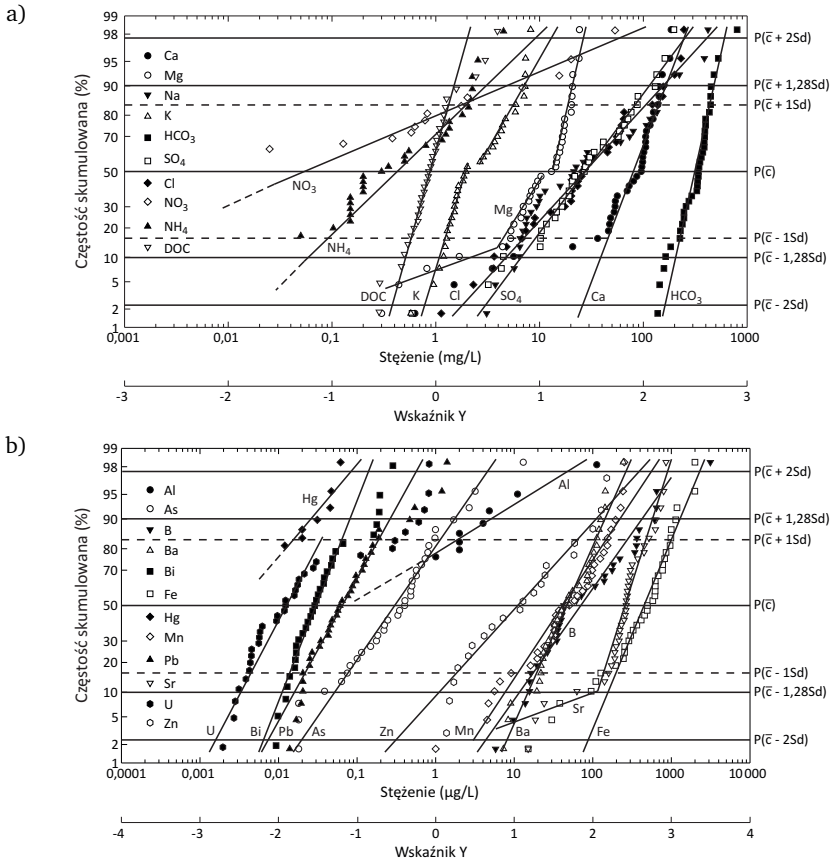
Rysunek 3.6. Transformacja od histogramu przez krzywą sumacyjną do wykresu prawdopodobieństwa (wg DIN53804-1 za Walter i in. (2013).

W przypadku normalnego lub logarytmiczno-normalnego (lub do nich zbliżonego) charakteru rozkładu badanych cech, wartości stężeń naniesione na siatkę probabilistyczną odpowiednio regularno-Laplace'a (rys. 3.6) lub logarytmo-Laplace'a (rys. 3.7) dają się przybliżyć do linii prostej, umożliwiając dzięki temu wizualną ocenę zgodności rozkładu empirycznego z rozkładem teoretycznym, co w przypadku wykorzystania histogramu lub krzywej kumulacyjnej jest dużo trudniejsze. Jako górną i dolną granicę tła hydrogeochemicznego przyjmuje się wartości stężeń składników odpowiadające określonym percentylom częstości skumulowanej, wyznaczone wg linii prostej przybliżającej badane rozkłady.

Przykład wykorzystania wykresów prawdopodobieństwa do oceny tła hydrogeochemicznego w wodach GZWP 451 przedstawia rysunek 3.7, gdzie zmienność stężeń składników głównych oraz mikroskładników została przybliżona linią prostą. Część składników ma rozkład zbliżony do logarytmiczno-normalnego, w przypadku pozostałych obserwuje się co najmniej bimodalność. Zaznaczone na wykresie linie poziome odpowiadające wybranym percentylom, 10 i 90% (±1,28 Sd) oraz 2,3 i 97,7% (±2 Sd), służą do wyznaczenia tła hydrogeochemicznego według odpowiednio propozycji Macioszczyk lub założeń projektu BASELINE.

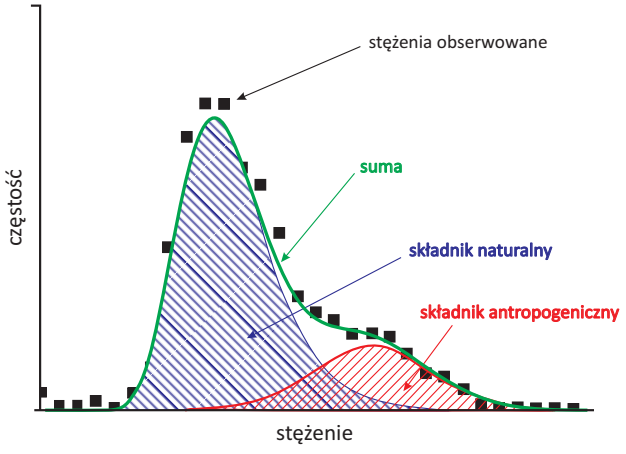
W sytuacji, gdy część pomiarów stężeń składnika wykazuje wartości poniżej granicy oznaczalności a rozkład jest regularny, można w prosty sposób oszacować rozkład stężeń poniżej tej granicy oraz dolną granicę tła poprzez przedłużenie linii aproksymującej rozkład (por. fluorki na rys. 14.25.1).

Indywidualnego podejścia wymaga obecność rozkładów wielomodalnych. Propozycję postępowania w przypadku rozkładów bimodalnych można znaleźć m.in. w opracowaniach niemieckich hydrogeologów (Kunkel i in., 2002; Voigt i in., 2005; Walter i in., 2013). Zakładają oni, że badany rozkład jest superpozycją dwóch populacji danych, zbioru wartości wynikających z przyczyn naturalnych i zbioru wartości wywołanych antropopresją (rys. 3.8), do rozdzielenia których proponują zastosowanie odpowiednich metod statystycznych.



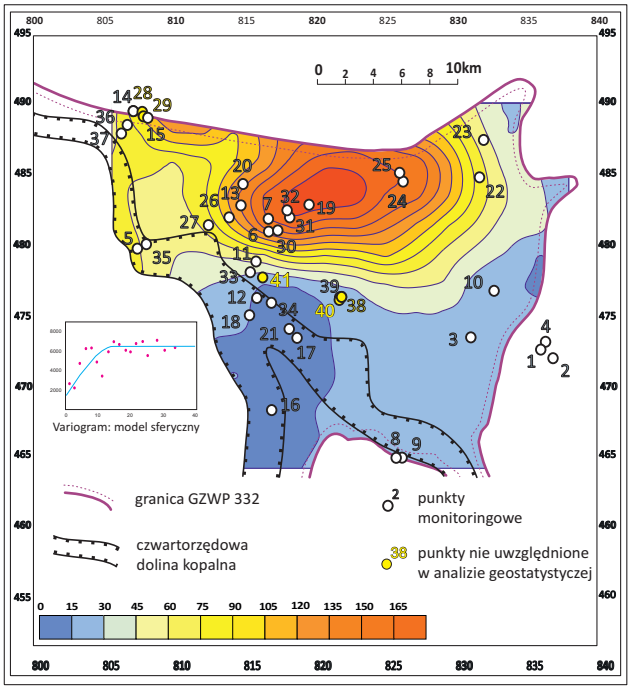
Rysunek 3.7. Zakresy tła hydrogeochemicznego oraz zmienność stężeń składników głównych (a) i mikroskładników (b) w wodach GZWP 451 na wykresach prawdopodobieństwa (Witczak i in., 2008).

Należy jednak pamiętać, że wpływ na modyfikację rozkładu może mieć więcej czynników, których ocena nie zawsze jest prosta.

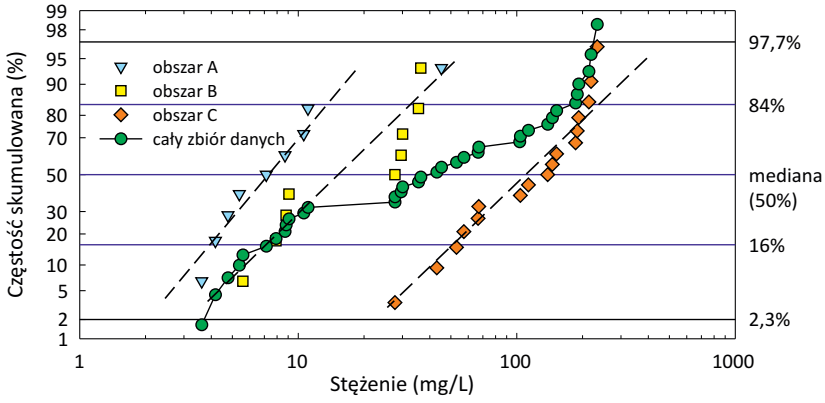


Rysunek 3.8. Rozdzielenie stężeń składnika w wodzie wynikających z przyczyn naturalnych od wywołanych antropopresją na podstawie obserwowanego rozkładu całkowitego o charakterze bimodalnym (Kunkel i in., 2002).

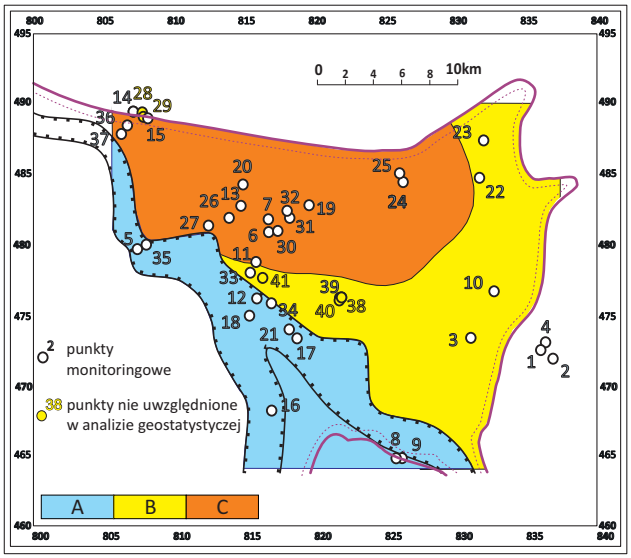
Rozkład wielomodalny wynikający z nakładania sie co najmniej trzech populacji musi być poddany odrębnej obróbce. Całkowity zbiór stężeń składnika wymaga rozdziału na subpopulacje przy przyjęciu określonego kryterium, najlepiej o charakterze przyrodniczym (Macioszczyk, 1990). Wydzielenie subpopulacji nie powinno mieć charakteru mechanicznego. Dobrym przykładem jest tu analiza rozkładu stężeń siarczanów w obrębie północno-wschodniej części GZWP 332 – subniecka kędzierzyńska (rys. 3.9), który dla wszystkich danych ma charakter bardzo nieregularny (rys. 3.10). Dopiero rozdzielenie całego zbioru danych na trzy podregiony (podregiony A, B i C na rysunku 3.11), pozwoliło na przybliżenie otrzymanych rozkładów liniami prostymi (rys. 3.10) i uznanie wydzielonych subpopulacji jako reprezentujących jednostki jednolite pod względem hydrogeochemicznym. Szczegóły dotyczące przeprowadzonej regionalizacji można znaleźć w pracy (Witczak i in., 2007).



Rysunek 3.9. Mapa stężeń jonów siarczanowych [mg/L] w wodach podziemnych subniecki kędzierzyńskiej (Witczak i in., 2007).



Rysunek 3.10. Rozkłady stężeń jonów siarczanowych w wodach podziemnych subniecki kędzierzyńskiej oraz w trzech wydzielonych podregionach (Witczak i in., 2007).



Rysunek 3.11. Podział na trzy podregiony hydrogeologiczne subniecki kędzierzyńskiej uznane za jednolite pod względem hydrogeochemicznym (Witczak i in., 2007).

Dokładne wydzielenie tła hydrogeochemicznego wymaga głębokiej znajomości warunków krążenia wód oraz metod statystyki i geostatystyki, które można znaleźć w podanych wyżej pracach podstawowych oraz bieżącej literaturze, zwłaszcza dotyczącej opróbowania związanego z monitoringiem wód podziemnych (np. EPA (1992); Helsel, Hirsch (2002); Gutjahr (1991); Nielsen (red.) (1991, 2005)).

Przyjęta forma graficznej prezentacji wyników pozwala jednocześnie na ocenę zróżnicowania środowiska hydrogeochemicznego wydzielonych obszarów w oparciu o ilościową charakterystykę nachylenia prostej na wykresie prawdopodobieństwa, a przedstawioną w pracy (Kania, 2002). Dla oceny tej zmienności, logarytmiczno-normalny charakter rozkładu wymaga wprowadzenia skali liniowej (rys. 3.7). Poprzez przyjęcie wskaźnika logarytmicznego stężenia składników $Y = \log(c)$, gdzie c oznacza stężenie składników w mg/L, do oceny ilościowo-jakościowej zróżnicowania środowiska hydrogeochemicznego zaadaptowano klasyfikację przyjętą przez w pracy (Krasny, 1993) do oceny zmienności ośrodka hydrogeologicznego. Jako miarę zmienności pola hydrogeochemicznego zastosowano wielkość odchylenia standardowego (Sd) mierzoną na skali wskaźnika Y (tab. 3.2 i rys. 3.7).

Tabela 3.2. Zróżnicowanie środowiska hydrogeochemicznego w zależności od odchylenia standardowego wskaźnika stężenia Y.

Odchylenie standardowe wskaźnika Y	**Klasa zmienności**		**Typ środowiska hydrogeochemicznego**	**Przykład: klasy zmienności dla składników w wodach GZWP 451 na podstawie rys. 3.7.**
$<0{,}2$	a	bardzo mała	bardzo słabo zróżnicowane	HCO_3, DOC
0,2–0,4	b	mała	słabo zróżnicowane	Ca, Fe, Ba, Bi
0,4–0,6	c	średnia	średnio zróżnicowane	Cl, SO_4, As, Pb
0,6–0,8	d	duża	silnie zróżnicowane	Zn, Hg
$>0{,}8$	e	bardzo duża	bardzo silnie zróżnicowane	NO_3

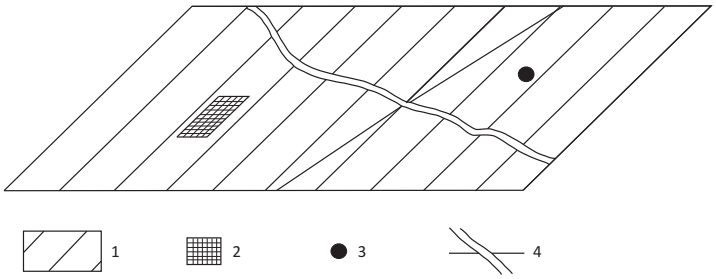
3.2 Podstawowe zasady migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych

3.2.1 Ogniska i wskaźniki zanieczyszczenia wód podziemnych

Zanieczyszczenie wód rozumiane jest w niniejszym katalogu zgodnie z definicją wprowadzoną w Polsce przez Chojnackiego, za (Kleczkowski (red.), 1984): „Zanieczyszczenie wód to zmiana składu lub stanu wód, spowodowana bezpośrednio lub pośrednio działalnością człowieka, która czyni wody mniej przydatne do jednego lub wszystkich celów, którym mogłyby służyć w swym stanie naturalnym". Niekorzystne zmiany składu wód mogą być zmianami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi. Niniejszy katalog zajmuje się zmianami fizykochemicznymi i chemicznymi wód podziemnych.

Definicja ta jest spójna z podaną przez Ramową Dyrektywę Wodną (RDW, 2000): „Zanieczyszczenie oznacza bezpośrednie lub pośrednie wprowadzenie, na skutek działalności człowieka substancji lub ciepła do powietrza, wody lub ziemi, które mogą być szkodliwe dla zdrowia ludzkiego lub jakości ekosystemów wodnych lub ekosystemów lądowych bezpośrednio zależnych od ekosystemów wodnych, czego rezultatem są szkody materialne, lub które ogranicza lub zakłóca udogodnienia lub prawnie uzasadnione użytkowanie środowiska".

Zanieczyszczenia emitowane są najczęściej z ognisk zanieczyszczeń o zróżnicowanym charakterze przestrzennym (rys. 3.12).



Rysunek 3.12. Charakter przestrzenny ogniska zanieczyszczeń wg (Kleczkowski (red.), 1984).

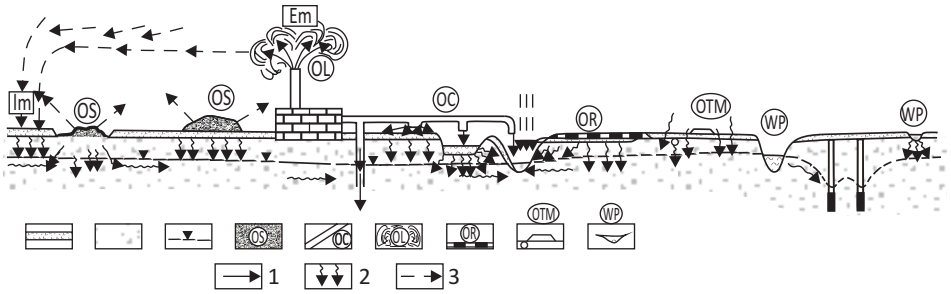
Objaśnienia: 1 – wielkopowierzchniowy; 2 – małopowierzchniowy; 3 – punktowy; 4 – liniowy, pasmowy.

Ponieważ ogniska zanieczyszczeń występują najczęściej na powierzchni terenu i znajdują się w naturalnym cyklu hydrologicznym, to ich emisje przenikają do wód podziemnych już w pierwszej fazie formowania się zasobów wody wraz z infiltracją opadów atmosferycznych (rys. 2.9). Praktycznie każda działalność człowieka związana z zagospodarowaniem terenu odciska swoje piętno na wodach podziemnych (por. Macioszczyk (1987) – tab. 21, Macioszczyk, Dobrzyński (2002) – tab. 9.1, Foster i in. (2002); Macioszczyk (red.) (2006)).

Istnieje wiele klasyfikacji dotyczących pochodzenia zanieczyszczeń i dróg ich przenikania do wód podziemnych (Błaszyk, Byczyński, 1986; Błaszyk, Górski, 1993; Domenico, Schwartz, 1990; Kleczkowski (red.), 1984; Macioszczyk, 1987; Matthess, 1990; Fetter, 2001; Foster i in., 2002).

Przykładowa charakterystyka, oparta na stanie skupienia zanieczyszczeń i rodzaju działalności gospodarczej (rys. 3.13) jest najczęściej powoływana w katalogu.

Praktycznie pełny wykaz ognisk zanieczyszczeń wód podziemnych, za Agencją Ochrony Środowiska USA, podają Domenico, Schwartz (1990). Autorzy ci podają także listę indywidualnych substancji – wskaźników zanieczyszczeń, uznanych za najważniejsze (EPA, 2013). Większość z nich została wprowadzona do przepisów dotyczących do-



Rysunek 3.13. Schemat podziału ognisk zanieczyszczeń i dróg dostawania się zanieczyszczeń do wód powierzchniowych i podziemnych wg (Kleczkowski (red.), 1984).

Objaśnienia: OS – składowisko odpadów stałych; OC – odpady ciekłe; OL – odpady lotne; OR – odpady rolne, nadmiar nawozów i środków ochrony roślin; OTM – odpady transportu i magazynowania; WP – zanieczyszczone wody powierzchniowe, Em – emisja, Im – imisja; 1–3 – drogi przenikania zanieczyszczeń: 1 – przez przepływ swobodny, 2 – przez filtrację, 3 – przez atmosferę.

puszczalnych stężeń substancji w wodach pitnych USA. W Unii Europejskiej stworzono listę substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. W Polsce wynikające z przepisów UE rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia te substancje, określając dla nich środowiskowe normy jakości i/lub wartości progowe (TV) w wodach powierzchniowych.

Wskaźniki zanieczyszczeń mogą mieć charakter jednostkowy i obejmować:

- substancje, występujące w naturalnych wodach podziemnych, których stężenie w wyniku zanieczyszczenia ulega zmianie;
- substancje obce, niewystępujące w wodach naturalnych (głównie syntetyczne substancje organiczne).

Jako **jednostkowe wskaźniki zanieczyszczeń** traktuje się wiele substancji nieorganicznych i organicznych, z których ważniejsze ujęto w dalszej części niniejszego katalogu.

Ze względu na mnogość substancji występujących w wodach i łączące się z ich oznaczaniem wysokie koszty analizy, trwają poszukiwania **ogólnych wskaźników zanieczyszczeń**. Należą do nich:

- wskaźniki ujmujące całe grupy substancji zanieczyszczających (A);
- wskaźniki, które same nie będąc głównym składnikiem zanieczyszczenia towarzyszą mu, a są łatwiejsze do wykrycia lub łatwiej migrują w wodzie (B);
- wskaźniki fizykochemiczne i organoleptyczne informujące o zmianie warunków na skutek oddziaływania zanieczyszczeń (C).

Przykłady ogólnych wskaźników zanieczyszczeń grupy A:

- sucha pozostałość (substancje rozpuszczone),
- twardość ogólna (suma rCa + rMg),
- rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) i ogólny węgiel organiczny (OWO),
- współczynnik absorpcji UV (A 254) (pośredni wskaźnik obecności substancji organicznych),
- utlenialność (chemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczane metodą nadmanganianową czyli – ChZT-$KMnO_4$) j.w.,
- chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT (lub ChZT-$K_2Cr_2O_7$) j.w.,
- biologiczne zapotrzebowanie tlenu – BZT_5 (pięciodniowe) j.w.,
- rozpuszczony chlor organiczny (AOX) (pośredni wskaźnik węglowodorów chlorowanych),
- azot organiczny Kjeldahla (N_{org}),

- detergenty,
- fenole (indeks fenolowy),
- węglowodory chlorowane (pospolicie stosowane jako rozpuszczalniki),
- węglowodory ropochodne (zawartość niepolarnych węglowodorów alifatycznych zależna od metody oznaczenia).

Przykłady wskaźników grupy B:

- BTX lub BTEX – wskaźnik zanieczyszczenia wód ropopochodnymi. Obejmuje związki aromatyczne, dobrze rozpuszczalne w wodzie, choć występujące w ropopochodnych często w podrzędnych ilościach (benzen – B, toluen – T, etylobenzen – E i ksyleny – X),
- bor – bardzo charakterystyczny wskaźnik dla oceny wpływu składowisk komunalnych (źródło pochodzenia: środki wybielające, dodawane do proszków do prania).

Przykłady ważniejszych wskaźników grupy C:

- przewodność elektrolityczna właściwa PEW_{25} – wskaźnik ilości substancji rozpuszczonych, występujących w formie jonowej,
- odczyn pH,
- potencjał redox Eh (warunki utleniająco-redukcyjne),
- tlen O_2,
- temperatura,
- barwa,
- mętność,
- zapach.

3.2.2 Migracja zanieczyszczeń w wodach podziemnych

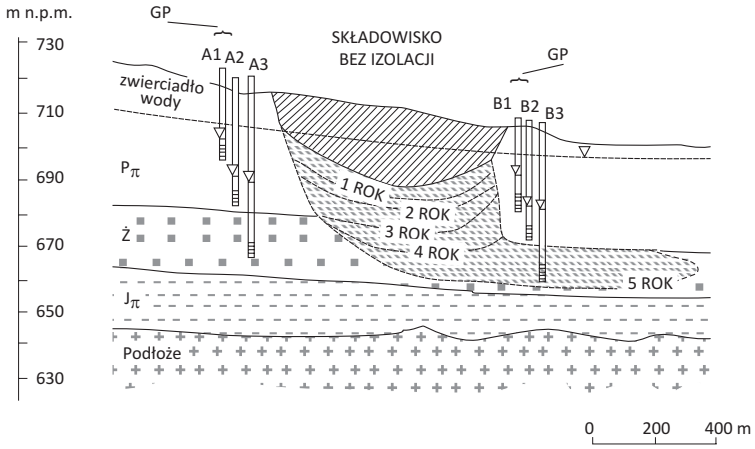
Procesy migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych są bardzo złożone i słabo poznane ze względu na ogromną różnorodność własności substancji zanieczyszczających i procesów, które migracji towarzyszą. Szczegółowe opisy własności szeregu substancji i parametrów związanych z procesami migracji można znaleźć w literaturze specjalistycznej, np. (Małecki i in., 2006). W katalogu zwrócono uwagę tylko na najważniejsze warunki i parametry migracji, na podstawie których można w przybliżeniu oszacować zagrożenie ze strony wybranych zanieczyszczeń.

W uproszczeniu możemy mieć do czynienia z dwoma formami migracji zanieczyszczeń:

- w formie rozpuszczonej w wodzie (rys. 3.14 i rys. 9.1),
- w formie migracji wielofazowej (rys. 3.15).

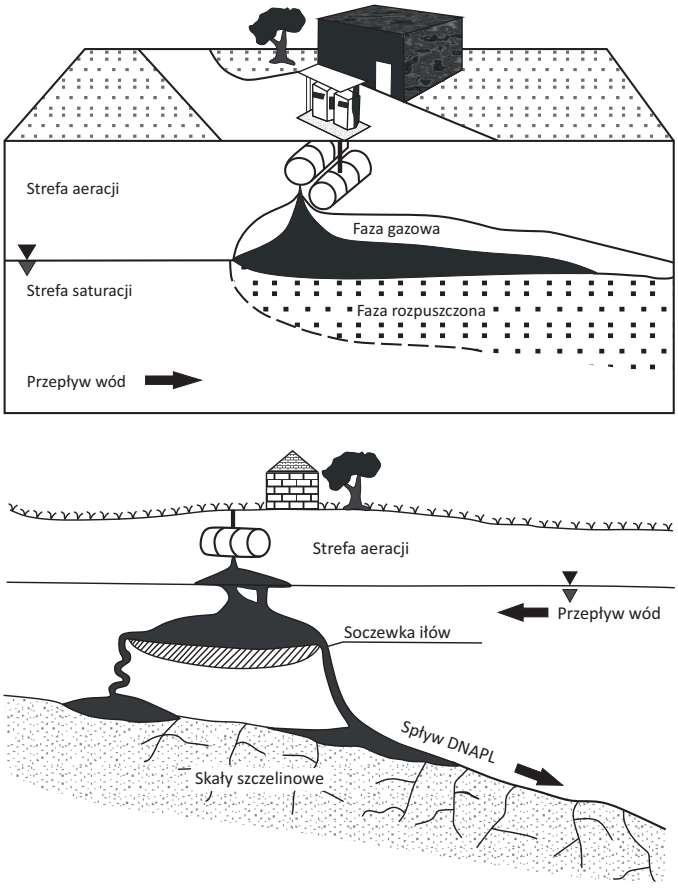
Zanieczyszczenia przemieszczające się w wodach podziemnych, podczas migracji podlegają wielorakim czynnikom i procesom:

- **konwekcyjnemu** (**adwekcyjnemu**) **przenoszeniu** wraz z wodą podziemną zgodnie z przeciętną szybkością wody (tzw. wypieranie „tłokowe”);
- **gradientowi gęstościowemu** (wody zanieczyszczone o większej mineralizacji, a więc gęstości, mają tendencję do przenikania do głębszych stref strumienia wód podziemnych – por. (Kleczkowski (red.), 1984), s. 172–174;
- **dyfuzji molekularnej** w kierunku zgodnym z gradientem stężeń;
- **dyspersji hydrodynamicznej**, czyli rozproszeniu substancji na skutek zróżnicowanych prędkości poszczególnych strug wody (istotne szczególnie w strefie czoła frontu migrujących zanieczyszczeń);
- **sorpcji** substancji z roztworu na fazie stałej (materiał warstwy wodonośnej) lub późniejszej **desorpcji** po usunięciu wód zanieczyszczonych;



Rysunek 3.14. Migracja zanieczyszczeń rozpuszczonych w wodzie w dwuwarstwowym zbiorniku wód podziemnych wg (Nielsen (red.), 1991).

Objaśnienia: P – piaski pylaste, Ż – żwiry, I – iły pylaste, GP – piezometry monitoringowe.



Rysunek 3.15. Migracja wielofazowa zanieczyszczeń organicznych wg (Nielsen (red.), 2005).

Objaśnienia: A – migracja cieczy o gęstości mniejszej od wody, np. ropopochodnych (tzw. LNAPL – *light nonaqueous phase liquid*); B – migracja cieczy o gęstości większej od wody, np. rozpuszczalników organicznych, jak trichloroeten (tzw. DNAPL – *dense nonaqueous phase liquid*).

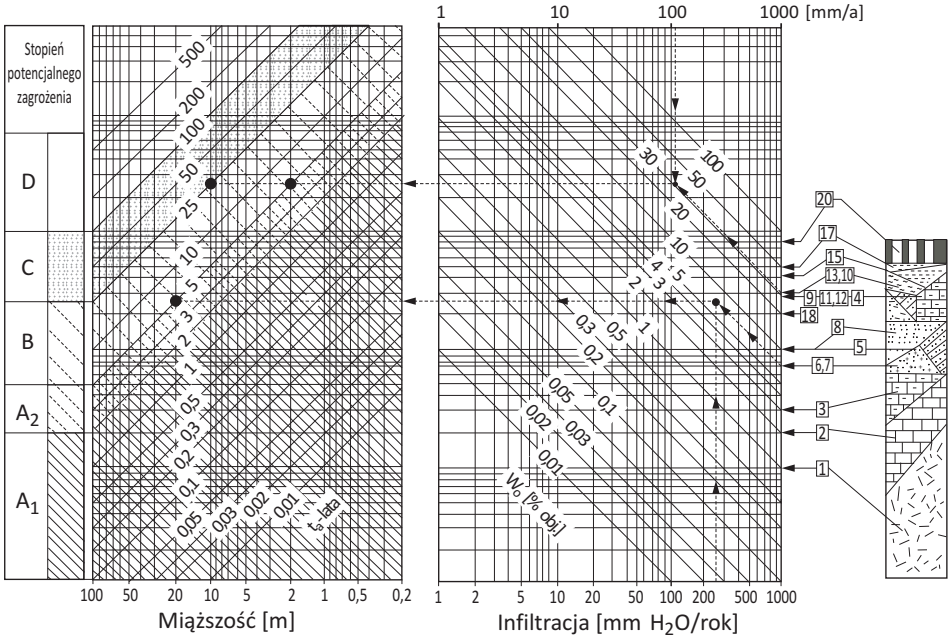
- **reakcjom fizykochemicznym i biochemicznym** (z pośrednictwem mikroorganizmów) wywołującym rozpad i/lub biodegradację zanieczyszczeń – w wyniku reakcji tworzyć się mogą nowe substancje zanieczyszczające wody.

Migracja odbywa się najczęściej w naturalnym cyklu hydrogeologicznym i składa się z dwóch elementów:

- migracji pionowej przez strefę aeracji;
- migracji generalnie poziomej (lateralnej) w zbiorniku wód podziemnych (warstwie wodonośnej).

Ocenę migracji w pierwszym stadium zaleca się prowadzić metodami uproszczonymi, pozwalającymi na zorientowanie się w skali czasowo-przestrzennej procesu. Metody uproszczone pomagają podczas tworzenia modeli konceptualnych oraz pozwalają na sprawdzenie, czy nie popełniono błędu grubego przy stosowaniu bardziej zaawansowanych metod modelowania. Poniżej przedstawiono przykłady użycia metod uproszczonych. Dla oceny procesu migracji bardziej złożonymi metodami odsyłamy do opracowań specjalistycznych.

Migrację pionową substancji konserwatywnych (nie reagujących ze środowiskiem) można w przybliżeniu ocenić na podstawie oszacowanej infiltracji i przeciętnych wartości wilgotności objętościowej gruntów strefy aeracji (rys. 3.16).



Rysunek 3.16. Nomogram do przybliżonej oceny czasu (t_a – lata) migracji wód przez strefę aeracji wg (Witczak, Żurek, 1993).

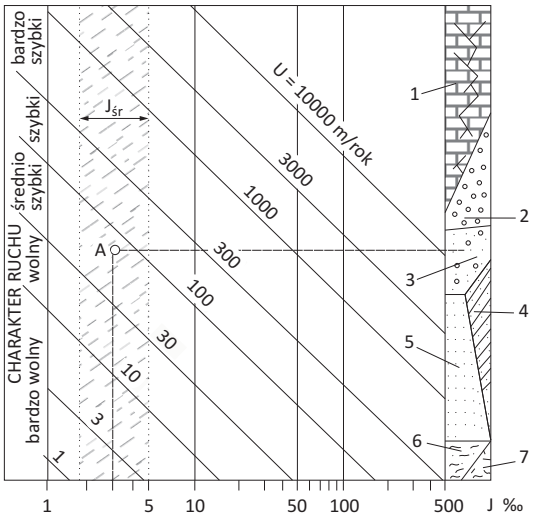
Objaśnienia: 1–20 – przeciętne wilgotności objętościowe ($w_{obj.}$) typowych gruntów i skał w strefie aeracji; 1 – skały lite z rzadką siecią szczelin; 2 – skały szczelinowo-krasowe; 3 – margle, opoki makroszczelinowate; 4 – margle, opoki mikroszczelinowate; 5 – żwirowce, piaskowce; 7 – utwory piaszczysto-żwirowe; 8 – piaski drobne; 9 – piaski pylaste i gliniaste; 10 – gliny pokrywowe; 11 – gliny piaszczyste morenowe; 12 – gliny zwięzłe morenowe; 13 – lessy; 15 – iły (pliocen, miocen); 17 – namuły, muły; 18 – piaski próchnicze; 20 – torfy. Wysokość pola na profilu litologicznym oznacza zakres zmienności wilgotności objętościowej poszczególnych gruntów. Pozostałe objaśnienia w tekście.

Sposób korzystania z diagramu ilustrują zaznaczone na nim przykłady dla typowych gruntów:

- w utworach piaszczysto-żwirowych (7) przy wilgotności ok. 7% oraz infiltracji ok. 250 mm/rok potrzeba 5 lat dla przesączenia się wody przez warstwę o miąższości 20 m;
- w utworach pylastych (lessy – 13) przy wilgotności ok. 32% oraz infiltracji ok. 120 mm/rok czas migracji przez dwumetrową warstwę trwa ok. 5 lat, a przez 10-metrową ok. 25 lat.

Czas przesiąkania, zwłaszcza w lessach, wskazuje na znaczną retencję, wywołującą wieloletnie opóźnienie w dotarciu zanieczyszczeń do leżącej niżej warstwy wodonośnej oraz równie długi czas potrzebny do oczyszczenia środowiska z zanieczyszczeń (Bury, 1995; Operacz, 2009).

Czas migracji lateralnej (poziomej) można ocenić na podstawie obliczeń analitycznych lub modelowania, np. (Kinzelbach, 1986; Walton, 1989a,b; Szymanko, Witczak, 1991; Kania, Witczak, 2011). Oceny przybliżonej można dokonać znając rzeczywistą szybkość ruchu wód podziemnych U z diagramu (rys. 3.17) i drogę migracji.



Rysunek 3.17. Przybliżone szybkości rzeczywiste (U– m/rok) naturalnych strumieni wód podziemnych wg (Witczak, 1984).

Objaśnienia: J – spadki hydrauliczne na trasie przepływu (promile); J_{sr} – przeciętne naturalne spadki hydrauliczne; A – typowa szybkość dla utworów piaszczysto-żwirowych; 1–7 – przeciętne własności filtracyjne (k/n_o) typowych gruntów i skał wodonośnych: 1 – skały szczelinowo-krasowe, 2 – rumosze, czyste żwiry, 3 – utwory piaszczysto-żwirowe, 4 – żwirowce, piaskowce, skały drobnoszczelinowate, 5 – piaski drobnoziarniste, 6 – piaski pylaste, namuły, lessy, 7 – skały lite z rzadką siecią szczelin. Wysokość pola na profilu litologicznym oznacza zakres zmienności, dla poszczególnych gruntów, współczynników filtracji podzielonych przez porowatość aktywną (k/n_a). Pozostałe objaśnienia w tekście.

Zaznaczony na diagramie (rys. 3.17) przykład wskazuje, że przeciętna szybkość wód podziemnych dla utworów piaszczysto-żwirowych przy spadku hydraulicznym typowym dla wód gruntowych w Polsce $J = 0,003$ (3 promile) wynosi około 75 m/rok.

Sorpcja zanieczyszczeń przez materiał warstwy wodonośnej wywołuje opóźnienie migracji, które w przybliżeniu można oszacować, znając stałą podziału K dla liniowej izotermy sorpcji (Matthess, 1990; Osmęda-Ernst, Witczak, 1991a,b; Dowgiałło i in. (red.), 2002; Małecki i in., 2006).

Krotność opóźnienia R oblicza się ze wzoru:

$$R = 1 + \frac{\delta}{n_o} K,$$

gdzie:

K – stała podziału dla liniowej izotermy sorpcji [dm^3/kg],
δ – gęstość objętościowa szkieletu gruntowego [kg/dm^3],
n_o – porowatość aktywna ośrodka [bezwym.].

Czas migracji substancji ulegającej sorpcji (t_0^*) jest R razy dłuższy, niż substancji nie reagującej z warstwą wodonośną (t):

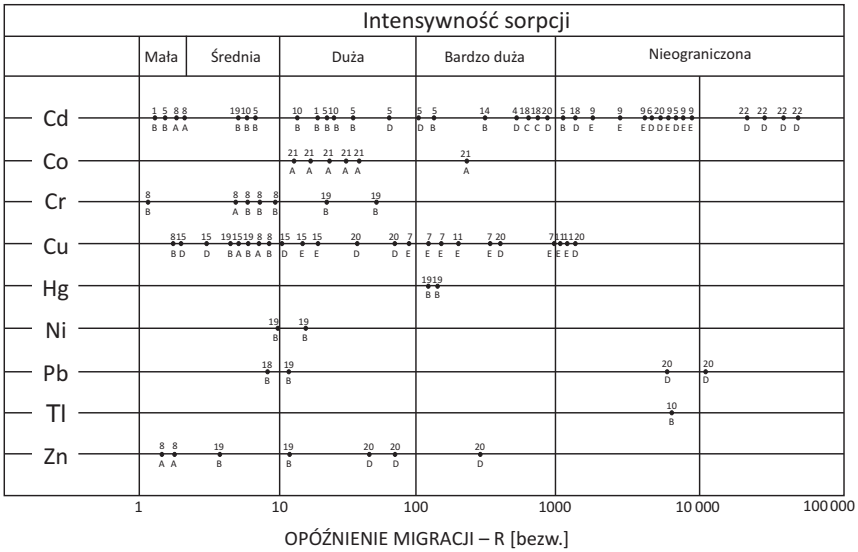
$$t_0^* = Rt.$$

Czas (t) migracji substancji zachowawczej (konserwatywnej) nie reagującej ze środowiskiem jest utożsamiany z czasem obliczonym na podstawie średniej rzeczywistej szybkości wód podziemnych (U).

Koncepcja opóźnienia migracji może być stosowana zarówno do czasu migracji pionowej przez strefę aeracji $t = t_a$ (por. rys. 3.16), jak i do migracji poziomej w warstwie wodonośnej $t = L/U$ (rys. 3.17). Odległość L, na którą zanieczyszczenia przy stałej prędkości U dotrą w określonym czasie, jest R razy mniejsza dla substancji ulegającej sorpcji.

Dla substancji organicznych, np. pestycydów, wielokrotność opóźnienia R można w przybliżeniu ocenić znając stałą podziału w układzie oktanol–woda K_{OW} (por. rys. 15.14.3). Współczynniki K_{OW} są dostępne w wielu publikacjach (Małecki i in., 2006; Montgomery, 2000) oraz na stronach internetowych.

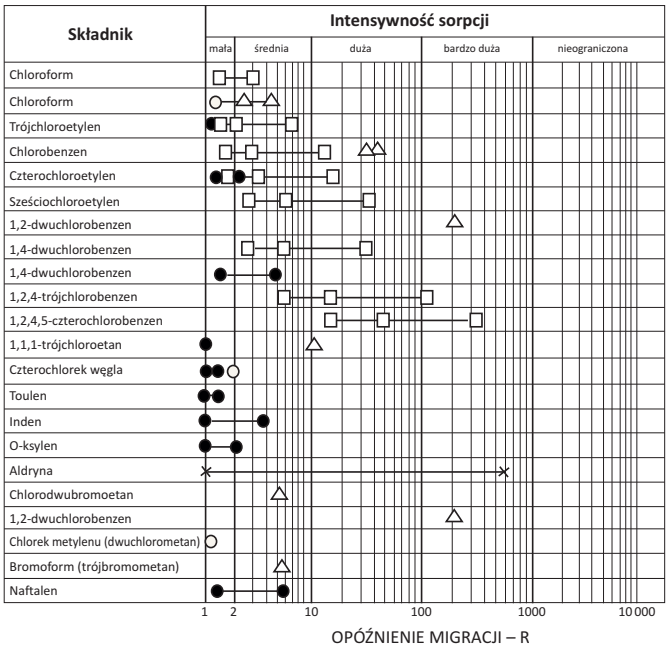
Przykładowe wartości opóźnień, związane z intensywnością sorpcji (rys. 3.18, rys. 3.19) ocenione empirycznie, wskazują na dużą rozpiętość rezultatów. Wynika to z różnego charakteru warstwy wodonośnej (stopnia zailenia, zawartości substancji organicznych itp.), co trzeba mieć na uwadze przy obliczeniach ścisłych. Trzeba w tym celu wykonać własne badania na konkretnych gruntach i/lub dotrzeć do literatury źródłowej z warunkami badań z których zaczerpnięto parametry migracji.



Rysunek 3.18. Przykładowa charakterystyka intensywności sorpcji wybranych metali ciężkich wg danych literaturowych wg (Witczak i in., 1990).

Objaśnienia: numery oznaczają dane wg pozycji źródłowych – głównie z lat 1980–1989; objaśnienia literowe oznaczają rodzaj badanego gruntu: A – gleby bielicowe; B – piaski; C – piaski gliniaste; D – pyły, gliny pylaste, gliny piaszczyste; E – iły oraz wydzielone minerały ilaste.

W literaturze można spotkać wzory uzależniające wielkość stałej podziału lub bezpośrednio wielkość opóźnienia R od zawartości frakcji ilasto-pylastych i/lub zawartości



Rysunek 3.19. Przykładowa charakterystyka intensywności sorpcji niektórych substancji organicznych na utworach piaszczysto-żwirowych wg danych z literatury (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991a).

Objaśnienia: Źródła informacji: × – wg (Sidle i in., 1977; Beker, 1977; Eye:1968); △ – wg (Roberts, Valocchi, 1981); ∘ – wg (Luckner, Szestakow, 1986); □ – wg (Schwarzenbach, Giger, 1985) za Matthess. (1990), • – wg (Larsen i in. 1989)

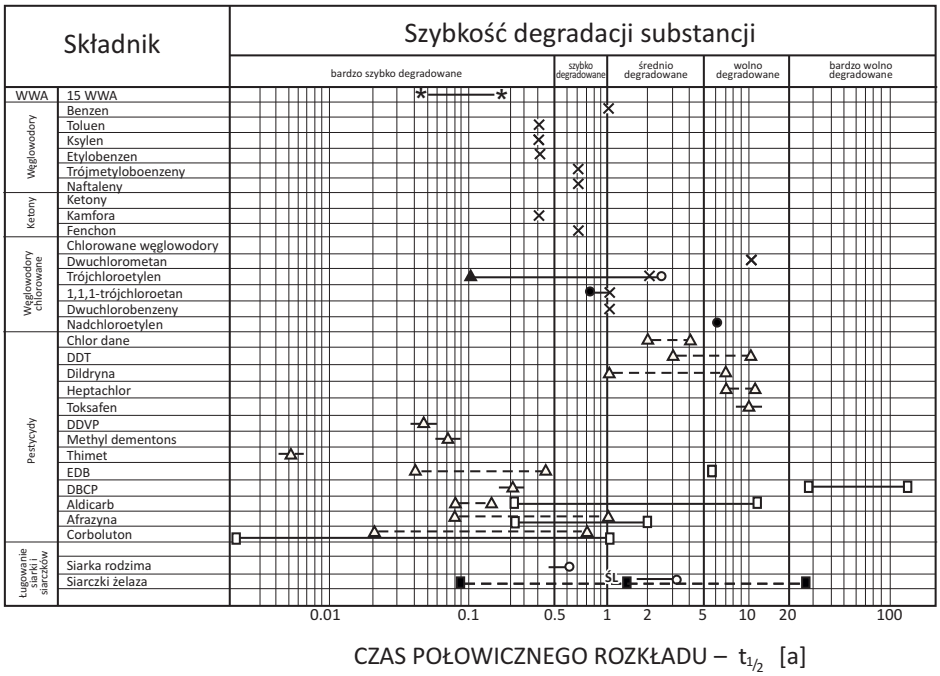
substancji organicznych w gruncie (Fuller, Warrick, 1985; Matthess, 1990; Małecki i in., 2006).

Degradacja i rozkład mikrobiologiczny substancji organicznych oraz obumieranie bakterii i wirusów najczęściej daje się opisać kinetyką reakcji pierwszego rzędu, podobnie, jak rozpad promieniotwórczy. Parametrem pozwalającym ocenić szybkość zanikania tego typu zanieczyszczeń w wodach podziemnych może być czas połowicznego zaniku substancji ($t_{1/2}$), po którym następuje spadek stężenia substancji o połowę.

Ocenę szybkości degradacji i zaniku podano w dalszych częściach katalogu przy poszczególnych wskaźnikach zanieczyszczeń zgodnie z klasyfikacją zamieszczoną w rozdziale 12. Przykładowe empiryczne wartości $t_{1/2}$ podane na rysunkach 3.20 i 3.21 dla wód podziemnych orientują w zakresie zmienności tego parametru.

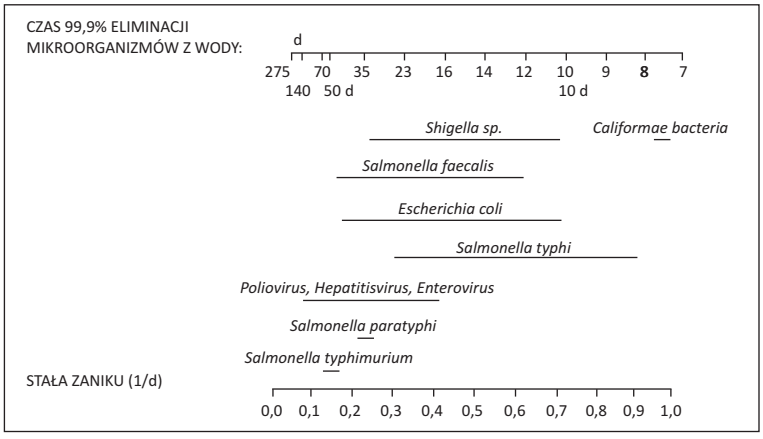
Operowanie podanymi w niniejszym rozdziale zasadami przybliżonego wyrażania podstawowych procesów migracji w funkcji czasu umożliwia:

- uzmysłowienie sobie nieuchronności pogarszania się jakości wód pod wpływem antropopresji w przypadku, gdy zanieczyszczenia mają charakter zachowawczy (są trwałe i nie reagują ze środowiskiem);
- określenie niezbędnego przedziału czasu, w którym należy podjąć przeciwdziałanie, pozwalające uniknąć przeniknięcia zanieczyszczeń z powierzchni do zbiorników wód podziemnych lub dotarcia zanieczyszczonych wód podziemnych do ujęcia wody albo do ekosystemów wodnych i lądowych zależnych od wód podziemnych (GDE);
- oszacowanie czasu, po którym możliwe jest samooczyszczenie się wód, gdyż szereg procesów z tym związanych, jak rozpad, biodegradacja, obumieranie mikroorganizmów chorobotwórczych, wymaga czasu i da się da się wyrazić w funkcji czasu;



Rysunek 3.20. Przykładowa charakterystyka szybkości degradacji wybranych substancji chemicznych w skali czasu połowicznego rozpadu wg danych z literatury (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991a).

Objaśnienia: Źródła informacji: × – wg Zoeteman i in., 1981, △ – wg Trouwborst, 1981; Matthes i in., 1985, ○ – wg Kölle i in., 1987, □ – wg Twardowska i in., 1988; Cohen i in., 1984, • – wg Aurand i in., 1981 ∗ – Werner, 1989



Rysunek 3.21. Stała zaniku $k(d^{-1})$ i czas 99,9% eliminacji wybranych bakterii i wirusów w wodach podziemnych wg (Matthess i in., 1985). Objaśnienia: czas połowicznego zaniku $t_{1/2} = \ln 2/k$; czas 99,9% eliminacji $t_{99,9} = 9,97 t_{1/2}$.

- ocenę efektywności barier naturalnych i sztucznych, chroniących wody podziemne, uwzględniając opóźnienie wynikające z powolnej migracji przez skały słabo przepuszczalne oraz opóźnienie spowodowane procesami sorpcji.

Przedstawiona w katalogu próba wprowadzenia skal czasowych, określających przebieg procesów migracji zanieczyszczeń oraz związanych z tym klasyfikacji, jest propozycją mającą na celu pokazanie, że wyrażając przebieg szeregu procesów w skali czasu można dokonywać w sposób bardzo prosty przybliżonej oceny stopnia zagroże-

nia wód podziemnych. Przykład zagrożenia ze strony typowego pestycydu (atrazyna) podany w rozdziale dot. pestycydów ilustruje tok takiej prostej oceny dostępnej nawet dla nieprofesjonalistów. Ma ona stanowić również zachętę do zmiany sposobu myślenia na temat zagadnień związanych z ochroną wód. Oczywiście nie wyklucza to możliwości oceny za pomocą coraz bardziej zaawansowanych metod modelowania numerycznego. Nic nie zastąpi jednak łatwej do zrozumienia metody opartej na prostym modelu konceptualnym obserwowanych zjawisk.

Dogodne narzędzia do wyznaczania skali czasowej niezbędne dla zrozumienia warunków migracji zanieczyszczeń stanowią badania znaczników środowiskowych opisane szeroko w dostępnym poradniku metodycznym z tego zakresu (Zuber i in. (red.), 2007).

4 Podstawowe wiadomości analityczne

4.1 Generalne cele i zakres analiz wód przyjęty w katalogu

Generalnym celem analiz wód omawianych w niniejszym katalogu jest wykorzystanie ich w ramach monitoringu jakości wód podziemnych.

Przy konstrukcji poprzedniego wydania katalogu (Witczak, Adamczyk, 1994) oparto się na wskaźnikach fizykochemicznych, których oznaczenie było zalecane przez GIOŚ (dawniej PIOŚ) w ramach pierwszej fazy realizacji monitoringu jakości wód podziemnych (PIOŚ, 1991). Zakres ten uległ później modyfikacji w celu ograniczenia kosztów badań monitoringowych (PIOŚ, 1993).

W niniejszym wydaniu liczba omawianych wskaźników została poszerzona i obejmuje wszystkie wskaźniki (55) ujęte w aktualnym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu chemicznego wód podziemnych[1] (RMŚ, 2008).

Zakres ten obejmuje wymienione w tabeli 18.1 wskaźniki. Liczba oznaczanych wskaźników zależy od rodzaju monitoringu. Poniżej zamieszczono krótki opis wyjaśniający cel i zakres prowadzonych w ramach monitoringu analiz.

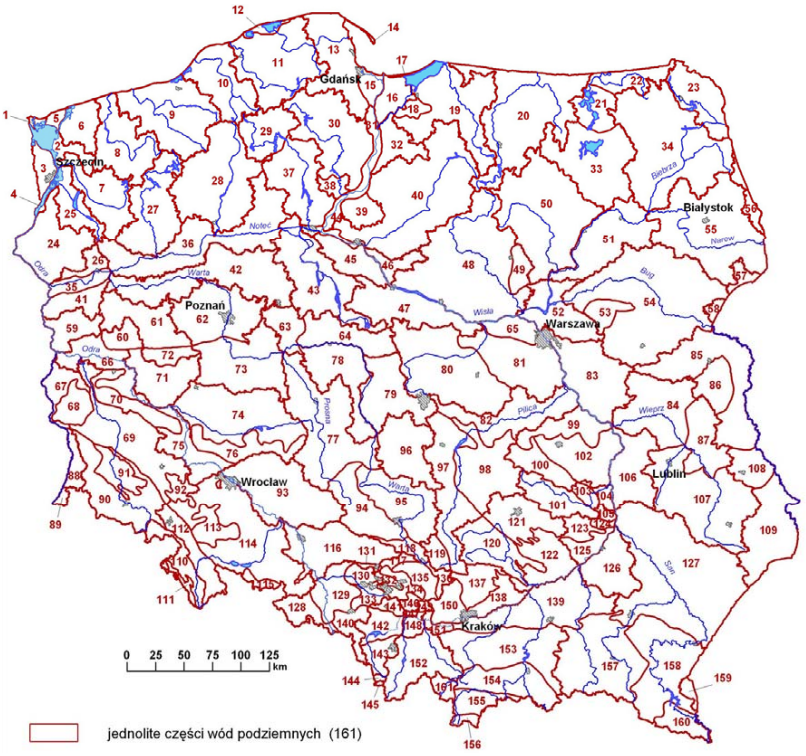
Wdrożenie Ramowej Dyrektywy Wodnej (RDW, 2000) spowodowało konieczność gruntownych zmian w zakresie i sposobie funkcjonowania monitoringu wód podziemnych (Kazimierski, Pilichowska-Kazimierska, 2006; Kazimierski, Gidziński, 2011). Dotychczas obiektem badań monitoringu wód podziemnych były wody głównych użytkowych poziomów wodonośnych, obecnie przedmiotem badań są jednolite części wód podziemnych (JCWPd).

W Polsce wydzielenie jednolitych części wód podziemnych i ocena ich stanu zostały pierwszy raz przeprowadzone w 2004 roku przez Państwowy Instytut Geologiczny — Państwowy Instytut Badawczy (PIG–PIB, `www.pgi.gov.pl`) w konsultacji z Regionalnymi Zarządami Gospodarki Wodnej (RZGW), Głównym Inspektoratem Ochrony Środowiska (GIOŚ, `www.gios.gov.pl`) i Krajowym Zarządem Gospodarki Wodnej (ówczesnym Biurem Gospodarki Wodnej, `www.kzgw.gov.pl`). Sposób wyznaczenia JCWPd w Polsce oraz przyjęte kryteria wydzieleń zostały szczegółowo przedstawione w monografii (Paczyński, Sadurski (red.), 2007). JCWPd zostały wyznaczone z uwzględnieniem typów i rozciągłości poziomów wodonośnych, związku wód podziemnych z ekosystemami lądowymi i wodami powierzchniowymi, możliwością poboru wód oraz w nawiązaniu do charakteru i zasięgu antropogenicznego przekształcenia chemizmu i dynamiki wód podziemnych.

Według stanu na 2012 r. (`www.psh.gov.pl`) na obszarze Polski znajduje się 161 jednolitych części wód podziemnych (rys. 4.1) o powierzchniach od 24,58 km^2 do 9034 km^2. Taki podział kraju na JCWPd ma obowiązywać do końca 2014 roku[2].

[1] W części szczegółowej pozostawiono także opisy wskaźników, których rozporządzenie nie wymienia, a które były opisane w poprzednim wydaniu katalogu (Witczak, Adamczyk, 1994, 1995).

[2] Na stronie Państwowej Służby Hydrogeologicznej znajduje się planowana wersja wydzielenia w Polsce JCWPd, zawierająca 172 wydzielenia oraz subczęści, będzie ona obowiązywać od 2015 roku.



Rysunek 4.1. Podział kraju na 161 jednolitych części wód podziemnych wg stanu na 2012 rok (za www.psh.gov.pl).

Kryteria i sposób oceny stanu wód podziemnych określa **rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych** (RMŚ, 2008). Zostały one krótko omówione w rozdz. 11.2.

Z kolei rozporządzenie z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (RMŚ, 2011a), określa formy i sposób prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych, w tym, w odniesieniu do wód podziemnych:

- rodzaje monitoringu i cele ich ustanowienia,
- kryteria wyboru jednolitych części wód do monitorowania,
- kryteria wyznaczania punktów pomiarowych,
- zakres i częstotliwość monitoringu,
- metodyki referencyjne oraz warunki zapewnienia jakości monitoringu.

Zgodnie z rozporządzeniem (RMŚ, 2011a) monitoring wód podziemnych prowadzony jest jako:

- monitoring stanu ilościowego;
- monitoring stanu chemicznego.

Monitoring stanu chemicznego wód podziemnych prowadzony jest w trzech zakresach:

- diagnostycznym;
- operacyjnym;
- badawczym.

Monitoring diagnostyczny jednolitych części wód podziemnych prowadzi się w celu:

- uzupełnienia i sprawdzenia procedury oceny wpływu oddziaływań wynikających z warunków naturalnych, jak i antropogenicznych;

- dokonania oceny długoterminowych zmian wynikających zarówno z warunków naturalnych, jak również oddziaływań antropogenicznych.

Wg rozporządzenia (RMŚ, 2011a) ten rodzaj monitoringu prowadzi się dla jednolitych części wód podziemnych, które dostarczają średniorocznie powyżej 100 m^3 na dobę wody przeznaczonej do spożycia.

Monitoring diagnostyczny prowadzi się z częstotliwością co 3 lata dla wód podziemnych o charakterze swobodnym i co 6 lat dla wód podziemnych o zwierciadle napiętym. W ramach monitoringu diagnostycznego bada się obligatoryjnie 32 wskaźniki. Są one wyróżnione symbolem „D" w tabeli 18.1.

Monitoring operacyjny (tzw. wskaźnikowy) jednolitych części wód podziemnych prowadzi się w celu:

- ustalenia stanu chemicznego wszystkich jednolitych części wód podziemnych uznanych za zagrożone niespełnieniem określonych dla nich celów środowiskowych;
- ustalenia obecności długoterminowych tendencji wzrostowych stężenia wszelkich zanieczyszczeń spowodowanych oddziaływaniami antropogenicznymi.

Monitoring operacyjny prowadzony jest na bieżąco w okresach pomiędzy monitoringiem diagnostycznym. W przypadku wód podziemnych o zwierciadle swobodnym prowadzony jest dwa razy w roku (z wyłączeniem roku, w którym prowadzony jest monitoring diagnostyczny), natomiast dla wód o zwierciadle naporowym – raz w roku (z wyłączeniem roku, w którym prowadzony jest monitoring diagnostyczny).

Zakres oznaczeń wskaźników fizykochemicznych w monitoringu operacyjnym obejmuje te elementy fizykochemiczne, spośród wymienionych w tabeli 18.1, które charakteryzują rodzaj zidentyfikowanej działalności człowieka mającej wpływ na wody podziemne badanej JCWPd.

Monitoring badawczy jednolitych części wód podziemnych może być prowadzony w odniesieniu do danej jednolitej części wód podziemnych lub jej fragmentu w celu:

- wyjaśnienia przyczyn nieosiągnięcia celów środowiskowych określonych dla danej jednolitej części wód podziemnych, jeżeli wyjaśnienie tych przyczyn jest niemożliwe na podstawie danych oraz informacji uzyskanych w wyniku pomiarów i badań prowadzonych w ramach monitoringu diagnostycznego i operacyjnego;
- wyjaśnienia przyczyn niespełnienia celów środowiskowych przez jednolitą część wód podziemnych, w przypadku gdy z monitoringu diagnostycznego wynika, że cele środowiskowe wyznaczone dla danej jednolitej części wód podziemnych nie zostaną osiągnięte i gdy nie rozpoczęto realizacji monitoringu operacyjnego dla tej jednolitej części wód podziemnych;
- zidentyfikowania zasięgu i stężeń zanieczyszczeń jeśli nastąpiło przypadkowe zanieczyszczenie jednolitej części wód podziemnych.

Monitoring badawczy prowadzony jest zatem w sytuacjach konieczności zidentyfikowania zanieczyszczeń przypadkowych lub spowodowanych awarią. Zakres i częstotliwość badań w monitoringu badawczym określa się indywidualnie dla każdego zagrożenia. Powinny one uwzględniać uwarunkowania wynikające z przyczyn podjęcia decyzji o przeprowadzeniu monitoringu badawczego, a także powinny być dostosowane do lokalnych warunków tak, aby jego wyniki dostarczyły informacji o koniecznym programie działań dla osiągnięcia celów środowiskowych lub o szczególnych środkach zaradczych przeciwdziałających skutkom przypadkowego zanieczyszczenia w odniesieniu do tych jednolitych części wód podziemnych, dla których podjęto decyzję o przeprowadzeniu monitoringu badawczego.

Rozporządzenie (RMŚ, 2011a) „w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych" określa również metodyki

referencyjne pomiarów i badań wykonywanych w ramach monitoringu jednolitych części wód podziemnych. Zostały one zestawione w tabeli 18.2[3].

Nawiązując do wytycznych dyrektywy technicznej (DT, 2009) rozporządzenie (RMŚ, 2011a) określa warunki zapewnienia jakości pomiarów i badań w monitoringu wód podziemnych (patrz: zał. 2).

Środowiskowe normy jakości w dziedzinie polityki wodnej w odniesieniu do wód powierzchniowych określa Dyrektywa parlamentu europejskiego z dnia 16 grudnia 2008 r. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 10 listopada 2011 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej (RMŚ, 2011c) (Dz.U. 2011 nr 254 poz. 1528) wymienia substancje priorytetowe, zaś zał. 9 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (RMŚ, 2011b) (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych oraz innych zanieczyszczeń. Środowiskowe normy dla wód powierzchniowych są istotne w trakcie oceny stanu chemicznego wód podziemnych przy rozpatrywaniu możliwości ich oddziaływania na stan chemiczny i ekologiczny wód powierzchniowych.

Zagadnienia QA/QC w monitoringu wód podziemnych omówione są krótko w p. 11.3.

W skali kraju monitoring jakości wód podziemnych prowadzony jest przez Państwowy Instytut Geologiczny–Państwowy Instytut Badawczy na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska. Celem monitoringu jakości wód podziemnych jest dostarczenie informacji o stanie chemicznym wód podziemnych, śledzenie jego zmian oraz sygnalizacja zagrożeń w skali kraju, na potrzeby zarządzania zasobami wód podziemnych i oceny skuteczności podejmowanych działań ochronnych (PMŚ, 2013). Wyniki badań i ocen wykonywanych w ramach monitoringu jakości wód podziemnych służą do optymalizacji działań związanych z ochroną i gospodarowaniem zasobami wód podziemnych, mających na celu utrzymanie lub osiągnięcie dobrego stanu wód podziemnych; są także wykorzystywane na potrzeby wypełniania obowiązków sprawozdawczych wobec Komisji Europejskiej wynikających z dyrektywy (RDW, 2000; DWP, 2006).

Wyniki badań gromadzone są na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (GIOŚ) w bazie Monitoring wód podziemnych (`http://mjwp.gios.gov.pl/`), która funkcjonuje w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym[4]. Corocznie GIOŚ otrzymuje wyniki badań jakości zwykłych wód podziemnych wraz z klasyfikacją jakości wód podziemnych w punktach badawczych oraz oceną stanu jednolitych części wód podziemnych, skąd przekazywane są do Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Środowiska oraz Regionalnych Zarządów Gospodarki Wodnej.

[3] W rozporządzeniu (RMŚ, 2011a) użyto sformułowania procedura badawcza do wszystkich zalecanych metod. Zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO/IEC 17 025 w przypadku stosowania do badań metod znormalizowanych laboratorium nie musi przeprowadzać pełnej walidacji tych metod (zbadania potwierdzenia przydatności danej metody do określonego zastosowania, np. oznaczenia konkretnego wskaźnika w wodzie), a jedynie potwierdzić, że jest ona wykorzystywana w opisanym zakresie. Jeśli laboratorium wykorzystuje daną metodę poza zakresem opisanym w normie, musi napisać własną procedurę badawczą (opisującą w jaki sposób ma być wykonane badanie) i w pełni ją zwalidować (wyznaczyć odpowiednie parametry metody, co najmniej: granice wykrywalności i oznaczalności, precyzję, poprawność, liniowość i niepewność). Rozporządzenie (RMŚ, 2011a) wymusza poniekąd na laboratoriach walidację wszystkich stosowanych metod analitycznych. Zagadnienia walidacji metod analitycznych poruszone są np. w publikacjach: (Currie, 1995; Eurachem, 1998a,b; Namieśnik i in., 2003, 2007; Bulska, 2008).

[4] Baza monitoring wód podziemnych powstała w 2004 r. z połączenia istniejących od kilkudziesięciu lat w Państwowym Instytucie Geologicznym dwóch baz związanych z monitoringiem wód podziemnych: SOH – System Obserwacji Hydrogeologicznych, bazy danych pochodzących z sieci stacjonarnych obserwacji wód podziemnych oraz MONBADY – MONitoringowej BAzy DAnych, bazy monitoringu jakości wód podziemnych systemu Państwowego Monitoringu Środowiska.

Główny Inspektorat Ochrony Środowiska jest dysponentem wyników badań monitoringowych. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy po uzyskaniu zgody GIOŚ udostępnia wyniki badań zainteresowanym instytucjom po kosztach przygotowania tych danych. Wyniki badań publikowane są przez GIOŚ w serii wydawniczej Biblioteka Monitoringu Środowiska (np. GIOŚ (2011)) a dodatkowo prezentowane na stronie http://mjwp.gios.gov.pl.

W skali regionalnej monitoring wód podziemnych prowadzony jest przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska również zgodnie z wytycznymi (RMŚ, 2008, 2011a). Ocena dokonywana jest w układzie punktowym w poszczególnych punktach monitoringowych, w odniesieniu do jednolitych części wód podziemnych.

Poniżej przedstawiono przykłady monitoringu prowadzonego w układzie regionalnym:

- Województwo małopolskie: http://www.krakow.pios.gov.pl/publikacje/raporty/raport11/index.htm W 2011 r. badania wód podziemnych na terenie województwa małopolskiego prowadzone były w 73 punktach, tworzących sieci monitoringu ilościowego (53 punkty) i jakościowego (40 punktów, w tym 13 punktów monitoringu regionalnego). Ocenę stanu wód w układzie punktowym przeprowadzono zgodnie z wytycznymi RMŚ (2008).
- Województwo śląskie: http://www.katowice.pios.gov.pl/monitoring/raporty/2011/raport2011.pdf W 2011 r. badania wód podziemnych w województwie śląskim prowadzone były w oparciu o krajową sieć pomiarową modyfikowaną pod kątem dostosowania do wymagań ramowej dyrektywy wodnej (RDW, 2000) oraz sieć regionalną uzupełniającą badania pod kątem ochrony Głównych Zbiorników Wód Podziemnych wykorzystywanych do celów pitnych. Badaniami objęto 48 punktów w sieci krajowej i 62 punkty w sieci regionalnej. W podsystemie monitoringu wód podziemnych na terenie województwa prowadzono również monitoring badawczy w rejonie Tarnowskich Gór na zawartość trichloroetenu i tetrachloroetenu oraz Dąbrowy Górniczej pod kątem zanieczyszczeń przemysłowych. Wykonawcą badań w sieci krajowej był Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, w sieci regionalnej Laboratorium WIOŚ w Katowicach – Pracownia w Częstochowie. Ocena jakości wód podziemnych została wykonana dla punktów pomiarowych w sieci krajowej i regionalnej w oparciu o wytyczne zawarte w rozporządzeniach: Ministra Środowiska w sprawie kryterium i sposobu oceny stanu wód podziemnych (RMŚ, 2008) oraz Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (RMZ, 2007, 2010).

Monitoring lokalny prowadzony jest wokół ujęć wód podziemnych lub wokół obiektów uciążliwych (np. składowisk odpadów). Zakres, czas, sposób i warunki prowadzenia tego monitoringu reguluje Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów (RMŚ, 2002) (Dz.U. 2002 nr 220 poz. 1858) oraz zmieniające je Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 grudnia 2010 r. (Dz.U. 2010 nr 238 poz. 1588). Oddzielne przepisy regulują zagadnienia dotyczące monitoringu składowisk odpadów podziemnych: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 grudnia 2011 r. w sprawie podziemnych składowisk odpadów (RMŚ, 2011d) (Dz.U. 2011 nr 298 poz. 1771) oraz monitoringu obiektu unieszkodliwiania odpadów wydobywczych: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 kwietnia 2011 r. w spra-

wie prowadzenia monitoringu obiektu unieszkodliwiania odpadów wydobywczych[5] (RMŚ, 2011e) (Dz.U. 2011 nr 92 poz. 535).

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (RMZ, 2007) (Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417) i zmieniające je Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (RMZ, 2010) (Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466). określają m.in. minimalny zakres monitorowanych parametrów, częstotliwość pobierania próbek oraz charakterystyki metod badawczych (poprawność, precyzję i granicę wykrywalności) dla wód podziemnych przeznaczonych do spożycia przez ludzi.

4.2 Podstawowe metody analityczne zalecane w katalogu

W części szczegółowej katalogu na metryce każdego wskaźnika zaznaczono stosowane metody analityczne wg następującego schematu:

- WAG – metoda wagowa,
- V – metody objętościowe (miareczkowe),
- COL – metody kolorymetryczne,
- KOND – metody konduktometryczne,
- pH – metody pehametryczne,
- ISE – wykorzystanie elektrod jonoselektywnych,
- VIS – metody spektrofotometryczne w zakresie widzialnym,
- UV – jw. w zakresie ultrafioletu,
- IR – jw. w zakresie podczerwieni,
- AAS/ASA – metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (płomieniowa i bezpłomieniowa),
- ASF – metoda atomowej spektrometrii fluorescencyjnej,
- ICP-OES – metoda atomowej emisyjnej spektrometrii z indukcyjnie sprzężoną plazmą,
- ICP-MS – metoda spektrometrii mas z indukcyjnie sprzężoną plazmą,
- GC – metoda chromatografii gazowej,
- GC/MS – chromatografia gazowa – spektrometria masowa,
- LC – metoda chromatografii cieczowej,
- HPLC – metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej,
- IC – metoda chromatografii jonowej,
- CFA/FIA – analiza przepływowa/wstrzykowa,
- INNE – pozostałe metody.

Poniżej opisano krótko poszczególne metody wg kolejności podanej wyżej, poprzedzając opis użytym w tabelce symbolem.

Metody zalecane w katalogu opisano w wielkim skrócie, w ujęciu przeznaczonym dla hydrogeologów, a nie analityków. Celem jest bardzo ogólna ich charakterystyka, pozwalająca zorientować się, na czym analiza polega. Nie wchodzono w specjalistyczne problemy, istotne dla chemików analityków, aby nie rozbudowywać nadmiernie katalogu. Problemy specjalistyczne w miarę potrzeby należy rozwiązywać w oparciu o bogatą literaturę (Adams, 1991; Brass, 1990; Bulska, Pyrzyńska, 2007; Cook, Miles, 1980; Dojlido, 1980; Dojlido, Zerbe, 1997; EPA, 1991a; Fishman, Friedman (red.),

[5] Obiekt unieszkodliwiania odpadów – obiekt przeznaczony do składowania odpadów wydobywczych w formie stałej, ciekłej, w roztworze lub zawiesinie, w tym tamy, hałdy i stawy osadowe; za obiekty unieszkodliwiania odpadów wydobywczych nie uznaje się wyrobisk górniczych wypełnianych odpadami wydobywczymi w celach rekultywacyjnych i technologicznych (Ustawa o odpadach wydobywczych, Dz.U. 2008 nr 138 poz. 865).

1989; Fresenius i in. (red.), 1988; Jarosz, Malinowska, 1994; Knoch, 1991; Kucharski, 2008; Minczewski, Marczenko, 2011; Soniassy, 1992; Standard methods, 2012; Szczepaniak, 1997, 2010).

Metody podzielono całkowicie umownie na „klasyczne" oraz „instrumentalne". Dodatkowo zwrócono uwagę na możliwość użycia metod in situ w warunkach terenowych, bezpośrednio u źródła wody.

WAG – analiza grawimetryczna (wagowa)

Zasada. Analiza polega na wydzieleniu z roztworu wodnego i dokładnym zważeniu masy składnika chemicznego lub jego trudno rozpuszczalnego związku chemicznego o znanym wzorze i czystości.

Aktualnie w analityce stosuje się głównie metody instrumentalne, które już w latach 90. ubiegłego wieku wyparły większość czasochłonnych metod grawimetrycznych. Są jednak oznaczenia, które można wykonać tylko wagowo (np. sucha pozostałość, substancje rozpuszczone itp.).

Dokładność. Zastosowanie nowoczesnych wag elektronicznych i właściwej procedury kwalifikuje metody grawimetryczne do grupy metod najdokładniejszych, chociaż czasochłonnych. Błąd względny oznaczeń w niektórych przypadkach nie przekracza 0,1%. Ich wadą jest na ogół długi czas wykonywania analizy.

Jeśli wszystkie operacje analizy wagowej są prowadzone prawidłowo, to błąd oznaczenia zależy od dokładności ważenia.

Jednak np. przy oznaczaniu suchej pozostałości dokładność oznaczenia w większym stopniu zależy od składu i własności oznaczanych substancji (higroskopijność, lotność, itp.), niż od dokładności określenia ich wagi (Minczewski, Marczenko, 2011).

Możliwość stosowania w terenie. Metody stosowane praktycznie wyłącznie w laboratoriach stałych.

V – analiza objętościowa (miareczkowa)

Zasada. Analiza miareczkowa polega na reakcji odczynnika (titranta) o znanym stężeniu i dokładnie zmierzonej objętości (roztwór mianowany) z równoważną ilością oznaczanej substancji o nieznanym stężeniu w badanej próbce wody. Proces dodawania odczynnika (titranta) z biurety do naczynia z roztworem miareczkowanym nazywany jest miareczkowaniem.

Reakcja chemiczna wykorzystywana w miareczkowaniu powinna przebiegać natychmiastowo i bez reakcji ubocznych. Dodatkowo w punkcie końcowym reakcji musi następować nagła zmiana własności roztworu (ostra zmiana pH, stężenia jednego z jonów, potencjału elektrometrycznego, przewodności elektrycznej roztworu itp.). Ta nagła zmiana własności może być uwidoczniona przez dodatek wskaźnika sygnalizującego punkt końcowy przez zmianę koloru. Zmianę pH można rejestrować przez pomiar potencjału elektrody szklanej (miareczkowanie potencjometryczne).

Używane do miareczkowania roztwory o znanym stężeniu mogą być tak dobrane, aby ich dodawana objętość w mililitrach była w prostej proporcji do stężenia oznaczanego składnika (np. w mg/L). Proces miareczkowania jest często zautomatyzowany z podajnikiem próbek i rejestracją ilości roztworu użytego do miareczkowania oraz z obliczaniem stężeń oznaczanego składnika.

Dokładność. Analiza miareczkowa jest zazwyczaj metodą prostą i łatwą w wykonaniu, a jednocześnie może osiągać dokładność zbliżoną do metod wagowych. Bardzo ważna dla oceny dokładności jest znajomość chemizmu reakcji wykorzystywanych do miareczkowania oraz przestrzeganie warunków stosowania określonej metody.

Metodami miareczkowymi w zależności od stężenia titranta i wielkości stosowanej biurety można oznaczać różne zawartości oznaczanej substancji, zwykle w zakresie od 10^{-3}–10^{-1} g.

Metody te umożliwiają w sprzyjających warunkach oznaczanie z dużą dokładnością – błąd względny mieści się w zakresie 0,1–0,2%. Dokładność ta zależy od dokładności nastawienia miana tritranta. W przypadku metod miareczkowych można jednak łatwo popełnić błędy przy odczytywaniu poziomu cieczy w biurecie, czy przy samym pipetowaniu (Minczewski, Marczenko, 2011).

Możliwość stosowania w terenie. Analiza objętościowa jest bardzo często wykorzystywana w laboratoriach polowych (Dojlido, 1992; Dojlido, Zerbe, 1997). Dotyczy to szczególnie oznaczenia zasadowości i kwasowości, które powinny być wykonywane bezpośrednio u źródła wody (por. rozdz. 13.3 i 13.13).

COL – metody kolorymetryczne

Zasada. Metody kolorymetryczne i spektrofotometryczne (VIS, UV) opierają się na przeprowadzeniu oznaczanego składnika w substancję barwną. Intensywność barwy porównuje się wizualnie ze skalą wzorców w komparatorze lub mierzy się absorpcję światła o określonej długości fali, przechodzącego przez próbkę wody (Fishman, Friedman (red.), 1989). Miarą absorpcji światła jest ekstynkcja (E), nazywana także absorbancją (A):

$$A = E = \log\left(\frac{100}{T}\right) = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = a \cdot b \cdot c$$

gdzie:

T – transmitancja (przepuszczalność od 0 do 100%),
P_0 – natężenie promieniowania monochromatycznego padającego na jednorodny ośrodek absorbujący (próbkę) (praktycznie P_0 mierzy się przepuszczając światło przez próbkę zerową niezawierającą oznaczanego składnika),
P – natężenie promieniowania po przejściu przez badaną próbkę,
a – molowy współczynnik absorpcji [$\mathrm{dm^3/(mol\,cm)}$],
b – grubość warstwy cieczy (badanej próbki) [cm],
c – stężenie molowe oznaczanego składnika [$\mathrm{mol/dm^3}$].

Dokładność. Szereg czynników wpływa na dokładność wyników. Są to: temperatura, pH, obecność substancji interferujących. Interferencje mogą być fizyczne (barwa, mętność wody) lub chemiczne (reakcje innych substancji z odczynnikiem barwiącym). Najczęściej problemem jest mętność próbki powiększająca absorpcję światła.

Procedury analityczne mają bardzo zróżnicowaną dokładność, od mało dokładnych prostych testów barwnych do precyzyjnych oznaczeń na wyrafinowanych, skomputeryzowanych automatach.

Możliwość stosowania w terenie. Większość metod terenowych, wykonywanych u źródła wody, oparta jest na pomiarach spektrofotometrycznych (Dojlido, 1992; Hach, 2012). Procedury są często zautomatyzowane lub z gotowymi porcjami odczynników. Należy zwracać uwagę przede wszystkim na możliwość interferencji fizycznych (mętność, barwa).

Obecnie metody kolorymetryczne zostały w znacznej mierze wyparte przez analizę spektrofotometryczną (Szczepaniak, 2010). Są jednak dostępne miniaturowe podręczne zestawy kolorymetryczne z tabelami barw do wykorzystywania w warunkach terenowych (do oznaczeń pH, amoniaku, azotanów itp.[6]).

[6] http://www.labart.pl/katalog/61151/Zestawy_kolorymetryczne_VISOCOLOR_ALPHA.html

KOND – metody konduktometryczne

Zasada. Pomiar za pomocą mostka Wheatstona, w którym zmierzony opór jest tak dopasowany, aby był równy nieznanemu oporowi badanej próbki wody umieszczonej między dwoma elektrodami platynowymi (grafitowymi). Obecnie stosuje się najczęściej konduktometry na prąd zmienny oparte na zasadzie mostka Kohlrauscha, automatyczne z odczytem cyfrowym i z przeliczeniem oporności na przewodność wyrażoną w S/m lub w jednostkach mniejszych (μS/cm).

Konduktometrycznie mierzy się najczęściej przewodność elektrolityczną właściwą wód, która jest wskaźnikiem ilości substancji rozpuszczonych w wodzie (por. 13.8).

pH – metody pehametryczne

Zasada. Pomiary pehametryczne należą do grupy metod potencjometrycznych wykonywanych pehametrami. Mierzy się potencjał elektryczny pomiędzy zanurzonymi do badanej wody dwoma elektrodami, często połączonymi we wspólną elektrodę kombinowaną. Elektrodę taką tworzą: tzw. elektroda odniesienia o znanym potencjale (zależnym od temperatury) i elektroda szklana, której potencjał jest funkcją stężenia jonów wodorowych (pH). Pehametr może być używany także jako wskaźnik końca miareczkowania potencjometrycznego (np. przy oznaczaniu zasadowości).

Dokładność. Ważnym elementem pomiaru jest fakt, że pehametr nie mierzy wartości bezwzględnych potencjału (np. w mV), ale musi być kalibrowany za pomocą roztworów buforowych o znanym pH. O dokładności decyduje zatem nie tylko precyzja sprzętu, ale i roztwory buforowe. Szerszą dyskusję na temat dokładności metody podano w rozdziale 13.5.

Pomiary potencjometryczne pH są najdokładniejsze spośród metod stosowanych do tego celu. pH-metry wysokiej klasy pozwalają na pomiar pH z dokładnością do 0,001 jednostki (Szczepaniak, 2010).

Możliwość stosowania w terenie. Pomiary pH wód naturalnych obligatoryjnie wykonuje się w terenie za pomocą pehametrów polowych (por. rozdz. 13.5).

ISE – metoda elektrod jonoselektywnych

Zasada. Metoda ISE należy do grupy metod potencjometrycznych. Potencjał elektrod jonoselektywnych względem elektrody odniesienia o znanym potencjale (zależnym od temperatury) jest funkcją stężenia określonych jonów obecnych w roztworze. Potencjał ten jest w obszarze pomiarowym liniowo zależny od logarytmu aktywności określonego jonu (jonów) w roztworze. Generalnie wyróżnia się tutaj elektrody jonoselektywne z membranami stałymi, ciekłymi i podwójnymi – czułymi na gazy i elektrody enzymatyczne.

W pierwszym typie najczęściej membranę stanowi kryształ (np. LaF_3 w elektrodzie fluorkowej) w obudowie epoksydowej. Membrana od wewnątrz kontaktuje się z roztworem oznaczanego składnika o znanym stężeniu. W roztworze badanej wody membrana uzyskuje określony potencjał równowagi, proporcjonalny do stężenia oznaczanych jonów.

W elektrodzie drugiego typu rolę membrany spełnia roztwór (ciekły wymieniacz jonowy) oddzielony przez nieaktywną porowatą przegrodę (przykładem jest elektroda wapniowa).

Trzeci typ elektrod pozwala oznaczać gazy rozpuszczone w wodzie oraz te jony, które można przeprowadzić w fazę gazową (np. jon amonowy). W elektrodzie czułej na jony amonowe użyto przepuszczalnej dla gazu membrany hydrofobowej. Rozpuszczone w wodzie jony amonowe przenikają przez membranę do wewnętrznego roztworu

proporcjonalnie do stężenia i reagują z roztworem wewnętrznym, zmieniając jego pH (mierzone przez wewnętrzną elektrodę pomiarową) proporcjonalnie do stężenia jonów amonowych.

Aktualnie istnieje kilkadziesiąt różnych rodzajów elektrod jonoselektywnych.

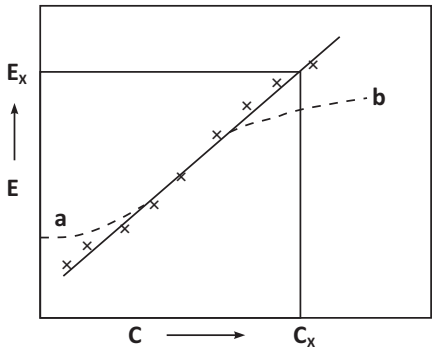
Dokładność. Dokładność jest zadowalająca w zakresie bez interferencji. Wiele substancji i jonów może interferować zmieniając potencjał lub aktywność oznaczanego jonu w roztworze. Przed zastosowaniem elektrody trzeba się szczegółowo zapoznać z zakresem interferencji i możliwością ich usunięcia, podawanymi zazwyczaj solidnie przez producentów elektrod.

Możliwość stosowania w terenie. Do pomiarów terenowych można przystosować pehametr ze skalą w mV. Można także stosować produkowane w wielu wersjach jonometry pozwalające na skalowanie i odczyt bezpośrednio w jednostkach stężenia oznaczanego jonu.

Pomiary w warunkach terenowych mimo pozornej prostoty wymagają dużej wprawy. Traktowane są najczęściej jako pomiary wskaźnikowe przy wstępnym rozpoznaniu hydrogeochemicznym.

VIS – metody spektrofotometryczne w świetle widzialnym (400–800 nm)

Zasada. Metody spektrofotometryczne VIS polegają na przeprowadzeniu oznaczanego składnika w substancję barwną. Pomiar stężenia oparty jest na absorpcji światła o określonej długości fali przechodzącego przez zabarwioną próbkę wody. Wielkość absorpcji jest proporcjonalna do stężenia oznaczanej substancji barwnej, zgodnie z prawem Lamberta-Beera, mówiącym, że absorbancja światła (A) czyli ekstynkcja (E) jest proporcjonalna do stężenia molarnego i długości drogi światła w badanym roztworze (rys. 4.2) – zgodnie ze wzorem podanym wyżej przy metodach kolorymetrycznych.



Rysunek 4.2. Krzywe kalibracyjne przy oznaczaniu substancji metodami spektrofotometrycznymi wg (Fresenius i in. (red.), 1988).

Objaśnienia: E – ekstynkcja; c – stężenie substancji; a, b – możliwe odchylenia od prawa Lamberta-Beera.

Spektrofotometr wyposażony jest w monochromator umożliwiający ustawienie potrzebnej długości fali. Istnieje znaczna ilość metod spektrofotometrycznych pozwalających na szeroki zakres oznaczeń, zarówno substancji nieorganicznych, jak i organicznych.

Dokładność. Jest funkcją szeregu czynników wymienionych przy metodach kolorymetrycznych, jak temperatura, pH, obecność substancji interferujących. Interferencje mogą być fizyczne (barwa, mętność wody) lub chemiczne (np. reakcje innych substancji z odczynnikiem barwiącym). Przy niskich i bardzo wysokich stężeniach mogą

występować odchylenia od prawa Lamberta-Beera. Nowoczesne przyrządy są w stanie eliminować część interferencji (promień odniesienia, technika mikroprocesorowa). Dużo zależy także od procedury przygotowania i obróbki próbek wody.

Dokładność skali absorbancji wpływa na dokładność i precyzję oznaczeń. Różne przyrządy pozwalają na odczyt absorbancji z różną dokładnością – od ±0,5 do ±0,0008 (Szczepaniak, 2010). Dokładność oznaczeń maleje wraz ze zmniejszaniem się stężenia oznaczanej substancji. Przy oznaczaniu ilości śladowych 10^{-3}–10^{-4}% popełnia się błędy dokładności ok. 10%, zaś przy oznaczaniu śladów (10^{-6}–10^{-7}%) błędy te wzrastają do ok. 30% (Minczewski, Marczenko, 2011).

Spektrofotometria UV-VIS charakteryzuje się dużą precyzją oznaczeń, można uzyskać wyniki, których błąd nie przekracza ±0,2% (Szczepaniak, 2010). W optymalnych warunkach precyzja metod spektrofotometrycznych zależy od stężenia oznaczanych substancji i wynosi 0,5–2% (Minczewski, Marczenko, 2011).

Możliwość stosowania w terenie. Nowoczesne spektrofotometry bateryjne umożliwiają oznaczanie w terenie do kilkudziesięciu substancji występujących w wodach naturalnych. Procedury analityczne są dostosowane do trudnych warunków terenowych. Dokładność jest w dużej mierze zależna od klasy spektrofotometru. Przyrządy w zależności od klasy różnią się jednak w sposób zasadniczy ceną (Szczepaniak, 2010).

Do metod spektrofotometrycznych zaliczane są również turbidymetria i nefelometria[7]. Pomiar nefelometryczny to pomiar światła rozproszonego, zaś pomiar turbidymetryczny to pomiar światła przepuszczonego przez próbkę.

Turbidymetria służy do pomiaru mętności zawiesin. Istota metody jest analogiczna, jak w przypadku innych metod spektrofotometrycznych i opiera się na pomiarze relacji pomiędzy ilością światła emitowanego przez źródło, a ilością światła docierającą do detektora spektrofotometru, po przejściu przez komórkę (kuwetę) z badaną próbką. Relacja ta zależy głównie od stężenia cząstek zawiesiny, na których zachodzi dyspersja światła. Turbidymetria należy do metod analitycznych o stosunkowo niewielkiej precyzji (Minczewski, Marczenko, 2011).

Nefelometria polega na oznaczaniu ilościowym zawiesiny koloidalnej w badanej próbce przez pomiar natężenia światła przepuszczanego przez tę próbkę; detektor jest umieszczony pod pewnym kątem (najczęściej 45° lub 90°) względem kierunku biegu wiązki świetlnej wychodzącej ze źródła światła (Kucharski, 2008; Jarosz, Malinowska, 1994).

Do pomiaru dużych zmętnień (dość obfitych zawiesin) z powodzeniem mogą być stosowane obie metody – obie są w tym wypadku równorzędne. Do pomiaru małych stężeń lepiej nadaje się metoda nefelometryczna – jest ona czulsza.

UV – metody spektofotometryczne w zakresie ultrafioletu (200–400 NM)

Zasada. Absorpcja światła ultrafioletowego przepuszczanego przez badany roztwór jest zależna od struktury i stężenia substancji zdolnych do pochłaniania światła o określonej długości fali oraz od długości drogi promienia świetlnego w roztworze. Obowiązują te same zasady, jak opisane dla spektrofometru VIS.

Zdolność pochłaniania światła ultrafioletowego UV wykazują substancje organiczne, co jest wykorzystywane do oznaczania ich przybliżonej zawartości przez pomiar współczynnika absorpcji UV (por. rozdz. 15.10 oraz rys. 15.10.1).

Dokładność. Jak opisana dla metod VIS.

[7] http://www.kchaie.uni.opole.pl/biblioteka/docs/Cwiczenie_-9_nefelometria.pdf, http://www.katedrachf.umcs.lublin.pl/cwiczenia/cw-v.pdf

Możliwość stosowania w terenie. Spektrofotometry polowe bardzo rzadko są wyposażone w zakres UV.

IR – metody spektrofotometryczne w zakresie podczerwieni (800–50 000 NM)

Zasada. Absorpcja promieniowania podczerwonego o określonej długości fali jest proporcjonalna do zawartości szeregu substancji organicznych. W związku z tym wykorzystywana jest między innymi do oznaczania ogólnego węgla organicznego w wodach (PN-EN 1484, 1999).

W latach 90. XX w. rozwinęły się metody spektrofotometrii w podczerwieni, wykorzystujące transformację Fouriera (FT) do interpretacji komputerowej. Ta odmiana metody IR (FTIR) przyniosła znaczne zwiększenie czułości oznaczeń.

Oznaczanie metodą IR lub FTIR ropopochodnych opiera się na wykorzystywaniu absorpcji przez grupy CH_2, co pozwala ocenić ogólną zawartość niepolarnych węglowodorów alifatycznych. Możliwe jest także oznaczenie absorpcji dla pasm absorpcyjnych grup CH_2, CH_3 oraz aromatycznych CH (benzen) i obliczenie zawartości typowych paliw (benzyna, olej opałowy itp.) z użyciem wzorów empirycznych (Fresenius i in. (red.), 1988).

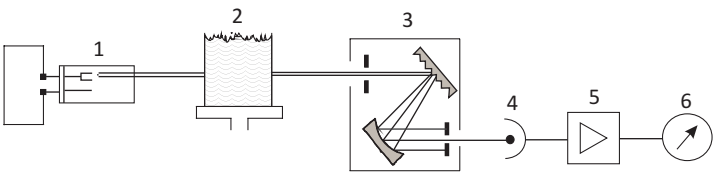
Dokładność. Zależy od zastosowanej metodyki (IR, FTIR), czystości odczynników, sposobu poboru i obróbki próbek (ekstrakcja, oczyszczanie). W przypadku ropopochodnych granica oznaczalności zazwyczaj nie schodzi poniżej progu zapachowego (10 μg/L).

Możliwość stosowania w terenie. Oznaczenia wykonywane są przede wszystkim w laboratoriach stałych, chociaż istnieją urządzenia przenośne

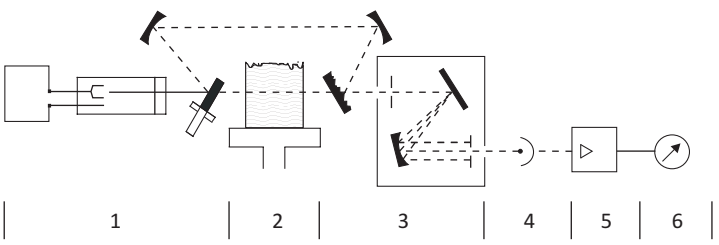
AAS/ASA – absorpcyjna spektrometria atomowa (płomieniowa i bezpłomieniowa)

Zasada. W metodzie płomieniowej próbka roztworu zostaje rozpylona w płomieniu o wysokiej temperaturze. Przez płomień przepuszczane jest światło odpowiadające linii spektralnej oznaczanego pierwiastka, emitowane zazwyczaj przez lampę z katodą wnękową (rys. 4.3).

a)



b)



Rysunek 4.3. Zasada działania spektrometru absorpcji atomowej (AAS): a) jednowiązkowego; b) dwuwiązkowego wg (Szczepaniak, 2010).

Objaśnienia: 1 – źródło promieniowania (wzbudzenia); 2 – płomień (atomizer); 3 – monochromator; 4 – detektor; 5 – wzmacniacz; 6 – komputer.

Atomy oznaczanego pierwiastka absorbują to promieniowanie proporcjonalnie do stężenia w rozpylonej próbce (c [mol/dm^3]) i długości drogi promienia świetlnego przez płomień (b [cm]), zgodnie z prawem Beera (Fishman, Friedman (red.), 1989; Szczepaniak, 2010):

$$A = abc$$

gdzie a to molowy współczynnik absorpcji [dm^3/(mol cm)], przy czym absorpcja A określana jest ze wzoru:

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

gdzie: P_0 to natężenie promieniowania mierzonego podczas nieobecności oznaczanego pierwiastka, a P – natężenie promieniowania przechodzącego przez rozpyloną badaną próbkę.

ASA stało się w ostatnim czasie podstawową metodą oznaczania metali w wodach. Atomizacja za pomocą płomienia może być zastąpiona „atomizerem" bezpłomieniowym, np. elektrotermicznym w kuwecie grafitowej. Niewielka ilość roztworu umieszczona w kuwecie grafitowej jest w sposób programowany ogrzewana w 4 etapach:

- odparowanie rozpuszczalnika (≅120°C),
- rozkład substancji organicznych (kilkaset stopni),
- atomizacja i oznaczanie metali w wysokiej temperaturze (800–2500°C),
- oczyszczanie kuwety w bardzo wysokiej temperaturze (3000°C).

Niektóre składniki, takie jak arsen, antymon, cyna, przeprowadza się w gazowe wodorki metali i oznacza w kuwecie kwarcowej. Rtęć dobrze oznacza się w niskiej temperaturze (technika „zimnych par") po przeprowadzeniu w formę elementarną i odpędzeniu gazem obojętnym do kuwety kwarcowej.

Dokładność. Interferencje spektralne są w metodzie ASA w większości wyeliminowane, gdyż używa się źródeł światła specyficznego dla określanego składnika. Istotne są „interferencje chemiczne", spektralne (Fresenius i in. (red.), 1988), występujące, kiedy oznaczany pierwiastek jest obecny w płomieniu, zarówno w formie elementarnej, jak i molekularnej (zbyt niska temperatura). Mogą się tworzyć składniki nie absorbujące promieniowania. Interferencje eliminuje się przez dodatek substancji ułatwiających jonizację. Istotny jest także efekt matrycy, wywołany np. zmienną lepkością roztworów o różnym składzie, co zmienia intensywność rozpylania.

Metoda bezpłomieniowa jest droższa, ale posiada granicę oznaczalności pozwalającą wykryć pierwiastki w stężeniach 10 do kilkaset razy niższych od metody płomieniowej.

W metodzie bezpłomieniowej dla uniknięcia istotnych zakłóceń wywołanych obecnością innych cząstek na drodze promienia pomiarowego, stosuje się automatyczną korekcję tła za pomocą lampy deuterowej lub z wykorzystaniem tzw. efektu Zeemana (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Jest to metoda o dużej czułości, co kwalifikuje ją do analizy śladów, zwłaszcza z zastosowaniem atomizacji elektrotermicznej. Przy zmniejszonych wymaganiach dotyczących precyzji oznaczeń może być również stosowana do oznaczania składników głównych (Kucharski, 2008).

Możliwość stosowania w terenie. Metoda ASA (AAS) stosowana jest w laboratoriach stałych.

AFS/FSA – fluorescencyjna spektrometria absorpcyjna

Zasada. W metodzie tej, odpowiednio wzbudzony gaz atomowy wytworzony w atomizerze płomieniowym lub elektrotermicznym (analogicznie jak w AAS) emituje promieniowanie fluorescencyjne. Najczęściej wykorzystuje się tu fluorescencję rezonansową, która daje promieniowanie w zakresie nadfioletu (UV) i światła widzialnego (VIS).

Metoda ta stanowi cenne uzupełnienie dla metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Dla wielu pierwiastków (np. Ag, Bi, Cd, Cu, Ga, Hg, Tl, Zn) metodą fluorescencyjną można uzyskać granice oznaczalności niższe o rząd wielkości (Cygański, 1997).

Możliwość stosowania w terenie. Metoda AFS stosowana jest w laboratoriach stałych.

ICP-OES – metoda atomowej emisyjnej spektrometrii z indukcyjnie sprzężoną plazmą

Zasada. Metoda wykorzystuje emisję przez szereg pierwiastków (wzbudzonych w wysokiej temperaturze) charakterystycznych dla danego pierwiastka linii spektralnych, odpowiadających przejściu z wyższych poziomów energetycznych na niższe. Nowością w stosunku do dawniej stosowanych metod spektrometrycznych jest wykorzystanie bardzo efektywnego, stabilnego i względnie pozbawionego interferencji źródła wzbudzenia o wysokiej temperaturze. Źródłem jest indukcyjnie wzbudzana plazma argonowa o temperaturze ok. 10 000 °K.

Spektrometr emisyjny o wzbudzeniu plazmowym ICP-OES składa się z:

- sterowanego komputerowo spektrometru ICP-OES z korekcją tła,
- generatora wysokiej częstotliwości wzbudzającego indukcyjnie plazmę,
- układu zasilania argonem o wysokiej czystości.

Próbka wody rozpylana jest w strumieniu argonu zasilającym palnik plazmowy. Pomiary opracowywane są komputerowo.

Dokładność. Przykład zastosowania ICP w analizie wód, granice oznaczalności oraz interferencje podano w rozdz. 14.19. Metoda pozwala na równoczesne oznaczenie kilkudziesięciu pierwiastków z jednej stosunkowo niedużej próbki (nawet ok. 10 mL).

Charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością. Dla większości pierwiastków posiada niskie granice oznaczalności – na poziomie 0,1–10 ppb (Kucharski, 2008).

Rozwiązania sprzętowe są ciągle doskonalone. Jednocześnie ze wzrostem czułości aparatury rośnie jednak jej cena. W ostatnim okresie granicę oznaczalności obniżono w stosunku do ICP-OES o kilka rzędów wielkości w konstrukcji łączącej ICP ze spektrometrem masowym (ICP-MS) – patrz rozdz. 14.20. W „klasycznej" metodzie ICP można zwiększyć czułość w stosunku do metali występujących w śladowych ilościach, podobnie jak w metodzie ASA. Stosuje się różne metody zagęszczania i ekstrakcji, w tym również w formie zautomatyzowanej „on line" — FIAS (*Flow Injection Analysis System*).

Możliwość stosowania w terenie. Metoda ICP stosowana jest w laboratoriach stałych.

ICP-MS – metoda spektrometrii masowej z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej

Metoda spektrometrii masowej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie jest jedną z najnowszych technik stosowanych w analizie śladowej, umożliwiającą oznaczanie śladów, ultraśladów oraz równocześnie analizę wielopierwiastkową (Cygański, 1997).

Zasada. MS służy do identyfikacji zjonizowanych cząsteczek rozdzielanych w polu magnetycznym na podstawie stosunku ich masy do ładunku. Dyferencjacja w polu

magnetycznym następuje po wprowadzeniu cząstek w ruch po okręgu w promieniu r. Badanie prowadzi się w fazie gazowej. Próbka poddawana analizie w formie roztworu zasysana jest przez układ nebulizera; utworzony aerozol przenoszony jest przez gaz nośny (argon), a następnie w gorącej plazmie ulega jonizacji. Jony kierowane są do kwadrupolowego analizatora, gdzie następuje ich rozdział według ładunku i masy. Detektorem jest powielacz elektronowy. Sygnał z detektora (analogowy) po skierowaniu na przetworniki analogowo-cyfrowe zamieniany jest na sygnał cyfrowy, a następnie skierowany do komputera. System komputerowy współpracujący z aparatem opracowuje otrzymane dane w taki sposób, by w efekcie końcowym uzyskać pożądane informacje. Metoda ta może być stosowana do wykrywania zarówno metali, jak i niemetali w postaci jonów dodatnich i ujemnych. Pewną innowacją jest możliwość wykrywania jonów halogenkowych, takich jak: IO_4^-, IO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^- (Cygański, 1997).

Masowy spektrometr jest bardzo czuły i posiada liniowy zasięg stężeń do piątego rzędu wielkości. Zakres roboczy zależy od badanej matrycy i czynników przeszkadzających. Jest doskonałym narzędziem do analizy śladowych zawartości pierwiastków. Cechuje się niską granicą wykrywalności, a także dobrą selektywnością, dokładnością i precyzją (Szczepaniak, 2010). W wodzie przeznaczonej do spożycia i wodzie stosunkowo niezanieczyszczonej, dolna granica stosowalności dla większości pierwiastków znajduje się między 0,1 mg/L i 1,0 mg/L (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Główne zalety metody ICP-MS to:

- uzyskiwanie bardzo prostych w interpretacji widm;
- duża czułość (zawdzięczana przede wszystkim wysokiej temperaturze plazmy);
- szybkość wykonania analizy.

Spektrometry masowe są używane jako precyzyjne detektory w sprzężeniu z innymi metodami, np. w chromatografii gazowej GC/MS. Identyfikacja substancji odbywa się dzięki obróbce komputerowej zapamiętanych widm oznaczanych związków.

Możliwość stosowania w terenie. Metoda stosowana jest w laboratoriach stałych.

GC – metoda chromatografii gazowej

Zasada. Chromatografia jest rozumiana jako proces rozdzielenia substancji znajdującej się w mieszaninie niesionej przez fazę ruchomą (ciecz lub gaz) dzięki wymianie między fazą ruchomą, a fazą stacjonarną, wypełniającą kolumnę chromatograficzną (ciecz lub ciało stałe). W chromatografii gazowej fazą ruchomą jest gaz. Próbka jest wprowadzana do kolumn chromatograficznych dwu typów: kapilarnej, w której długa kapilara jest wewnątrz pokryta określoną substancją chemiczną (faza stacjonarna) lub kolumny wypełnionej nieaktywnym materiałem stałym o dużej powierzchni rozwiniętej, nasyconym określoną substancją chemiczną (faza stacjonarna). Kolumna chromatograficzna jest utrzymywana w określonej temperaturze. Wymiana między fazą ruchomą i stacjonarną powoduje, że czas przejścia (retencji) w kolumnie różnych substancji jest zróżnicowany, co pozwala odróżnić poszczególne substancje, a przez intensywność piku ocenić ilość określonej substancji po wycechowaniu detektora na podstawie wzorców. Detektor, za pomocą którego identyfikuje się analizowane substancje, umieszczony jest na wyjściu z kolumny. Podstawą identyfikacji jest czas retencji w kolumnie. W większości analiz przyjmuje się zasadę, że wynik jest ważny po potwierdzeniu się rezultatów na dwu kolumnach zawierających fazę stacjonarną o różnej polarności.

Stosuje się szeroki zestaw detektorów:

- ECD — detektor wychwytu elektronów (stosowany szczególnie do organicznych związków zawierających chlor),

- TCD — detektor konduktometryczny, katarometr,
- FID — detektor płomieniowo-jonizacyjny (stosowany np. do pestycydów fosforoorganicznych),
- FPD — detektor płomieniowo-fotometryczny (stosowany do wykrywania związków zawierających fosfor i siarkę),
- NPD — detektor azotowo-fosforowy (stosowany np. do pestycydów zawierających azot),
- MS — spektrometr masowy użyty jako detektor (stosowany w trybie SCAN — wizualizacja widmowa lub SIM — monitoring wybranych pojedynczych jonów) znacznie podnosi dokładność i czułość analiz.

Odmianą chromatografii gazowej stosowanej do oznaczania lotnych substancji organicznych (VOC) jest tzw. technika „head-space”[8], czyli analiza fazy gazowej nad roztworem (Soniassy, 1992; Brass, 1990). W metodzie tej, znacznie zwiększającej czułość oznaczenia, wykorzystuje się wzbogacanie w substancje lotne (VOC) fazy gazowej wytworzonej w zamkniętym naczyniu nad próbką wody. Próbkę pobiera się do specjalnych naczyń o niedużej objętości, a gaz z nad próbki kieruje się bezpośrednio do chromatografu. Przykładowy chromatogram (VOC) podano przy oznaczaniu tetrachloroetenu (rys. 15.16.2).

Dokładność. Chromatografia gazowa jest aktualnie podstawową techniką analityczną przy oznaczaniu zanieczyszczeń organicznych w wodach. Obserwuje się ciągły postęp w dokładności analiz, umożliwiający schodzenie przy oznaczeniach mikrozanieczyszczeń organicznych do rzędu ng/L.

Możliwości stosowania w terenie. Istnieją chromatografy instalowane w laboratoriach mobilnych. Podstawową jest jednak analiza w laboratoriach stałych.

GC/MS – chromatografia gazowa-spektrometria masowa

Zasada. GC/MS jest techniką, w której do identyfikacji substancji rozdzielonych techniką chromatografii gazowej (por. wyżej) użyto jako detektora spektrometru masowego. Pozwala to w typowych warunkach zidentyfikować i oznaczyć np. lotne substancje organiczne z dostatecznie wysoką precyzją w stężeniach rzędu 5 μg/L, a nawet – w nowszych technikach – rzędu 0.01–1 μg/L (Vitale i in., 1991).

Zasadę metody podano wyżej w rozdziałach dotyczących MS i GC.

LC – metoda chromatografii cieczowej

Zasada. Zasady chromatografii cieczowej są podobne jak gazowej (por. wyżej GC) z tym, że fazą ruchomą jest ciecz, a nie gaz.

Detektory w LC mogą ocenić stężenie substancji rozdzielonych na kolumnie chromatograficznej przez pomiar takich własności cieczy jak przewodnictwo cieplne czy współczynnik refrakcji. Są to detektory uniwersalne, ale o dość niskiej czułości. Detektory o wyższej czułości stosowane do części analizowanych substancji, oparte są na pomiarze fluorescencji tych substancji lub absorpcji UV.

Odmianą techniki chromatografii cieczowej stosowanej do analizy nielotnych substancji organicznych jest HPLC — wysokosprawna chromatografia cieczowa.

HPLC – wysokosprawna chromatografia cieczowa

Technika HPLC daje wysoką rozdzielczość dzięki upakowaniu kolumny chromatograficznej i użyciu bardzo drobnoziarnistej fazy stacjonarnej. Wymaga to wysokociśnie-

[8] http://www.labhut.com/education-centre/headspace-gas-chromatography/what-is-headspace-gas-chromatography.html

niowych pomp o ciśnieniu rzędu 5 MPa w celu przetłoczenia np. roztworu wodnego przez kolumnę.

Możliwa jest też technika zaprogramowanej wstępnie obróbki i rozdziału substancji na bardzo krótkich kolumnach (2–5 mm), wypełnionych sorbentem o wysokiej jakości (Soniassy, 1992). Tą metodą można uzyskać wzbogacenie (wzrost stężenia) substancji śladowych do 10 000 razy. Rozwój techniki HPLC przynosi wciąż nowe rozwiązania, które trzeba śledzić i wykorzystywać zwłaszcza w stosunku do analizy mikrozanieczyszczeń organicznych.

IC – metoda chromatografii jonowej

Zasada. Metodę chromatografii jonowej opisano szczegółowo w rozdziale 14.11. Jest to metoda oparta na rozdziale substancji na kolumnach jonowymiennych. W wersji opisanej w rozdziale 14.11 pozwala na równoczesne oznaczanie w jednej próbce wody o małej objętości (0,2 ml) większości podstawowych anionów oznaczanych w analizie wody (NO_3^-, NO_2^-, Cl^-, Br^-, F^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2}).

Metodę stosuje się w laboratoriach stałych.

CFA/FIA – analiza przepływowa/wstrzykowa

Zasada. Klasyczny sposób analizy np. spektrofotometrycznej sprowadza się do ciągu czynności, które należy wykonać w celu uzyskania wyniku pomiaru, czynności, na które należy poświęcić dużo czasu, dużą ilość odczynników itd. W technikach FIA małą objętość próbki wstrzykuje się do poruszającego się strumienia cieczy. W strumieniu cieczy próbka tworzy odpowiednią sferę, która jest transportowana do celki przepływowej detektora (Szczepaniak, 1997).

Najprostszy analizator przepływowo-wstrzykowy składa się z następujących elementów:

- pompy,
- zaworu wstrzykowego,
- spirali reakcyjnej,
- detektora,
- rejestratora.

Zadaniem pompy jest wymuszanie przepływu strumienia nośnego cieczy, najczęściej stosuje się pompy perystaltyczne. Zawór wstrzykowy służy do wprowadzenia określonej objętości próbki (najczęściej od 0,01 do 0,7 cm^3) do strumienia nośnego cieczy. Z kolei spiralę reakcyjną stanowi rurka teflonowa o średnicy od 0,5 do 0,8 mm i długości uzależnionej od typu reakcji i użytego detektora, np. dla detektorów typu spektrofotometrów UV-VIS długość tej spirali wynosi od 0,1 do 3,0 m. Detektor reaguje sygnałem elektrycznym na obecność analitu w przepływowej komórce detekcyjnej. W technice FIA stosuje się różne detektory, np. spektrofotometryczny UV-VIS, fluorymetryczny, ICP-OES, elektrochemiczne.

Dokładność. Zalety tej techniki to: Prostota urządzeń, krótki czas trwania analizy (40–200 wstrzyknięć na godzinę), minimalne ilości odczynników, dobra precyzja i dokładność oznaczeń, łatwość automatyzacji procesu oraz możliwość analiz ciągłych w układach przepływowych.

Możliwość stosowania w terenie. Metoda stosowana wyłącznie w laboratoriach stałych.

INNE – pozostałe metody

W katalogu podano metody zalecane jako metody odniesienia (RMŚ, 2011a), bądź najczęściej stosowane, co nie zamyka możliwości wykorzystywania innych metod

opisanych w podręcznikach analitycznych, jednak przed ich zastosowaniem należy sprawdzić i potwierdzić w danym laboratorium przydatność tej metody do określonego celu (a więc dokonać jej walidacji). Laboratoria posiadające wdrożony system jakości zgodny z normą (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005) wykonują takie sprawdzanie każdorazowo przed przyjęciem zlecenia. Dodatkowo należy taką metodę poddać weryfikacji poprzez udział w badaniach biegłości lub porównaniach międzylaboratoryjnych.

Ciągły rozwój metod analitycznych można śledzić przeglądając czasopisma z tej dziedziny, „Analytical Chemistry" (http://pubs.acs.org/journal/ancham) lub „Analytical methods" (http://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/ay), lub "Trends in analytical chemistry" (http://www.sciencedirect.com/science/journal/01659936). W czasopiśmie „Analytical Chemistry" w cyklach dwuletnich do 1996 r. były publikowane przeglądy stosowanych w zakresie analiz wody metod, np. (MacCarthy i in., 1991) ze stosowną literaturą.

Część II

Metodyka opróbowania

Metodyka opróbowania jest najważniejszym elementem monitoringu jakości wód podziemnych decydującym o jakości uzyskanych rezultatów. Część II zawiera podstawowe wiadomości z tego zakresu

5 Ogólne zasady poboru reprezentatywnych próbek wód podziemnych

Opróbowanie wód podziemnych jest dużo trudniejsze, niż takich elementów środowiska, jak powietrze czy wody powierzchniowe. Wielka zmienność przestrzenna (zmienne pole hydrogeochemiczne) przy braku tak prostej hierarchiczności przepływu, jaka występuje np. w zlewniach wód powierzchniowych, stwarza szczególnie duże kłopoty.

Tabela 5.1. Najczęstsze przyczyny błędów w procesie opróbowania wód podziemnych wg (EPA, 1991a).

Czynności	Przyczyny błędów
Selekcja i/lub wykonanie punktu monitoringowego	Błędy związane z selekcją, lokalizacją i/lub konstrukcją punktów obserwacyjnych (głębokość i długość strefy monitorowania). Źle dobrane materiały obudowy i wyposażenia punktu monitoringowego
Pomiary terenowe parametrów hydrogeologicznych	Nieprawidłowe funkcjonowanie instrumentów pomiarowych. Błędy wykonującego pomiar
Pobór próbek wody z warstwy wodonośnej	Wybór niewłaściwego sprzętu do opróbowania. Błędy osoby pobierającej próbki
Transfer próbek wody do pojemników	Niewłaściwa instrumentacja i/lub metodyka transferu próbek wody do pojemników (odgazowanie wody, natlenienie, itp.). Wpływ warunków terenowych (temperatura, nasłonecznienie, kurz, spaliny). Błędy związane z oznakowaniem pojemników
Terenowe oznaczenia analityczne	Nieprawidłowe funkcjonowanie instrumentów pomiarowych. Błędy wykonującego pomiar. Wpływ warunków terenowych (temperatura, nasłonecznienie, kurz, spaliny)
Przygotowanie próbek kontrolnych: zerowych i znaczonych	Błędy przygotowującego próbki. Interferencje innych składników
Konserwacja próbek i ich przechowywanie	Niewłaściwy dobór odczynników do konserwacji próbek. Niewłaściwa czystość odczynników. Błędy wykonującego konserwację próbek. Pomyłki w oznakowaniu
Transport do laboratorium	Zbyt późne dostarczenie próbek do laboratorium. Niewłaściwe warunki transportu (zmiany składu chemicznego próbek wody)

Powolność ruchu wód podziemnych mierzona w latach i dziesiątkach lat powoduje, że odpowiedź systemu na zanieczyszczenia przenikające z powierzchni terenu jest znacznie opóźniona.

Zróżnicowane własności migrujących substancji, np. migrujące w fazie ciekłej jako „ciężkie” (DNAPL) i „lekkie” (LNAPL) zanieczyszczenia organiczne (por. rys. 3.15) wymagają odpowiednich sposobów śledzenia ich migracji.

Ingerencja w naturalne środowisko wód podziemnych w celu poboru próbki wody (wiercenie, pompowanie itp.) oraz nieodpowiednie usytuowanie strefy opróbowanej, to następna grupa problemów związanych z reprezentatywnością próbki wody podziemnej (tab. 5.1).

Szczególną specyfiką odznacza się opróbowanie wód podziemnych w strefie aeracji, zwłaszcza w odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych (por. np. Dorrance i in. (1991)).

Problemy naszkicowane tutaj krótko, rozwinięte są szerzej w wielu publikacjach, jak np. (Barcelona i in., 1985; Barcelona, Helfrich, 1986; Domenico, Schwartz, 1998; EPA, 1991a; Garret, 1988; Kleczkowski (red.), 1984; Macioszczyk, 1987; Matthess, 1990; Nielsen (red.), 2005).

Zalecenia, pozwalające uniknąć dużej części błędów powstających w czasie opróbowania, zawarte są, poza wymienionymi na początku rozdziału publikacjami, także w normach dotyczących tego zagadnienia (por. następne rozdziały).

Oprócz norm i podręczników ważne jest odpowiednie przeszkolenie personelu wykonującego opróbowanie oraz zdrowy rozsądek przy rozwiązywaniu pojawiających się w trakcie pracy problemów.

6 Zasady tworzenia sieci monitoringu wód podziemnych

Jak podano wyżej, powolność ruchu wód podziemnych (za wyjątkiem przepływu w systemach krasowych) mierzona w latach i dziesiątkach lat powoduje, że odpowiedź systemu na zanieczyszczenia przenikające z powierzchni terenu jest znacznie opóźniona (Duda i in., 2011; Kania i in., 2006; Kania, Witczak, 2007). Prowadzi to często do sytuacji, gdy określone zanieczyszczenie nie pojawia się w otworze monitoringowym mimo bliskości samego ogniska zanieczyszczeń. Z jednej strony mamy do czynienia ze zjawiskiem opóźnienia migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych, wynikającym z powolności przepływu, z drugiej strony w tym czasie mogą wystąpić procesy rozcieńczania i samooczyszczania prowadzące do częściowej lub całkowitej eliminacji zanieczyszczeń (Kania, Witczak, 2007). Przy powyższej interpretacji należy wykluczyć ewentualne błędy opróbowania i analityki.

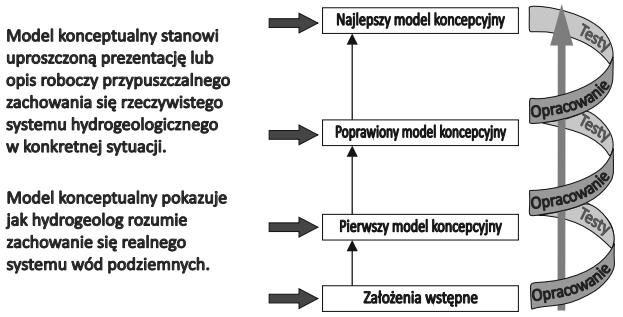
6.1 Opracowanie modelu konceptualnego warunków krążenia wód podziemnych

Sposób podejścia do uzyskania reprezentatywnej próbki wody zależy także od celu monitoringu (ocena stanu chemicznego i trendu zmian jakości w regionalnym monitoringu JCWPd, czy np. w monitoringu lokalnym – wykrycie zasięgu zanieczyszczenia w otoczeniu ogniska zanieczyszczeń). Ogólnie z tego punktu widzenia należy rozpatrywać:

- reprezentatywność przestrzenną,
- reprezentatywność czasową.

Reprezentatywność przestrzenna jest określana jednoznacznie tylko w prostej sytuacji, kiedy analiza wody podziemnej odnosi się do pojedynczej próbki pobranej z określonej warstwy wodonośnej, z określonego miejsca, zdefiniowanego przedziału głębokości i w określonym momencie czasu. Ustalenie rozmieszczenia otworów monitoringowych dla większej przestrzeni (zbiornika wód podziemnych, regionu) jest zadaniem wymagającym szerszych studiów hydrogeologicznych w celu poznania systemu krążenia wód podziemnych (Foster i in., 2004). Podstawowym krokiem jest stworzenie modelu konceptualnego (pojęciowego) monitorowanego systemu krążenia wód podziemnych (np. JCWPd). Sposób tworzenia modeli konceptualnych prezentowany jest szerzej w przewodnikach dot. implementacji ramowej dyrektywy wodnej. Został też podjęty przez Państwową Służbę Hydrogeologiczną dla JCWPd na terenie Polski. Ważne jest stałe doskonalenie modelu konceptualnego w miarę postępu rozpoznania (rys. 6.1).

Reprezentatywność czasowa łączy się z taką częstotliwością opróbowania, która pozwala uchwycić przewidywane zmiany jakości wód podziemnych, nie narażając prowadzącego monitoring na nadmierne koszty. Właściwa ocena wymaga znajomości warunków krążenia i wymiany wód podziemnych.



Rysunek 6.1. Definicja modelu konceptualnego wg (Guidance document 7, 2003).

6.2 Wybór stref opróbowania

Następnym krokiem po stworzeniu modelu konceptualnego powinno być określenie dogodnych stref dla lokalizacji monitoringu wód podziemnych. Wybór takich stref wynika ze spełnienia kryteriów reprezentatywności:

- dla charakterystycznych części badanego systemu (np. obszar zasilania, przepływu i drenażu);
- dla typowych receptorów (np. zdrowie człowieka jako konsumenta wód przeznaczonych do spożycia, ekosystemy wodne i lądowe zależne od wód podziemnych itp.);
- dla przypuszczalnych obszarów antropopresji (istniejące i potencjalne ogniska zanieczyszczeń).

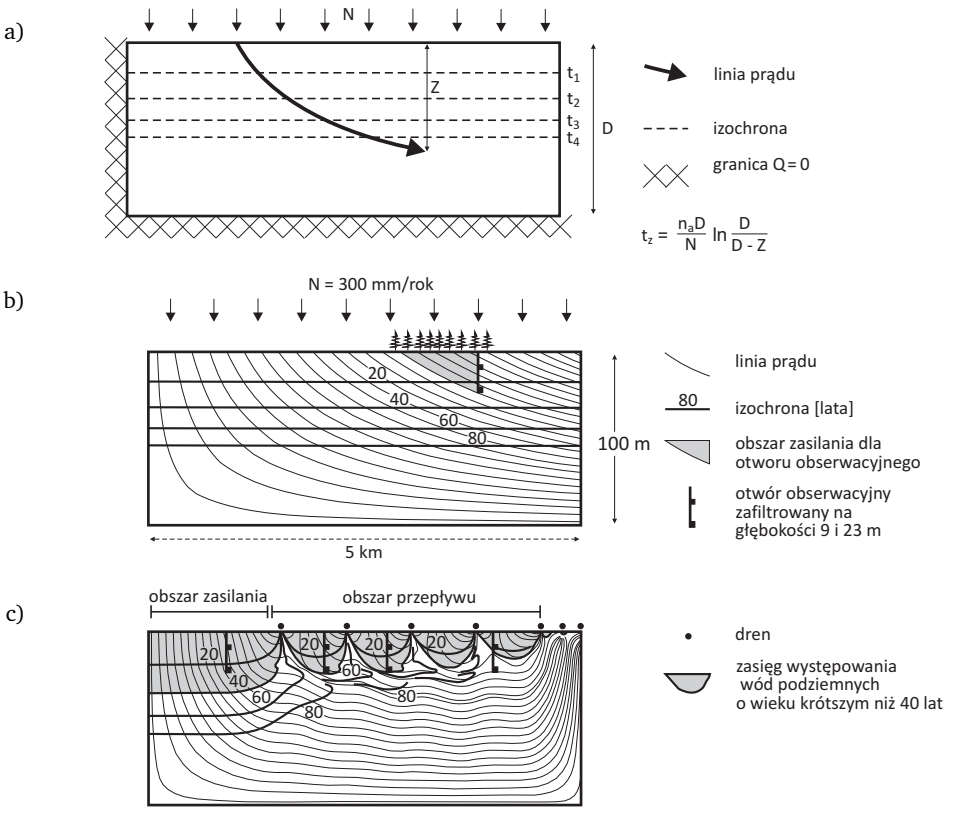
Różne sposoby podejścia do tworzenia reprezentatywnej sieci monitoringu są prezentowane w literaturze ale do dzisiaj brak generalnie akceptowanej metodologii w tym zakresie (Grath i in., 2001; Jousma, Roelofsen, 2004; Nielsen (red.), 2005). Jednocześnie RDW (2000) i DWP (2006) nie narzuciły krajom członkowskim jednolitego wzoru postępowania (Kazimierski, Gidziński, 2011; Quevauviller, 2005). Dla przykładu zaproponowano wskaźnik reprezentatywności R_u (*representativity index*) jako narzędzie do oceny jednorodności sieci monitoringowej (Grath i in., 2001), wykorzystywane także w Polsce (Szczepańska, Kmiecik, 2005). Pewien stopień jednorodności sieci ($R_u > 80\%$) jest niezbędny dla JCWPd jeśli zgodnie z RDW i DWP do agregacji wyników stosuje się średnią arytmetyczną.

6.3 Głębokość interwałów opróbowania

Przy ustalaniu głębokości interwałów opróbowania powinno się brać uwagę zarówno trójwymiarowy charakter systemu wodonośnego, jak i funkcje zakładanej sieci monitoringowej. W przypadku warstwy wodonośnej o charakterze swobodnym, długość, a zwłaszcza głębokość przedziału zafiltrowania powinna uwzględniać czas migracji zanieczyszczeń z powierzchni, a także rozpad i/lub biodegradację oraz współczynnik opóźnienia R dla rozpatrywanego rodzaju zanieczyszczenia. Ogólnie, im większa jest szybkość degradacji czy wartość współczynnika opóźnienia, tym płytsza część systemu wodonośnego powinna być monitorowana. Monitoring płytkich wód podziemnych z wykorzystaniem wielopoziomowego opróbowania (*multi-level wells*) dla większości sytuacji jest najlepszym rozwiązaniem, pełniąc rolę ostrzegawczą szczególnie na obszarach narażonych na zanieczyszczenia z powierzchni terenu.

Podejście oparte na ocenie czasu przebywania wody w systemie (MRT – *Mean Residence Time*) przy projektowaniu sieci monitoringowej zostało zaproponowane w publikacjach (Broers, 2004; Broers, van der Grift, 2004; Broers, van Geer, 2005). W tym

przypadku czas przepływu wyliczany jest w oparciu o proste wzory analityczne i zasady hydrauliki wód podziemnych (rys. 6.2). Informacje na temat czasów przebywania wody w systemie można również pozyskać na podstawie danych znacznikowych (Zuber i in. (red.), 2007).



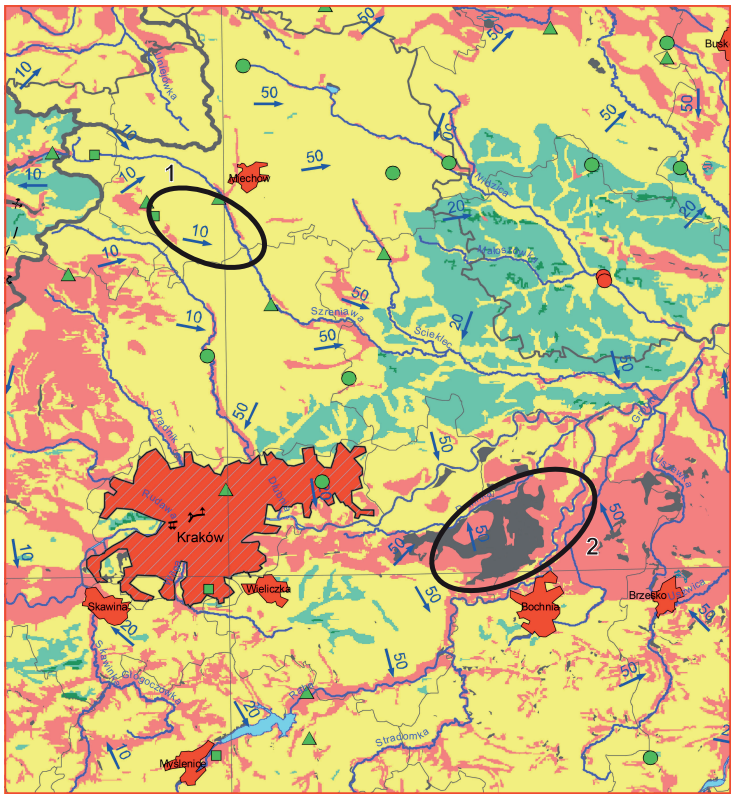
Rysunek 6.2. Pole hydrodynamiczne wraz z izochronami dla jednorodnej warstwy wodonośnej o zwierciadle swobodnym w warunkach stałego zasilania N za (Broers, van der Grift, 2004).

Objaśnienia: a) podstawowe pojęcia wraz ze wzorem na obliczenie czasu przepływu wody t_z, przez warstwę wodonośną o porowatości ε; b) koncepcja instalacji sieci monitoringowej; c) hipotetyczny przypadek z systemem drenażowym. Lokalne systemy przepływu w (c) powodują zniekształcenie izochron w przekroju pionowym i większe wahania wieku wody na obszarach drenażu.

W sposób przybliżony, ale najczęściej wystarczający dla zrozumienia problemu można czasy migracji pionowej przez strefę aeracji oraz przepływu poziomego w warstwie wodonośnej ocenić na podstawie nomogramów podanych w rozdziale 3.2.2 (rys. 3.16, 3.17). Dla wód pierwszego poziomu wodonośnego w Polsce taką przybliżoną skalę czasową można znaleźć dla całej Polski na „Mapie wrażliwości wód podziemnych na zanieczyszczenia" (Duda i in., 2011; Witczak (red.), 2011). Fragment mapy dla rejonu zlewni Szreniawy ilustruje taką możliwość (rys. 6.3).

6.4 Wykrywanie trendów zmian jakości wód, częstotliwość opróbowania

Wykrycie i zrozumienie zmian jakości wód podziemnych w czasie wymaga powiązania uzyskanych serii czasowych, z profilami głębokościowymi i oceną czasu przebywania wody w systemie („wiek wód podziemnych", MRT). W większości przypadków sama ocena statystyczna dostępnych danych o zmianach jakości wód podziemnych w pojedynczym otworze obserwacyjnym jest niewystarczająca dla wykrycia trendu.



Rysunek 6.3. Fragment mapy wrażliwości wód podziemnych na zanieczyszczenia dla rejonu zlewni Szreniawy za (Duda i in., 2011).

Objaśnienia: skala barwna określa czasy migracji pionowej przez strefę aeracji; przepływ lateralny w warstwie wodonośnej ilustrują strzałki o długości odpowiadającej czasowi przepływu (por. 1–10 lat).

Właściwa ocena wymaga znajomości warunków krążenia i wymiany wód podziemnych. Konieczne jest pozyskanie informacji o strukturze przestrzennej badanego systemu wodonośnego, jak i występującej w nim strefowości hydrogeochemicznej (koncepcja hydrosomów wg (Stuyfzand, 1999; Krogulec, 2004; Jóźwiak, Krogulec, 2006)). Czynnikami komplikującymi analizę trendów jest bardzo często długi czas przepływu wody, przestrzenna i czasowa zmienność antropopresji (np. zakres i intensywność nawożenia), reaktywność ośrodka, w którym krąży woda (np. pod wpływem zmian warunków redox) i w końcu zmiany czasowe warunków meteorologicznych (np. zmiany infiltracji związane z globalnym ociepleniem).

Należy podkreślić, że obserwowane w danym otworze monitoringowym zmiany czasowe w składzie wód podziemnych nie zawsze wynikają ze zmian antropopresji na obszarze zasilania, lecz mogą być wywołane wzmożoną eksploatacją wód podziemnych (w efekcie następuje ascenzja wód z głębszych poziomów, czy intruzje wody morskiej) lub z powodu prowadzenia działań melioracyjnych (Walraevens i in., 2003).

Częstotliwość monitoringu powinna być dopasowana do właściwości systemu, w tym: wydajności strumienia wód podziemnych, prędkości przepływu, czy rodzaju procesów fizykochemicznych zachodzących podczas migracji substancji (Zhou, 1996).

Wychodząc z powyższej dyskusji, przybliżoną częstotliwość opróbowania monitoringu, opartą na przesłankach hydrogeologicznych, można określić biorąc pod uwagę głębokość opróbowanej strefy oraz przeciętną szybkość migracji wód podziemnych (tab. 6.1). Dla przykładu, w typowych warunkach dla naturalnego strumienia wód

w utworach piaszczysto-żwirowych szybkości są niższe od 1 m/d, co oznacza potrzebę opróbowania płytkich wód podziemnych (0–10 m) co około 6 miesięcy.

Tabela 6.1. Przybliżona częstotliwość opróbowania wód podziemnych (w miesiącach) oparta na przesłankach hydrogeologicznych zależnie od głębokości opróbowania oraz szybkości przepływu wód wg (DVWK, 1992).

Głębokość opróbowanej strefy [m p.p.t]	**Przeciętna prędkość przepływu wód podziemnych** [m/d]			
	ponad 10	**3–10**	**1–3**	**poniżej 1**
0–10	0,25	1	3	6
10–50	1	3	6	12
50–100	3	6	12	12
>100	24	24	24	24

Podobna częstotliwość jest zalecana w ramach monitoringu operacyjnego przy ocenie trendu dla wód podziemnych o zwierciadle swobodnym (Grath i in., 2001). Według (RMŚ, 2011a) monitoring operacyjny stanu chemicznego JCWPd w przypadku wód podziemnych o zwierciadle swobodnym prowadzony jest co najmniej dwa razy w roku (z wyłączeniem roku, w którym prowadzony jest monitoring diagnostyczny), natomiast dla wód o zwierciadle naporowym – co najmniej raz w roku (z wyłączeniem roku, w którym prowadzony jest monitoring diagnostyczny).

Rzeczywista częstotliwość opróbowania w początkowym okresie monitoringu powinna być większa od podanej w tabeli 6.1. Wynika to z potrzeby oceny występowania zmian okresowych (oscylacji), które mogą zakłócić wykrycie generalnych trendów. Częstotliwość musi być również zwiększona, jeśli oznaczenia analityczne mogą być obarczone znaczną niepewnością (np. przy niskiej precyzji określenia stężeń śladowych substancji organicznych). Rozrzut wartości wynikający z niskiej precyzji analiz wymaga bowiem zwiększonej liczby oznaczeń dla wykrycia np. trendu zmian.

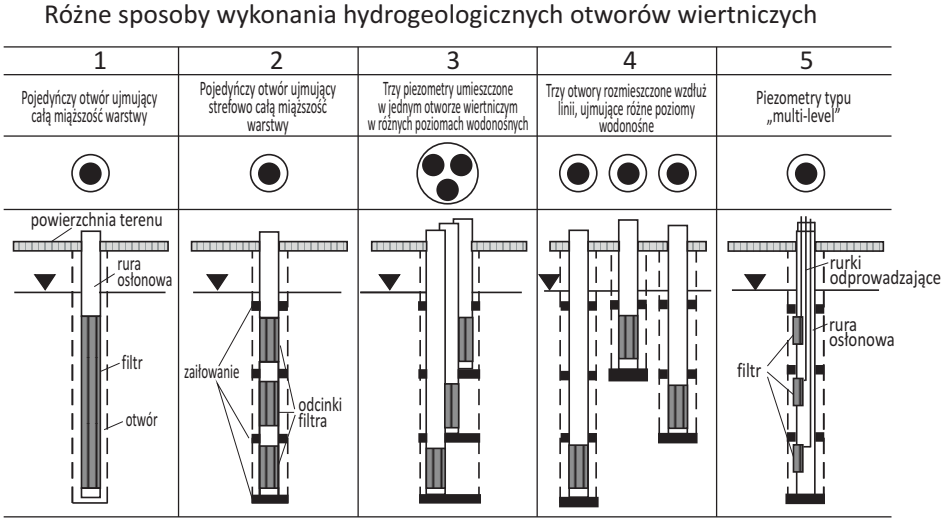
Generalnie rzecz biorąc, częstotliwość opróbowania powinna być w każdym przypadku określana indywidualnie. Stosowanie zbyt sztywnych reguł do zjawisk znajdujących się pod wpływem wielu czynników generujących procesy cykliczne, losowe i systematyczne nie jest wskazane.

7 Konstrukcja punktów monitoringowych

7.1 Rodzaje punktów monitoringowych

Instalacja otworu monitoringowego lub sieci otworów powinna być zawsze poprzedzona określeniem funkcji i celów monitoringu. Cele monitoringu będą decydować o parametrach projektowanych stacji monitoringu takich jak średnica otworu, materiał rur osłonowych i filtra, długość filtra i jego usytuowanie w profilu oraz konstrukcja samego filtra (Nielsen (red.), 2005; ISO 5667-22, 2010).

Dla przykładu, jeśli chcemy okonturować trójwymiarową chmurę zanieczyszczeń, to długość filtrów musi być dostatecznie krótka aby próbka mogła reprezentować ściśle określony fragment przestrzeni (zazwyczaj 0,5 do 2 m). Ponadto średnica otworu musi być na tyle duża aby pomieścić pompkę monitoringową lub inny sprzęt niezbędny do opróbowania. Rodzaje wyposażenia otworów monitoringowych mogą być bardzo zróżnicowane zależnie od tego czy mamy do czynienia z zafiltrowaną pojedynczą strefą lub otworem bosym w utworach skalnych, aż do bardziej złożonych konstrukcji przystosowanych do opróbowania wielopoziomowego (rys. 7.1).



Rysunek 7.1. Sposoby wykonywania otworów hydrogeologicznych, z uwagi na sposób ujmowania warstwy wodonośnej i ich przydatność dla celów monitoringu za (Kazimierski, Pilichowska-Kazimierska, 2006).

Objaśnienia: Sposób przedstawiany w kolumnie 1 zalecany w strefie tranzytowej, gdy chcemy pobrać próbkę z całego profilu pionowego warstwy (po sprawdzeniu, że nie występują przepływy pionowe w otworze); z kolumny 4 i 5, w strefach zasilania i drenażu, gdzie mamy do czynienia z dużymi gradientami pionowymi ciśnień i stężeń substancji rozpuszczonych. Sposoby przedstawione w kolumnach 2 i 3 są nieprawidłowe.

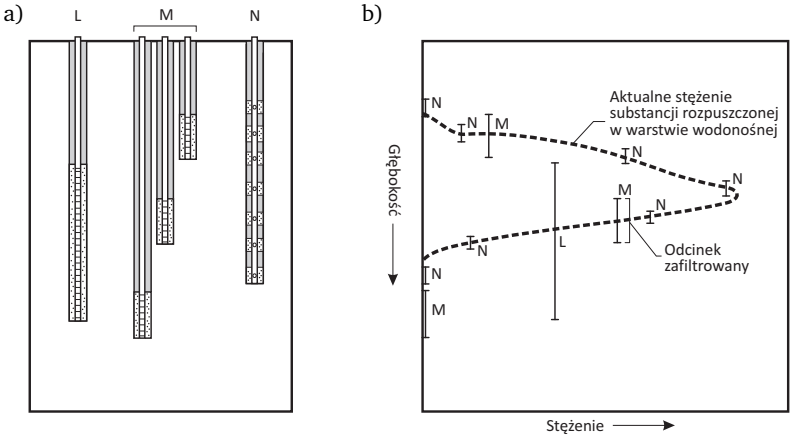
Każdy typ konstrukcji otworu i jego wyposażenia przystosowany jest do określonego celu ale ma swoje zalety i wady, o których trzeba pamiętać. Bliższa charakterystyka tych wad i zalet została podana w publikacji (Nielsen (red.), 2005) – tab. 7.1.

Tabela 7.1. Zalecenia dotyczące stosowania różnych typów otworów monitoringowych wg (Nielsen (red.), 2005)

1) Pojedyncza kolumna rur z jednym krótkim odcinkiem filtra
   - Monitoring wybranych stref (strefy uprzywilejowanego przepływu jak wkładki żwirowo-piaszczyste w obrębie utworów drobniejszych.
   - Pozyskanie danych o zwierciadle wody w wybranych strefach (np. w czasie próbnego pompowania).
2) Wielokolumnowe zarurowanie (teleskopowe) z pojedynczym filtrem.
   - Monitoring wybranych stref poniżej warstw izolujących lub poniżej stref o znanym lub podejrzewanym zanieczyszczeniu.
3) Instalacje w skałach szczelinowych I szczelinowo-krasowych
   a) Pojedyncza kolumna rur z jednym krótkim odcinkiem filtra
      - Monitoring wybranych stref (np. drogi uprzywilejowanego przepływu jak strefy szczelinowate lub kanały krasowe).
   b) Pojedyncza kolumna rur z jednym krótkim odcinkiem filtra i z osłoniętą górną częścią profilu.
      - Monitoring strefy pod utworami izolującymi lub poniżej stref o znanym lub podejrzewanym zanieczyszczeniu.
      - Monitoring strefy podłoża skalnego bezpośrednio pod nadkładem skał nieskonsolidowanych.
   c) Otwory obserwacyjne bose w skałach litych.
      - Mogą być użyte do rozpoznania grubszych warstw skalnych jeśli występuje w nich tylko przepływ horyzontalny.
      - Sposób nie polecany gdy występują gradienty pionowe lub gdy potrzebna jest charakterystyka wybranej strefy.
4) Zespół otworów obserwacyjnych (kilka pojedynczych otworów odwierconych obok siebie i zafiltrowanych krótkimi filtrami na różnych głębokościach)
   - Monitoring wielu indywidualnych stref np wkładek drobno i gruboziarnistych w utworach piaszczysto-żwirowych.
   - Monitoring zmiennych wysokości hydraulicznych w miąższej warstwie wodonośnej.
   - Pozwala określić gradienty pionowe.
   - Pozwala określić stratyfikację składu chemicznego wód.
5) Wielostrefowe odcinki filtra oddzielone pakerami
   - Monitoring wielu indywidualnych stref.
   - Monitoring zróżnicowanych wysokości hydraulicznych w miąższej warstwie wodonośnej.
   - Pozwala określić gradienty pionowe.
   - Pozwala określić stratyfikację składu chemicznego wód.
   - Sposób nie polecany, gdy odstęp między ujętymi strefami jest tylko rzędu kilkudziesięciu centymetrów.
6) Otwór zespolony (zespół krótkich indywidualnie zafiltrowanych odcinków profilu we wspólnym otworze)
   - Monitoring wielu indywidualnych stref.
   - Monitoring zróżnicowanych wysokości hydraulicznych w miąższej warstwie wodonośnej.
   - Sposób nie polecany, gdy odstęp między ujętymi strefami jest tylko rzędu kilkudziesięciu centymetrów.
7) Pojedyncza kolumna rur z jednym długim odcinkiem filtra
   - Monitoring grubszych warstw wodonośnych jeśli występuje w nich tylko przepływ horyzontalny.
   - Sposób nie polecany gdy występują gradienty pionowe lub gdy potrzebna jest charakterystyka wybranej strefy.
8) Wielopoziomowy system monitoringowy
   - Monitoring wielu stref.
   - Monitoring zróżnicowanych wysokości hydraulicznych w miąższej warstwie wodonośnej.
   - Pozwala określić gradient przepływu pionowego.
   - Pozwala określić stratyfikację składu chemicznego wód, lub określić rozmieszczenie zanieczyszczeń w skali szczegółowej.

7.2 Wielopoziomowy monitoring wód podziemnych

Liczne badania wykazały, że typowe otwory monitoringowe, zafiltrowane często na całej miąższości warstwy wodonośnej, dostarczają próbkę uśrednioną, nie pozwalając na odwzorowanie zmienności składu chemicznego w profilu pionowym (Church, Granato, 1996; Elci i in., 2003; Nielsen (red.), 2005; Puls, Paul, 1997; Roy, Fouillac, 2004). Ponadto, skład chemiczny próbek uśrednionych jest silnie zależny od szeregu czynników, takich jak położenie i długość filtra (rys. 7.2), wydajność pompowania podczas opróbowania, a także przepływy pionowe w otworze (por. rys. 9.2 i 9.3). Trójwymiarowy charakter pola hydrogeochemicznego w odniesieniu do większości składników rozpuszczonych w wodzie wydaje się być regułą, a nie wyjątkiem.



Rysunek 7.2. Wpływ długości filtra na stężenia składników w próbce za (Nielsen (red.), 2005).

Objaśnienia: a) trzy rodzaje wyposażenia studni – pojedynczy otwór zafiltrowany na długim odcinku (otwór „L"); grupa trzech otworów, z których każdy zafiltrowany jest na innej głębokości (otwory „M"); oraz pojedynczy otwór zafiltrowany na różnych głębokościach (otwór „N"); b) gruba przerywana linia przedstawia rzeczywisty rozkład stężeń substancji rozpuszczonej w warstwie wodonośnej. Pojedynczy otwór zafiltrowany na długim odcinku (otwór „L") daje próbkę, która jest wynikiem mieszania się wód dopływających górną częścią filtra, o wysokich stężeniach substancji, z wodami dopływającymi dolną częścią filtra, o niskich stężeniach. Otwór do wielopoziomowego opróbowania (otwór „N") umożliwia pobór próbek wody, które najlepiej odwzorowują rzeczywisty rozkład stężeń substancji rozpuszczonej w warstwie wodonośnej.

Istniejące obecnie metody poboru próbek wód podziemnych pozwalają na pobór próbek dyskretnych, z określonej głębokości i określonego przedziału zafiltrowania. Stacje monitoringu wód podziemnych mogą składać się z kilku piezometrów umieszczonych w jednym otworze, bądź rozmieszczonych w niewielkiej odległości od siebie, a zafiltrowanych na różnych głębokościach. Na rynku dostępny jest szereg specjalistycznych systemów pozwalających na wielopoziomowy monitoring wód podziemnych.

7.3 Wyposażenie punktów monitoringowych

Instalacja otworu monitoringowego może wprowadzić zmiany w dynamice strumienia wód podziemnych, jak i wpłynąć na zmianę składu chemicznego opróbowanych wód. Należy zawsze brać pod uwagę możliwość reakcji wody z materiałami obudowy i wyposażenia otworu monitoringowego, zmiany wysokości hydraulicznej oraz kontakt wody stagnującej w otworze z atmosferą (Jousma, Roelofsen, 2004; Nielsen (red.), 2005). Część procesów ma charakter stały (np. oddziaływanie pomiędzy materiałem obudowy otworu a wodą), pozostałe mogą zaniknąć w trakcie dalszej eksploatacji (np. obecność płuczki wiertniczej).

Przy projektowaniu otworów monitoringowych powinno się uwzględnić rodzaj materiału użytego do ich konstrukcji i wyposażenia. W przypadku wykorzystania istniejących otworów eksploatacyjnych bądź obserwacyjnych należy sprawdzić stan wyposażenia. Jeżeli elementy wyposażenia mogą prowadzić do otrzymania niereprezentatywnej próbki wody, powinny być usunięte lub co najmniej opisane w protokole poboru. Zanieczyszczenie próbki może być wynikiem zastosowania nieodpowiednich materiałów i procesów w trakcie wiercenia i wyposażania otworu. Na przykład, użycie rur PCV do konstrukcji otworu monitoringowego może wywołać zmianę stężeń szeregu zanieczyszczeń organicznych (por. tab. 7.3).

Tabela 7.2. Zalecenia odnośnie stosowania materiałów konstrukcyjnych otworu monitoringowego zależnie od celu prowadzonych badań wg (Remmler, 1990).

Cel monitoringu	Typ materiału		
	Teflon PTFE	**Stal nierdzewna**	**PVC**
Mikroskładniki nieorganiczne			
Metale ciężkie	+	(+)	(+)
Warunki korozyjne	+	(+)	+
Substancje organiczne			
Detergenty	+	$+^A$	(+)
Fenole	(+)	(+)	(+)
Węglowodory alifatyczne	$+^A$	$+^A$	—
Węglowodory aromatyczne	$+^A$	$+^A$	—
Węglowodory chlorowane	(+)	$+^A$	(+)
Pestycydy	(+)	$+^A$	—
Ketony, estry, aldehydy	$(+)^A$	$+^A$	—
Bakteriologia	+	+	(+)

Objaśnienia: + odpowiedni; (+) częściowo przydatny; – nieprzydatny; *A* oceniono przez analogię.

Konstrukcja otworu monitoringowego powinna uniemożliwiać dopływ wody z innego poziomu niż opróbowywany i/lub z powierzchni terenu (rys. 7.3).

Prawidłowe działania podczas projektowania otworu monitoringowego odnoszą się głównie do:

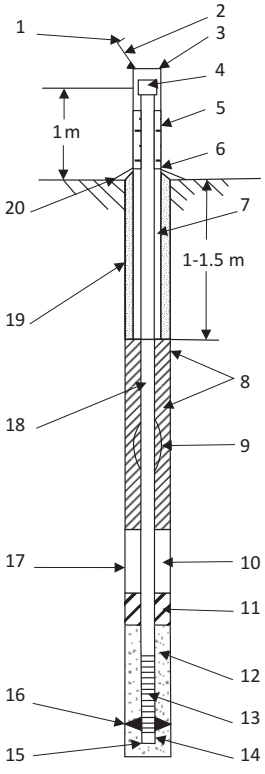
- właściwej lokalizacji filtra w profilu otworu;
- ograniczenia przepływów pionowych w otworze przez odpowiednie zafiltrowanie otworu;
- wykorzystania materiałów obojętnych (niereaktywnych) do konstrukcji i wyposażenia otworu.

Materiały użyte do konstrukcji otworu monitoringowego powinny być obojętne, nieulegające korozji i niereagujące z opróbowywanymi wodami podziemnymi. Podobny charakter powinno mieć stałe wyposażenie otworu monitoringowego (pompy i rury pompowe w studniach ujęciowych, itp.). Nie zawsze jest możliwe wykonanie otworów o konstrukcji całkowicie niereagującej z wodą, zwłaszcza zanieczyszczoną. Część otworów już istnieje, a w nowobudowanych ze względu na koszty nie zawsze można zapewnić materiały najwyższej klasy. W takich przypadkach konieczna jest wiedza na temat możliwych zmian w składzie opróbowywanej wody wywołanych konkretnymi materiałami użytymi do konstrukcji i wyposażenia otworu monitoringowego (Moore, 2002; Nielsen (red.), 2005). Jako przykład, tabela 7.2 podaje zalecenia odnośnie stosowania materiałów konstrukcyjnych otworu monitoringowego (Remmler, 1990), natomiast tabela 7.3 przedstawia w formie uproszczonej zgodność chemiczną materiałów konstrukcyjnych otworu z wybranymi substancjami organicznymi (McCaulou i in., 1995).

Tabela 7.3. Zgodność chemiczna materiałów wyposażenia otworu monitoringowego oraz materiałów użytych podczas opróbowania z zanieczyszczeniami organicznymi słabo rozpuszczalnymi w wodzie, o gęstości mniejszej lub większej niż woda (NAPL). Przykłady wybrane spośród 207 substancji chemicznych (McCaulou i in., 1995).

Nazwa zanieczyszczenia	Plastiki (zachowano nazwy USA)											Elastopolimery (zachowano nazwy USA)										Metale						
	ABS	Acetal (Delrin)	CPVC	CPVC	Nylon 6, 66	HDPE	Polypropylene	PTFE (Teflon)	PVC Type I	PVC Type II	PVDF (Kynar)	EPDM	Kel-F	Neoprene	Nitrile Buna-N	Polyurethane	Silicone	Tygon	Viton-A	Ceramika	Krzemionka	304 Stal nierdz.	316 Stal nierdz.	Stal węglowa	Hastelloy-C	Aluminum	Mosiądz	Miedź
Benzen	U	A	U	R	A	U	X	A	U	U	A	U	B	U	U	U	U	C	A	A	R	G	G	G	G	E	G	G
Czterochlorek węgla	U	B	U	R	X	U	U	R	U	U	R	U	A	U	U	U	U	B	A	A	R	E	E	G	E	U	G	E
Chloroform	U	A	U	R	R	U	X	A	U	U	A	U	B	U	U	U	U	B	A	A	R	E	E	U	G	G	G	G
Detergenty	B	A	A	R	R	R	A	A	R	R	A	A	A	B	A	–	A	A	A	A	–	E	G	G	E	G	G	E
Olej Diesel	–	A	A	R	R	R	A	A	R	–	A	U	A	B	A	–	U	–	A	–	–	E	E	G	G	E	E	–
Etylobenzen	–	R	–	R	–	U	U	R	U	U	R	U	–	U	U	–	–	–	R	–	–	S	G	U	E	G	-	–
Olej napędowy	U	A	–	R	R	R	A	B	R	R	B	U	A	B	X	R	U	A	A	–	–	G	G	G	G	G	G	G
Benzyna (wysokoaromatyczna)	U	B	A	–	–	–	A	B	A	–	A	U	A	A	A	–	U	A	A	A	–	A	A	–	A	U	–	–
Benzyna (ołowiowa)	U	A	U	R	R	U	X	A	R	–	A	U	A	B	A	R	U	C	A	A	–	G	G	G	E	G	G	G
Benzyna (bezołowiowa)	U	A	X	R	R	U	X	A	R	–	A	U	A	B	A	R	U	C	A	–	–	G	G	G	E	G	G	G
Naftalen	U	X	U	R	R	U	R	A	U	U	A	U	A	U	U	R	U	C	A	A	–	E	E	G	G	G	G	G
Pentachlorofenol	–	–	–	–	–	–	–	R	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	R	–	–	–	–	E	–	–	–	–
Fenol	U	X	A	R	U	R	B	A	U	U	A	B	B	U	U	U	U	C	A	A	–	G	G	G	G	E	G	G
Tetrachloroeten	U	A	U	R	R	U	U	A	U	U	R	U	A	U	U	U	U	–	A	-	–	E	E	G	G	G	G	G
Toluen	U	X	U	R	R	U	C	A	U	U	A	U	B	U	X	U	U	U	C	A	–	E	E	E	E	E	E	E
Trichloroeten	U	U	U	R	R	U	C	A	U	U	B	U	A	U	U	U	U	–	X	A	–	G	G	G	E	E	G	G
Chlorek winylu	U	–	U	–	A	–	–	A	U	–	B	C	–	U	U	–	–	U	A	A	–	B	A	–	A	B	–	B
Ksyleny	U	A	U	R	R	U	B	A	U	U	A	U	A	U	U	U	U	U	X	A	–	G	G	G	E	G	G	G

Objaśnienia: Dla niemetali: R – odporny (Resistant), A – bardzo dobry, B – dobry, niewielkie oddziaływanie, C – zadowalający, oddziaływanie umiarkowane, U – niezadowalający, X – informacje niepewne, lub sprzeczne, – — brak informacji. Dla metali: E – penetracja <0,0508 mm/rok, G – penetracja <0,508 mm/rok, S – penetracja <1,27 mm/rok, U – penetracja >1,27 mm/rok, A – bardzo dobry, – — brak oddziaływania*, B – dobry, niewielkie oddziaływanie*, C – zadowalający, oddziaływanie umiarkowane*, * Nie podano postępu korozji.



Rysunek 7.3. Konstrukcja typowego otworu monitoringowego ujmującego pojedynczą strefę warstwy wodonośnej wg (Nielsen (red.), 1991).

Objaśnienia: 1 – osłona z zamknięciem; 2 – metryka otworu; 3 – rury osłonowe; 4 – pokrywa otworu; 5 – żwirek; 6 – otworek odpływowy 1/4"; 7 – kulki bentonitowe; 8 – materiał wypełniający; 9 i 16-prowadniki centrujące; 10 – uszczelnienie bentonitowe; 11, 12 – obsypka filtracyjna pierwotna i oddzielająca uszczelnienie bentonitowe; 13 – filtr; 14 – rura podfiltrowa (osadnik); 15 – szczelne dno; 17 – ścianka otworu wierconego, 18 – rury nadfiltrowe o średnicy od 2" ze szczelnymi połączeniami (O – ringi lub taśma teflonową); 19 – cement; 20 – obetonowanie otworu.

Materiały metaliczne, to głównie różne rodzaje stali, od zwykłej, aż po spełniającą podobne wymogi do teflonu stal szlachetną (nierdzewną). W warunkach korozyjnych stal nierdzewna może jednak uwalniać pewne ilości Fe, Mn lub Cr (EPA, 1991a).

Polichlorek winylu (PCV) jest stosunkowo dobrym materiałem, jeśli posiada atest do stosowania w środowisku wód pitnych, co oznacza użycie właściwych plastyfikatorów i stabilizatorów. W wielu krajach do produkcji używa się ołowiu i kadmu jako stabilizatorów i mogą one być z tego tworzywa ługowane (Barcelona i in., 1983). Nawet w przypadku użycia certyfikowanych materiałów należy mieć świadomość, że maksymalne dopuszczalne stężenia niektórych zanieczyszczeń są na poziomie ppb. Więcej informacji na temat materiałów używanych do konstrukcji i wyposażenia otworów można znaleźć w publikacji (Nielsen (red.), 2005). Według tego autora, negatywny wpływ materiałów jest wykrywalny dla niektórych pierwiastków śladowych takich, jak As, Pb, Ni i zostaje w dużym stopniu ograniczony, jeśli próbki są pobierane bezpośrednio po kilkakrotnej wymianie wody w otworze.

Teflon (PTFE) jest materiałem całkowicie obojętnym w stosunku do znanych zanieczyszczeń i jest najlepszym materiałem na konstrukcję otworów monitoringowych o głębokości mniejszej od 100 m (EPA, 1991a). Wysoka cena może być kompensowana przez zmniejszoną średnicę otworów.

Oddziaływanie tworzyw sztucznych użytych w konstrukcji otworów monitoringowych może wywoływać zwiększenie lub zmniejszenie stężenia składników występujących w wodzie stykającej się z tymi tworzywami. Zwiększenie stężenia to głównie efekt wyługowywania substancji z materiału, a zmniejszenie łączy się z sorpcją.

Bez względu na stopień wpływu poszczególnych elementów konstrukcyjnych na skład próbek wody powinno się przy planowaniu i interpretacji badań monitoringowych rozpoznać i podać charakterystykę materiałów i możliwe skutki ich oddziaływania.

8 Technika poboru próbek

8.1 Uwagi wstępne

Generalną zasadą, którą należy zachować przy poborze próbki wody jest to, by reprezentowała ona rzeczywisty skład chemiczny wód podziemnych w miejscu poboru. Wiarygodny wynik analizy wody nie może być sprawą szczęśliwego przypadku, lecz efektem przemyślanego programu, pozwalającego uniknąć błędów związanych z opróbowaniem (PN-EN ISO 5667-1, 2008; PN-ISO 5667-11, 2004; PN-ISO 5667-18, 2004).

W przypadku wód podziemnych miejscem ich poboru mogą być np.:

a) studnie wiercone,
b) studnie kopane,
c) otwory drenażowe,
d) badawcze otwory hydrogeologiczne,
e) otwory obserwacyjne (piezometry),
f) źródła,
g) wypływy i wycieki w wyrobiskach kopalnianych,
h) otwory wiertnicze wykonywane z wyrobisk kopalnianych,
i) wycieki i wypływy z hałd i wysypisk,
j) wypływy i wycieki z sieci melioracyjnej.

Metodyka poboru próbek z wyżej wymienionych punktów jest zróżnicowana i uzależniona przede wszystkim od tego, czy dane ujęcie eksploatuje wody w sposób ciągły (dotyczy to punktów a)–c)) oraz jak długi czas upłynął od przerwania poboru wody. W przypadku studni wierconych metodyka poboru jest uzależniona także od rodzaju pompy w niej zainstalowanej. Te uwarunkowania są związane z faktem, iż w miejscu ujęcia wód podziemnych mogą zachodzić procesy chemiczne zmieniające skład wód. Procesy te wynikają z oddziaływania czynników „materiałowych" (Remmler, 1990), do których zaliczyć można oddziaływanie materiałów użytych do konstrukcji filtra, czy rur eksploatacyjnych i okładzinowych, jak też czynników hydrogeochemicznych, tj. zmian warunków ciśnienia wód oraz stworzenie poprzez studnie kontaktu wód podziemnych z tlenem (atmosferą).

Konstrukcja otworu monitoringowego powinna być właściwie zaprojektowana. W przypadku wyboru otworów monitoringowych spośród istniejących punktów (otwory obserwacyjne, studnie itp.) należy dokładnie sprawdzić, czy w ich konstrukcji nie występują elementy, które mogą doprowadzić do uzyskania niereprezentatywnej próbki wody. Elementy te powinny być usunięte lub co najmniej opisane w protokole poboru próbki wody (PN-ISO 5667-18, 2004).

Zanieczyszczenie próbki może nastąpić przez materiały użyte w konstrukcji otworu monitoringowego oraz użyte w procesie wiercenia i usprawniania otworu. Typowe przypadki błędów podano w rozdz. 9.

Konstrukcja opróbowywanego otworu nie może dopuszczać do niekontrolowanego dopływu zanieczyszczeń z powierzchni terenu lub z sąsiedniej warstwy wodonośnej.

Zmiany jakości wody wywołane naruszeniem pierwotnych warunków przez wykonanie otworu obserwacyjnego, studni itp. eliminuje się w dużej mierze przez właściwą wymianę wody stagnującej w otworze.

Według autorów, generalną zasadą, którą należy przyjąć przy opróbowaniu wód podziemnych w miejscach, gdzie nie jest prowadzona ciągła ich eksploatacja, jest usunięcie co najmniej dwukrotnej objętości słupa wody stagnującej w studni (miejscu poboru) lub przeprowadzenie mikropompowania oczyszczającego (PN-ISO 5667-18, 2004). Mikropompowanie oczyszczające można prowadzić jeśli są kłopoty z odprowadzeniem większej ilości wody, a warunki na to pozwalają (konstrukcja ujęcia).

8.2 Podstawowe sposoby poboru próbek wód podziemnych

8.2.1 Uzyskanie reprezentatywnej próbki wody

Niniejszy katalog jest przygotowany głównie dla potrzeb monitoringu wód podziemnych nadzorowanego przez Inspekcję Ochrony Środowiska. Sieć punktów obserwacyjnych mogą stanowić otwory studzienne, otwory obserwacyjne lub obudowane źródła spełniające warunki określone w (RMŚ, 2011a). Dlatego też poniżej przedstawiono metodykę opróbowania wód podziemnych przede wszystkim dla tego typu punktów (miejsc) poboru próbek.

Studnie wiercone

W przypadku studni wierconych możemy mieć do czynienia ze studniami eksploatowanymi ciągle, okresowo, lub nieeksploatowanymi.

Studnie wiercone eksploatowane ciągle opróbowujemy bezpośrednio z kurka probierczego umieszczonego na rurze eksploatacyjnej odprowadzającej wodę. Próbkę można również pobierać bezpośrednio z rury odprowadzającej wodę jeśli studnia pracuje „na wylew". Przy poborze z kurka, celem oczyszczenia samego kurka i rur oraz usunięcia ewentualnych osadów i ustabilizowania się składu wypływającej wody należy umożliwić odpływ wody przez co najmniej 10 minut. Nalewanie próbki do odpowiednich naczyń (szklanych, polietylenowych itd. – zgodnie z zaleceniami podanymi w metryce każdego wskaźnika w części szczegółowej katalogu – por. tab. 12.1) powinno się odbywać za pomocą wężyka z odpornych chemicznie tworzyw sztucznych. W ten sposób ogranicza się do minimum kontakt próbki z powietrzem atmosferycznym (rys. 8.3) i tym samym zapobiega się zmianom składu próbki. Aktualnie coraz częściej stosuje się wężyki polietylenowe jednorazowego użytku. Po użyciu wężyk wyrzuca się aby uniknąć przenoszenia zanieczyszczeń z jednego punktu monitoringowego na inne (interkontaminacja).

Przy opróbowaniu studni wierconych z pompą zainstalowaną na stałe zaleca się lekkie zmniejszenie wydatku pompowania w czasie opróbowania. Powoduje to podniesienie się zwierciadła wody nad koszem ssawnym pompy i eliminację zasysania przez pompę „martwego" słupa wody powyżej pompy.

Jeśli w trakcie poboru przewiduje się filtrację próbki, wężyk podłącza się bezpośrednio („on line") do aparatu filtracyjnego (por. rys. 8.3).

Studnie eksploatowane okresowo opróbowuje się zależnie od czasu, jaki upłynął od przerwania eksploatacji. W przypadku otworu studziennego, który był po raz ostatni eksploatowany w czasie krótszym, niż 7 dni przed pobraniem próbki, należy przeprowadzić oczyszczające pompowanie lub sczerpywanie wody, które powinno zapewnić

co najmniej dwukrotną wymianę słupa wody w studni lub należy przeprowadzić mikropompowanie oczyszczające (PN-ISO 5667-18, 2004). Mikropompowanie oczyszczające można prowadzić jeśli są kłopoty z odprowadzeniem większej ilości wody, a warunki na to pozwalają (konstrukcja ujęcia).

Pompowanie można przeprowadzić używając różnego rodzaju sprzętu do pobierania próbek (PN-ISO 5667-18, 2004). Najprostsze pompki ręczne mają wydajność około 5–10 L/min. Oznacza to konieczność pompowania takiej studni przez długi okres czasu. Najkorzystniejsze jest użycie specjalnych małośrednicowych pompek głębinowych lub powierzchniowych (przy płytkim zwierciadle wody). Pompki takie o napędzie mechanicznym lub elektrycznym wymagają jednak transportowania napędu (silnik spalinowy, agregat prądotwórczy, kompresor itp.) zależnie od typu pompki). Przykładową charakterystykę pompek stosowanych w monitoringu przedstawiono w tabeli 8.1.

Inaczej przedstawia się sprawa w przypadku, gdy okresowo nieeksploatowana studnia wiercona jest wyposażona w pompę głębinową lub (w przypadku płytkiego występowania wód) pompę powierzchniową. Odpompowanie zalecanej objętości wody nie stwarza wtedy większych trudności. We wszystkich przypadkach należy przewidzieć gdzie zostanie odprowadzona woda z pompowania oczyszczającego i mieć na to stosowne zezwolenie.

Jeżeli okres, jaki upłynął od przerwania poboru wody ze studni jest dłuższy niż 7 dni, pompowanie oczyszczające studnię powinno trwać do czasu, gdy trzykrotna (wykonana w odstępach półgodzinnych) analiza wykaże stałą zawartość wybranych składników. Według (PN-ISO 5667-18, 2004) w skład parametrów, które można zmierzyć wchodzą: przewodność elektrolityczna właściwa, pH, temperatura, potencjał redoks (Eh), mętność i specyficzne parametry zanieczyszczeń. Zaleca się przeprowadzenie co najmniej pomiaru przewodności. Minimalny czas pompowania nie powinien być krótszy, niż potrzebny do dwukrotnej wymiany wody stagnującej w studni. Nielsen (red.) (2005) wykonując przegląd metod stosowanych do wymiany wody stagnującej, podaje jako typowe wskaźniki temperaturę, pH, Eh i przewodność elektrolityczną właściwą.

Według autorów jako program minimum należy stosować pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej i temperatury wody, przyjmując jako warunki ustalone dla przewodności ±5% mierzonej wartości, a dla temperatury ±0,2°C.

Studnie nieeksploatowane lub nowowykonane opróbowujemy po uprzednim pompowaniu oczyszczającym, trwającym w zależności od zaleceń projektu 24 lub 36 godzin. Jeśli taka studnia będzie włączona do sieci monitoringu, to powyższe zalecenie odnosi się jedynie do pierwszego poboru próbki. Później stosuje się zasady podane wyżej dla studni eksploatowanych okresowo.

W studniach i otworach eksploatowanych okresowo lub nieeksploatowanych bardzo często zdarzają się zanieczyszczenia pływające na powierzchni wody. Mogą to być również zanieczyszczenia ropopochodnymi. Przed opuszczeniem do takiego otworu pompki monitoringowej należy rozpoznać stan jego czystości przez opuszczenie próbnika pozwalającego na pobranie płynu z wierzchniej warstwy wody (np. próbnik PPGR wg tab. 8.1). Pewne wskazówki daje również stan taśmy i przyrządu do pomiaru głębokości zwierciadła wody sprawdzony przed opróbowaniem. Obecność zanieczyszczeń wymaga ich usunięcia z otworu przed opuszczeniem pompki. W przeciwnym przypadku pompka może zostać przy opuszczaniu zanieczyszczona i będzie powodować wtórne zanieczyszczenia kolejno pobieranych próbek wody.

Tabela 8.1. Charakterystyka sprzętu do opróbowania wód podziemnych na przykładzie jednego z dostawców sprzętu monitoringowego.

Max głębokość do wody	Max wydatek wody (obj. próbki)	Zestaw dogodny do*				Nazwa pompy/ próbnika	Wymagane rury tłoczne	Rozwiązania alternatywne Sprzęt dodatkowy	Zalety	Wady	Materiał kontaktujący się z próbką wody
		A	B	C	D						
>100 m	objętość 250 mL	–	+	+	–	TWS próbnik		12.16.40/42 na kablu kry tym teflonem (5 lub 25 m) 12.16.45/47 bęben na 20 m lub200 m kabla	Opuszcza się szybko pod własnym ciężarem. Stal nierdzewna. Uniwersalny Łatwy w użyciu	Nie nadaje się do wymiany wody w otworze. Nieprzeźroczysty	Stal nierdzewna.
>100 m	objętość 86 mL do 1205 mL	–	+	+	–	Próbnik	Bez pompy. Podwieszony na lince	12.16.20/30 z otw. dnem. 12.16.40. Linka stal. kryta teflonem - 5m. 12.16.42 j.w. 50m	Obojętny teflon łatwy do oczyszczenia Przeźroczysty	Objętość zbyt mała do zastosowania przy sczerpywaniu otworu	Teflon
50 m	Objętość 700 mL	–	+	+	–	Próbnik do pomiaru grubości ropopochodnych	Bez pompy. Podwieszony na lince	12.16.41 Dłuższy kabel do 12.41	Uniwersalny szczególnie do wykrycia substancji pływających na wodzie. Także ciężkich cieczy przy dnie	Nieprzydatny do sczerpywania otworu	Stal nierdzewna. Teflon
6 m	35 L/min	++	–	–	–	Ręczna pompka membranowa	12.20.72 rurkiPCV 13/19 mm 12.20.16 Rurki PE 12/16 mm	Podłączenie do pojemnika na próbki 09.05.04 + 12.09.11	Wysoki wydatek. Stosunkowo niska cena	Degazacja, natlenianie próbek	Poliamidy - obudowa. PCV - rury. Guma - membrana
7 m	9 m^3/h (150 L/min)	++	–	–	–	Pompa wodna z silnikiem spalinowowym	12.08.01 rury 35/25 mm lub mniejsze	Różne rury można dopasować we własnym zakresie	Wysoki wydatek. Małe rozmiary. Cicha praca (czterotakt)	Opary benzyny. Niedogodna do poboru próbek.	Aluminium, guma-uszczelki. PCV - rury.

7 m	0.5 L/min	–	–	–	–	Pompa próżniowa	12.20.02 polietyl rurki PE 2/4 mm lub rurka tefl. 2/4 mm	12.01.07 butelka na próbki 250 ml lub 09.05.04 butelka na próbki 1000 ml	Lekki zestaw łatwy w użyciu np. w próbniku roztworu glebowego ze strefy aeracji.	Przenoszenie zanieczyszczeń korkiem gumowym. Utlenianie i degaz. lotnych substancji org- VOC.	PE/Teflon - rurki. Szkło. Silikonowy korek gumowy. Powietrze.
5-9 m	1 L/min	–	+	++	++	Ręczna pompka perystaltyczna	12.20.05 Rurka PE 6/8 mm 12.20.48 Rurka silikonowa 6/10 mm 12.20.44 Rurka silikonowa 3/7 mm dla głębokości >5 m	12.20.95 Uchwyt wbijany do ziemi	Bez prze noszenia zanieczyszczeń (jeśli rurka jednorazowa). Zestaw łatwy w użyciu uniwersalny, idealny do filtracji przepływowej.	Podciśnienie może wy wołać do 20% strat substancji lotnych VOC na głębokości 8 m. Nie nadaje się do sczerpywania otworu	PE/Teflon, silikon -- rurki. Rurki są zmieniane po każdym opróbowaniu (jednorazowego użytku).
5-9 m	2.5 L/min	+	+	++	++	Pmpka perystaltyczna – o napędzie elektrycznym 12V	j.w.	j.w. + ładownica baterii 12.24.01	j.w. Nadaje się do sczerpywania otworu Podłączony jak pompka Gigant.	Podciśnienie	j.w.
10 m	1-10 L/min	++	++	++	–	12.12.06 Pompka głębinowa typu Gigant [0.1]	12.20.12 rury PE 10A2 mm lub 12.20.32 rury teflon. 10A2 mm	12.12.12. przedłużacz kabla lub do baterii 12.24.01.	Wysoka wydajność	Nie nadaje się do otworów monitoringu o d_w<37mm. Niemożliwa do filtracji przepływowej	ABS+stal nierdzewna PE lub teflon-rury. PCV obudowy kabla
10 m na jedną pompkę (można stosować zestaw kilku pompek w pioniej	1-10 L/min	++	++	++	–	12.2.12. 08-pompka głębinowa typ Whale (typ pompek monto wanych w linię.	j.w. Im większa średnica rur tym większy wydatek	j.w. + akumulator (12-18 V).	W kombinacji z pompką Gigant wysokość podnoszenia ponad 20 m.	j.w.	j.w.

>100 m	4 L/min na rurę (wąż tłoczny), możliwe są dwa węże tłoczne.	++	++	++	–	12.13.02. zawór 18 mm w dolnym końcu węża [0.1]	12.20.16 RuryPE 12/16 mm	12.13 Ręczna pompka inercyjna z zaworem lub napędzana motorem pompka inercyjna.	Tania Przenoszenia zanieczyszczeń można uniknąć przez wymianę rur.	Czasem daje mętną wodę trudną do odfiltrowania. Nie do zastosowania w otworach o d>150 mm.	Stal nierdzewna Zawór PElub teflonowy.
>100 m	1 L/min	+	+	++	–	12.13.03 zawór 12 mm j.w.	12.20.08 RuryPE lub tefl 8/10 mm	Jak wyżej	j.w.	J.W.	J.W.
40 m	0,5 L/min	–	–	++	++	12.06. Próbnik typu gas-lift. [13.0]	Zamontowana teflon 4/6 mm	kompletny zestaw	Zapewnia podanie wody z dużej głębokości bez styczności z powietrzem do zestawu filtracyjnego.	Zawór/ przełącznik pneumatyczny musi być sterowany ręcznie, możliwa degazacja substancji lotnych org. VOC.	Stal nierdzewna oraz teflon (rury) + azot gazowy
50 m	3 L/min	++	++	++	++	12.26 Pompka membranowa [33]	12.20.36 Podwójne rury teflon 6.35/9.5 mm	12.26.03 Jednostka kontrolna. 12.26.07 Kompresor	j.w. +wszystkie części czynne z teflonu.	Duży koszt, nadaje się do otworów o d<45mm.	Teflon
90 m	do 40 L/min	++	+	++	++	Grundfos* Monitoringowa pompka głębinowa typu MP1 [20]	Wąż PE 10A2mm; wąż teflonowy 10/12 mm	Agregat prąd. 220V. Regulator częstotliwości.	Małe rozmiary. Pompuje z otworu od d=2". Wysoka wydajność. Idealna dla monitoringu	Wysoki koszt.	Stal nierdzewna. Teflonowe lub jednorazowe rury -polietylen

Zestaw dogodny do: A – wymiany wody w otworze przed poborem probki, B – poboru probek do oznaczania lotnych substancji organ. VOC, C – poboru probek bez styczności z powietrzem, D – filtracji w zestawie przepływowym ZPF.

* Informacja dotyczy pompki produkowanej przez firmę Grunfos GMBH D2362 Wahlstedt, o ktorą uzupełniono powyższe zestawienie ze względu na szerokie użytkowanie tego sprzętu.

Studnie kopane

Studnie kopane, podobnie jak wiercone, mogą być eksploatowane stale, okresowo lub być nowo wykonane. W dwóch ostatnich przypadkach przed pobraniem próbki należy przeprowadzić pompowanie oczyszczające. Wymagana jest całkowita wymiana słupa wody stagnującego w studni. W przypadku, gdy studnia posiada hydrofor, próbkę pobieramy z kurka probierczego lub bezpośrednio z rury odprowadzającej wodę. Jeśli studnia nie jest wyposażona w pompę, próbkę można pobierać za pomocą wiadra lub za pomocą jednego z przyrządów (próbników) do poboru próbek wody (tab. 8.1). Przed poborem należy jednak usunąć wodę stagnującą w studni, wymieniając ją na wodę napływającą z warstwy wodonośnej. Należy przy tym zwrócić uwagę, by nie spowodować zmącenia osadu znajdującego się na dnie studni.

Otwory obserwacyjne (piezometry)

System monitoringu wód podziemnych, oprócz punktów poboru wymienionych powyżej, wykorzystuje specjalnie wykonane otwory obserwacyjne, należące do lokalnych sieci monitoringu (np. piezometry wokół ujęć). Otwory te z reguły nie są wyposażone w pompy głębinowe, czy powierzchniowe. Posiadają niewielkie średnice (poniżej 100mm), co uniemożliwia zainstalowanie tradycyjnych pomp. Pompowanie można przeprowadzać w tym przypadku jedynie specjalnymi pompkami monitoringowymi przystosowanymi do poboru próbek wody, łyżkami ręcznymi lub próbnikami. Stosowanie poszczególnych wymienionych przyrządów zależy od ich dostępności (cena), zakresu stosowalności (głębokość poboru) i czasochłonności (czasu poboru próbki). Każda z metod opróbowania posiada swoje zalety i wady (tab. 8.1).

Właściwą metodę poboru należy wybierać tak, aby zachować podstawową zasadę opróbowania wód podziemnych, tzn. żeby próbka reprezentowała rzeczywisty skład opróbowanej warstwy wodonośnej.

Analizując techniczne możliwości poboru próbek z otworów niewyposażonych w pompy głębinowe, bądź powierzchniowe, należy rozważyć, czy wszystkie z zaleceń podawanych w normach są możliwe do spełnienia. Jeśli nie, to jaki sposób postępowania można zalecić, aby mieć pewność, że pobrana próbka zachowa cechy reprezentatywności. Dotyczy to rozstrzygnięcia podstawowego problemu: czy w każdym przypadku konieczne jest przepompowywanie otworu i usunięcie dwukrotnej objętości wody i czy w określonych przypadkach możliwe jest zastosowanie do poboru próbek odpowiednio skonstruowanych próbników, bądź wykonanie mikropompowania oczyszczającego (PN-ISO 5667-18, 2004).

Przy konieczności wymiany wody w piezometrach o dużej objętości można np. zmodyfikować zasadę wymiany wody w piezometrze. Uwzględniając konstrukcję otworów monitoringowych, jako zasadę trzeba wtedy przyjąć usunięcie z otworu objętości wody (V) równej co najmniej podwójnej objętości zafiltrowanej części otworu:

$$V = 2\frac{\pi d^2}{4}L \quad [\mathrm{m}^3]$$

gdzie:

d – średnica otworu [m],
L – długość części roboczej filtra [m].

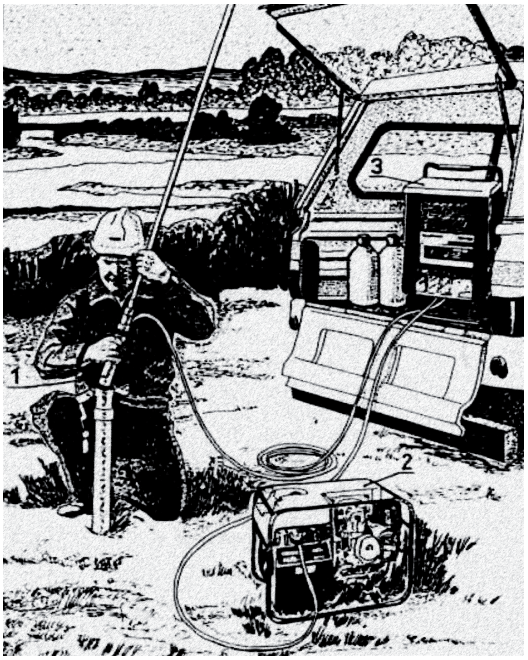
Po usunięciu tej objętości wody należy pobrać próbkę próbnikiem lub pompką monitoringową, opuszczając je jednak do zafiltrowanej części otworu lub tuż ponad górną krawędź filtra, gdzie w wyniku wymiany napłynęła świeża woda z warstwy wodonośnej.

Obliczenie objętości wody wypełniającej otwór można ocenić również wg tabeli 8.2.

Tabela 8.2. Przybliżona objętość wody w otworach monitoringowych.

Średnica otworu w calach	**1**	**1.5**	**2**	**3**	**4**	**6**
Objętość 1 metra słupa wody w otworze [L]	0,507	1,14	2,03	4,56	8,11	18,24

Charakterystyka przydatności (wady i zalety) różnego typu przyrządów i pompek monitoringowych do poboru próbek wody (tab. 8.1) oraz doświadczenia własne wskazują, że zwłaszcza przy głębokościach większych niż 10 m, najlepsze warunki do wymiany wody i poboru reprezentatywnych próbek daje monitoringowa pompka głębinowa firmy Grundfos (typ MP-1 – por. 8.1).



Rysunek 8.1. Użycie pompki monitoringowej GRUNDFOS typ MP1 (d = 45 mm) do poboru próbek z otworów o średnicy ponad 2" wg (Grundfos, 1992).

Objaśnienia: 1 – pompka monitoringowa; 2 – agregat prądotwórczy; 3 – regulator częstotliwości.

Ocena przydatności pompek i próbników stosowanych w monitoringu zależy głównie od tego w jakim stopniu przyrządy te naruszają stan równowagi opróbowywanych wód podziemnych. Proces pompowania narusza bowiem warunki w badanym otworze monitoringowym (ruch turbulentny, zmiana ciśnienia) co może wpływać na zmiany składu wody. Elementy szczególnie czułe na te zmiany wymagają stosowania sprzętu zmniejszającego do minimum niekorzystne oddziaływania (patrz: tab. 9.1). Można się też kierować wytycznymi dotyczącymi przydatności metod pobierania próbek do badania różnych parametrów wód podziemnych (tabela 5 wg PN-ISO 5667-18 (2004)). Przy wyborze metody opróbowania należy również brać pod uwagę wskazania zawarte w rozdziale dotyczącym specjalnych metod poboru próbek wody (rozdz. 8.3).

Źródła

Opróbowanie źródeł jest stosunkowo proste, zwłaszcza jeśli wypływ jest intensywny. Próbki wody pobiera się bezpośrednio do naczynia (próbki niefiltrowane) lub przez wężyk, pompkę perystaltyczną i aparat filtracyjny (por. rys. 8.3) dla próbek filtrowanych. Przy poborze próbek niefiltrowanych należy uważać, by do próbek nie prze-

dostały się pływające przedmioty (liście itp.) lub zawiesina. Próbki ze źródeł należy pobierać przy kolejnych opróbowaniach z tego samego miejsca, nie naruszając reżimu pracy źródła. W przypadku źródeł, szczególnie w skałach szczelinowo-krasowych, obserwuje się często zróżnicowanie składu chemicznego wód dopływających poszczególnymi szczelinami (kanalikami). Można to rozpoznać przez pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej wody konduktrometrem w różnych częściach źródła. Tego typu zróżnicowanie hydrogeochemiczne jest szczególnie wyraźne, kiedy do źródła docierają wody zanieczyszczone. Po stwierdzeniu zmienności bardzo ważne jest określenie stałego miejsca poboru wody lub właściwe ujęcie źródła obudową ze stałym odpływem.

8.2.2 Naczynia (pojemniki) do poboru próbek wody

Zalecenia i uwagi dotyczące rodzaju pojemników do poboru próbek wody podano w części szczegółowej katalogu, w karcie skróconej charakterystyki każdego wskaźnika zanieczyszczeń (por. tab. 12.1). Kierowano się przy tym zaleceniami wynikającymi z norm dotyczących techniki poboru próbek wody (PN-EN ISO 5667-1, 2008; PN-ISO 5667-14, 2004; PN-ISO 5667-18, 2004) oraz wskazaniami podręcznikowymi dla monitoringu wód podziemnych (Kleczkowski (red.), 1984; Macioszczyk, 1987; Nielsen (red.), 2005).

Naczyniami do poboru próbek mogą być następujące pojemniki (dla oznaczenia użyto symboli stosowanych w części szczegółowej katalogu – tab. 12.1):

- butelki szklane z doszlifowanym korkiem lub nakrętką z podkładką teflonową – butelki mogą być, zależnie od rodzaju analizy, ze szkła specjalnego „SS” (np. ciemne, borokrzemowe) lub ze szkła zwykłego „S”;
- butelki z tworzyw sztucznych ze szczelnym zamknięciem: polietylenowe „PE”, teflonowe „PTFE”, polipropylenowe „PP” itp.

Pojemniki powinny być tak dobrane, aby zapewnić:

- uniknięcie zanieczyszczeń próbki składnikami tworzywa, z którego naczynie jest zbudowane (zanieczyszczenie może być powodowane np. uwalnianiem związków organicznych i metali z tworzyw sztucznych);
- możliwość mycia i oczyszczania ścian w celu usunięcia powierzchniowych zanieczyszczeń;
- uniknięcie wzajemnego oddziaływania między składnikami próbki i naczyniem (np. sorpcja na ściankach naczyń).

Pobrana próbka powinna reprezentować rzeczywisty skład chemiczny wody danego źródła czy warstwy wodonośnej w chwili pobrania. Próbka nie może być skażona na skutek użycia naczyń brudnych lub zawierających resztki innej wody, innych cieczy lub ciał stałych.

Przy wieloletnim monitoringu najwłaściwsze jest posiadanie naczyń „dedykowanych”, przeznaczonych do opróbowania konkretnego punktu monitoringu. Jeśli jest to niemożliwe, niezbędne staje się bardzo dokładne mycie naczyń oraz kontrola ich czystości przez okresowy pobór terenowych próbek ślepych (pojemniki wypełnione wodą dejonizowaną) zgodnie z normą (PN-ISO 5667-14, 2004).

Wybór metody przygotowania pojemników przeznaczonych do poboru zależy od typu naczyń i charakteru pobieranej próbki wody zgodnie z (PN-EN ISO 5667-3, 2005). Najczęściej zaleca się następujący schemat postępowania:

- umycie pojemnika i jego zamknięcia rozcieńczonym roztworem detergentu i wodą,
- dokładne przepłukanie wodą wodociągową,
- dwukrotnie przepłukanie wodą o odpowiedniej jakości,

- dokładne opróżnienie pojemnika z wody i zamknięcie.

Jeśli przepisy związane z konserwacją próbek nie stanowią inaczej, to bezpośrednio przed poborem próbki naczynie powinno być przepłukane pobieraną wodą. Napełnianie pojemników do poboru próbek powinno następować za pośrednictwem węża z tworzywa sztucznego połączonego z pompką, próbnikiem lub aparatem filtracyjnym „on line" (rys. 8.3) i zanurzonego do dna naczynia. Ten sposób poboru ogranicza kontakt próbki z powietrzem i tym samym zapobiega zmianom składu próbki. Należy także pamiętać o czystości zewnętrznej strony zanurzanego wężyka.

Jeżeli do poboru stosujemy zalecane napełnianie naczynia za pomocą węża z tworzywa sztucznego, to próbkę pobieramy tak długo (napełniamy naczynie), aż uzyskamy kilkukrotną wymianę wody w naczyniu. W przypadku, gdy próbkę pobieramy nalewając wodę bezpośrednio do pojemników, należy trzykrotnie przepłukać naczynie pobieraną wodą. Powyższa uwaga nie dotyczy próbek wód zanieczyszczonych pobieranych do niektórych oznaczeń, np. tłuszczów i związków ropopochodnych. Aby uniknąć osadzania na ściankach naczynia tych związków, a tym samym „wzbogacenia" próbki, w tym przypadku naczyń nie płuczemy.

Naczynie należy całkowicie napełnić pobieraną wodą. Ogranicza to efekt wstrząsania, jakiemu próbka podlega podczas transportu, a tym samym zmniejsza to np. zmiany zawartości rozpuszczonego dwutlenku węgla i pH. W przypadku oznaczeń tlenu rozpuszczonego, lotnych związków organicznych (VOC), dwutlenku węgla, siarkowodoru i siarczków, żelaza dwuwartościowego, chloru wolnego i pH należy zwrócić szczególną uwagę, aby pod korkiem nie pozostał pęcherzyk powietrza. Wyjątkiem jest oznaczanie VOC techniką tzw. *head-space*, kiedy próbki pobiera się do naczyń specjalnych.

8.2.3 Filtracja próbek wody w miejscu ich poboru

Przy poborze próbek wody sposób ich traktowania zależy od tego, czy oznaczamy w wodzie ogólną zawartość badanego składnika, czy tylko formę rozpuszczoną. Generalną zasadą stosowaną w niniejszym katalogu przeznaczonym dla potrzeb monitoringu wód podziemnych jest oznaczanie rozpuszczonych form badanych składników. Dla oznaczenia takich form niezbędne jest przefiltrowanie próbki wody bezpośrednio przy jej poborze przez filtr membranowy 0,45 μm (Standard methods, 2012).

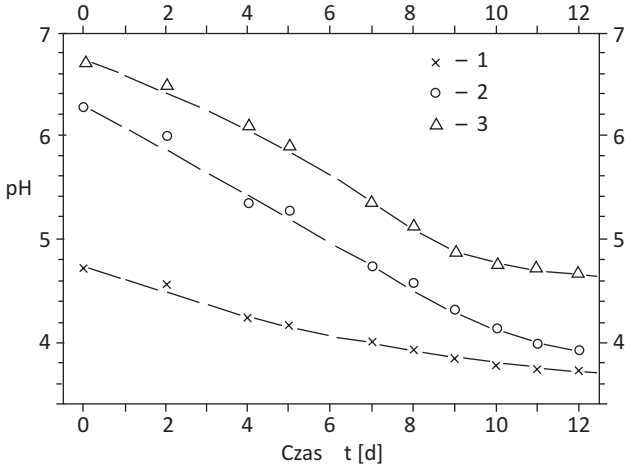
Oznaczanie form rozpuszczonych jest zgodne z aktualnymi trendami w monitoringu wód podziemnych (Nielsen (red.), 2005). W stosunku do składników wody czułych na zmiany ciśnienia lub zetknięcie z powietrzem wymagana jest jednak specjalna technika filtracji (por. niżej).

Wyższość oznaczania rozpuszczonych form badanych składników wynika w monitoringu wód podziemnych z następujących przesłanek:

- Formy rozpuszczone są w przypadku typowych wód podziemnych dominujące. Zawiesiny jeśli nawet przedostają się do zbiorników wód podziemnych to są stosunkowo łatwo odfiltrowywane, bądź osadzają się przy powolnym przepływie, zwłaszcza w drobnoporowatych warstwach wodonośnych.
- Zawiesina w wodzie pobieranej z otworu monitoringowego jest bardzo często obecna tylko w samym otworze (np. osady związane z korozją konstrukcji filtra, rur tłocznych itp.) lub wywołana jest zbyt intensywnym pompowaniem (suffozja). Cząsteczki zawieszone (np. wodorotlenki żelaza) porywane ze ścianek otworu, wnętrza rur pompowych itp., mogą przedostać się do pobieranej próbki wody przypadkowo, zmieniając istotnie zawartość niektórych składników w próbce wody. Zarejestrowana analitycznie w takiej próbce zmiana zawartości np. metali ciężkich może nie mieć wtedy żadnego związku ze zmianą składu wody w warstwie wodo-

nośnej i utrudnia interpretację wyników badań monitoringowych. W szczególnych przypadkach, np. przy obecności zawiesiny siarczków żelaza ich utlenianie może całkowicie zmienić pH wody nawet do pH < 4 (rys. 8.2).

- Stosowanie filtrów membranowych 0,45 μm przy filtracji próbek w terenie powoduje, że na filtrze zatrzymuje się większość mikroorganizmów, co znakomicie spowalnia procesy biochemiczne w trakcie transportu i przechowywania próbek, nie dopuszczając do niekorzystnych zmian składu wody przed jej analizą. Usunięcie mikroorganizmów eliminuje je również z oznaczeń analitycznych.
- Cząsteczki zawiesiny mają bardzo często silne zdolności sorpcyjne, co może powodować zmiany składu próbki wody w różnych fazach jej obróbki. Zakwaszenie próbki nieprzefiltrowanej może np. uwolnić znaczne ilości metali zaasorbowanych na cząsteczkach zawiesin.



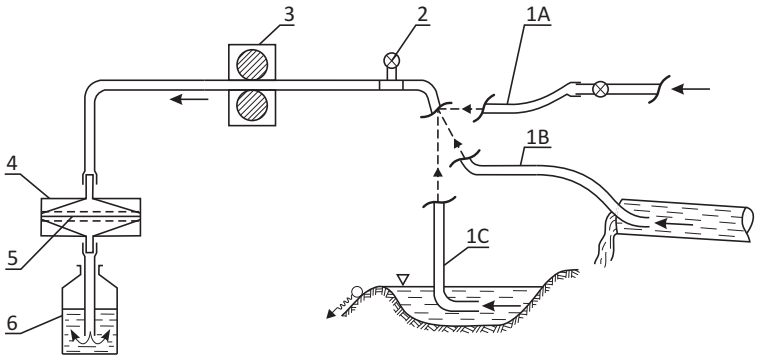
Rysunek 8.2. Zmiana pH próbki wody w czasie jej przechowywania na skutek utleniania siarczków żelaza zawartych w zawiesinie (próbka niefiltrowana). Rejon zbiornika Żelazny Most. Piezometr Po 207.

Objaśnienia: 1 – próbka pobrana z powierzchni wody w piezometrze przed sczerpywaniem, 2 – próbka po sczerpaniu jednej objętości piezometru, 3 – próbka po sczerpaniu trzech objętości piezometru.

Jako standard w monitoringu wód podziemnych przyjmuje się filtrację *on line* przez filtr membranowy 0,45 μm bez styczności próbki wody z powietrzem (rys. 8.3). Odstępstwa od tej zasady spowodowane wymogami zastosowanych przepisów analitycznych (np. technika *head space* przy oznaczaniu lotnych substancji organicznych) powinny być wyraźnie zaznaczone w protokole poboru i analizie wody.

Przy generalnej zasadzie oznaczania składników rozpuszczonych istnieje szereg sytuacji, które wymagają analizy całkowitej zawartości określonych składników lub obu form występowania. Na przykład przy ocenie wód pitnych w sieciach wodociągowych stosuje się oznaczanie całkowitej zawartości składników występujących w wodzie, gdyż dla zdrowia człowieka może być obojętne czy spożywa składnik rozpuszczony czy zawieszony w wodzie.

Proces filtracji zwłaszcza w trudnych warunkach terenowych może być źródłem błędów np. ulatnianie się substancji lotnych przy stosowaniu podciśnienia, utlenianie na skutek kontaktu z powietrzem itp. Z tego powodu zaleca się, jak podano wyżej, filtrację *on line* bez styczności próbki wody z powietrzem bezpośrednio na jej wypływie z kurka probierczego, pompki stosowanej do opróbowania otworów monitoringowych lub wypływu ze źródła. Pomocna w tym celu może być ręczna lub elektryczna



Rysunek 8.3. Przykład zestawu do filtracji *on line* bez styczności próbki wody z powietrzem.

Objaśnienia: 1 – podłączenie wężyka polietylenowego (jednorazowego użytku) do punktu poboru wody: 1A – kurek probierczy studni; 1B – wypływ z węża pompki monitoringowej zainstalowanej w otworze obserwacyjnym (pompka wymaga zazwyczaj swobodnego wypływu); 1C – wężyk zanurzony w źródle bezpośrednio w miejscu wypływu; 2 – zawór ciśnieniowy umożliwiający odpływ przy nadmiernym ciśnieniu (istotne przy bezpośrednim połączeniu z kurkiem probierczym studni); 3 – pompka perystaltyczna; 4 – filtracyjny aparat przepływowy; 5 – filtr membranowy 0,45 μm; 6 – pojemnik na próbkę wody.

pompka perystaltyczna ułatwiająca kontrolowane przetłaczanie wody bez styczności z powietrzem przez aparat filtracyjny (rys. 8.3).

Aparat filtracyjny może być jednorazowego użytku (por. tab. 8.3) lub do użytku wielokrotnego. W tym drugim przypadku należy pamiętać o jego dokładnym myciu po każdorazowym użyciu. Nie podlegają myciu same filtry membranowe, gdyż ich powtórne użycie nie jest wskazane (filtr wyrzuca się).

8.2.4 Utrwalanie, przechowywanie i transport próbek

Utrwalanie próbek wody

Zalecenia i uwagi dotyczące sposobu utrwalania i przechowywania próbek wody podano w dalszej szczegółowej części katalogu w karcie skróconej charakterystyki wskaźnika zanieczyszczenia (tab. 12.1). Kierowano się przy tym zaleceniami normy (PN-EN ISO 5667-3, 2005) oraz wskazaniami podręcznikowymi (Adams, 1991; Nielsen (red.), 2005).

Norma (PN-EN ISO 5667-3, 2005) mówi o sposobach utrwalania i przechowywania pobranych próbek wody. Podaje ona ogólne zasady, jakie należy stosować aby uniknąć zmian w składzie chemicznym, własnościach fizycznych i cechach biologicznych badanej wody podczas transportu i przechowywania próbek. Niewłaściwe traktowanie próbek od momentu ich poboru do momentu wykonania analizy może spowodować takie zmiany wymienionych wyżej własności wody, które spowodują, że badana próbka nie będzie reprezentatywna, tj. nie będzie prezentować rzeczywistego składu wód w miejscu ich pobrania.

Głównymi przyczynami zmian składu próbek zachodzących podczas transportu i przechowywania są najczęściej:

- **wytrącanie** niektórych składników (np. węglanu wapnia, wodorotlenków metali, fosforanu magnezu) lub ulatnianie się lotnych związków np. tlenu, siarkowodoru, cyjanków, rtęci czy też lotnych związków organicznych;
- **utlenianie** niektórych związków tlenem rozpuszczonym lub tlenem zawartym w powietrzu atmosferycznym (np. związków żelaza, siarczków i związków organicznych);
- oddziaływanie **adsorpcji dwutlenku węgla** z powietrza na pH, przewodnictwo, zawartość dwutlenku węgla w wodzie itp.;

Tabela 8.3. Charakterystyka sprzętu do filtracji próbek wody w warunkach polowych na przykładzie jednego z dostawców sprzętu monitoringowego.

Wymagana objętość wody [L]	Efektywna powierzchnia membrany filtracyjnej [cm^2]	Maksymalny wydatek filtracji [L/min]	Opis sprzętu	Sprzęt do poboru próbek nadający się do współpracy z zestawem	Zalety	Wady	Materiał kontaktujący się z próbką
0.1-0.5	20	0.1	12.30.01 zestaw filtracyjny jednorazowego użytku (5 sztuk) 0.45 μm	12.23/24 pompki zarówno próżniowe jak ciśnieniowe 12.06-pompka ciśnieniowa 12.26-pompka ciśnieniowa	Tani, do włączenia jako przepływowy (on-line). Prosty w użyciu Dekontaminacja niepotrzebna (jednorazowy). Z uniwersalnym połączeniem	Zbyt mała pojemność dla mętnej wody. Odrzucany po każdej filtracji.	Materiał filtra membranowego Akryl-obudowa filtra jednorazowa
3-15	600	1	12.30.03 Zestaw filtracyjny jednorazowego użytku.		j.w. + wysoka wydajność	Odrzucany po każdej filtracji	j.w.
0.5-3	120	0.5	12.31.01 Obudowa filtra 142 mm PTFE (teflonową). 12.31.01 filtr membranowy 0.45 μm, zestaw 25 szt. d = 142 mm	Wyżej wymienione pompki z wężem tłocznym 6/8 mm z polietylenu PE	Zestaw skuteczny również dla wody z zawiesiną Filtr można umieścić łącznie z filtrem wstępnym (prefiltrem) z włókien szklanych zwiększając pojemność Zestaw uniwersalny jako przepływowy.	Obudowa oraz połączenia muszą być przemyte 0.1 n HNO_3 Filtr odrzucany po każdej filtracji.	Teflon -obudowa. Materiał filtra membranowego.

- **adsorbcja** rozpuszczonych metali w postaci koloidalnej oraz niektórych związków organicznych na ściankach naczyń lub na zawiesinie występującej w próbkach;
- **zużywanie** niektórych składników pokarmowych przez bakterie, glony i inne organizmy wodne, wydzielanie produktów metabolizmu oraz reakcje fotosyntezy.

Zmiany jakości bardzo szybko mogą następować w przypadku ścieków i zanieczyszczonych wód podziemnych. Wolniej natomiast następują w przypadku wód naturalnych (czystych wód powierzchniowych czy podziemnych). Mimo to, pobrane próbki wód podziemnych powinny być transportowane i przechowywane w odpowiednich warunkach, a w przypadku oznaczeń niektórych składników, także utrwalane w miejscu poboru. Nie może ponadto upłynąć zbyt długi czas od poboru próbki do wykonania analizy. Sposoby utrwalania i przechowywania próbek wody szczegółowo przedstawiono w tabelach 1 i 2 w normie (PN-EN ISO 5667-3, 2005). Podano w nich rodzaj pojemników do jakich należy pobierać próbkę, typową objętość i sposób napełnienia, sposób jej utrwalania oraz maksymalny czas przechowywania.

Czas przechowywania próbek wody

Próbki po poborze i ewentualnym utrwaleniu powinny być niezwłocznie dostarczone do laboratorium i poddane analizie. Dopuszczalny czas i warunki przechowywania próbek dla poszczególnych składników określony jest w normie (PN-EN ISO 5667-3, 2005).

W części szczegółowej niniejszego katalogu na kartach skróconej charakterystyki wskaźnika (por. tab. 12.1) podano zalecany maksymalny czas przechowywania próbek wód podziemnych wychodząc generalnie z przesłanek opartych na normie. W przypadkach udokumentowanych w literaturze dopuszczono jeszcze nieco dłuższy czas przechowywania próbek umożliwiający racjonalne opróbowanie rozległych sieci monitoringu regionalnego.

Niezależnie od podanych kompromisowych zasad dotyczących czasu przechowywania próbek wody należy pamiętać, że naczelną jest zasada jak najszybszego dostarczenia próbki do laboratorium, gdzie warunki ewentualnego dalszego przechowywania są lepsze niż w terenie.

Pakowanie i transport próbek

Próbki po poborze powinny być zabezpieczone przed uszkodzeniem, rozlaniem itp. Powinny być pakowane do opakowań, w których należy je zabezpieczyć przed rozbiciem czy wywróceniem, zwłaszcza podczas transportu. Generalną zasadą jest aby próbki po pobraniu i w trakcie transportu były przechowywane w temperaturze niższej niż wynosiła temperatura pobieranej wody. Zgodnie z zaleceniami normy (PN-EN ISO 5667-3, 2005) próbki należy przechowywać w temperaturze od 1°C do 5°C. Jeśli jest to warunek trudny do spełnienia, to próbki należy dostarczyć do laboratorium niezwłocznie, gdyż tam istnieją warunki do ich przechowywania. Problem ten w ostatnich latach zanika, gdyż na rynku pojawiło się wiele gotowych naczyń izotermicznych, jak np. lodówki turystyczne, dobrze izolujących i chłodzących próbki. Są także specjalne pojemniki indywidualne na pojedyncze butelki lub ich zestawy. Najpopularniejszym tworzywem izolującym jest styropian, a chłodzącym specjalne wkłady ochładzane przed użyciem w zamrażarce.

Bardzo ważnym elementem jest właściwe oznakowanie poszczególnych pojemników z próbką wody z podaniem sposobu ich obróbki i konserwacji oraz zakresem planowanej analizy. Pomyłki w tym zakresie prowadzą najczęściej do zmarnowania wyników analitycznych.

Oznakowanie pobranych próbek powinno być jednoznaczne w postaci trwałej metryki umożliwiającej identyfikację próbki. Metryka jest niezależna od protokołu po-

boru próbki wody i musi być umieszczona na każdym pojemniku składającym się na całość próbki wody.

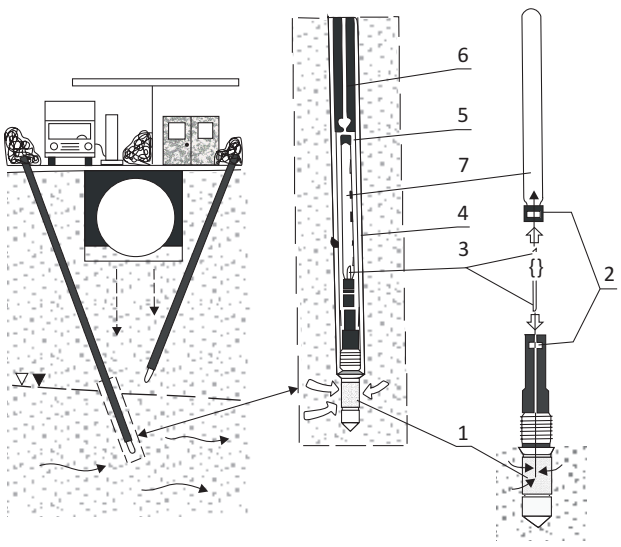
Próbce wody powinien zawsze towarzyszyć **protokół poboru** (PN-ISO 5667-11, 2004). Protokół powinien zawierać możliwie dużo informacji o punkcie poboru i zawierać wyniki oznaczeń analitycznych wykonanych w terenie u źródła wody. Powinny być na nim odnotowane międzyczasy związane z transportem i przekazaniem próbki do laboratorium. Protokół powinien zawierać nazwiska osób realizujących poszczególne czynności. Przykładowy protokół orientuje w zakresie przekazywanych w nim informacji.

8.3 Specjalne metody poboru próbek wody

W specyficznych sytuacjach istnieje konieczność stosowania specjalnych metod poboru próbek. Opisy tego typu sytuacji i metod można znaleźć w literaturze specjalistycznej. Dotyczy to np. opróbowania wód w strefie aeracji (Dorrance i in., 1991; Nielsen (red.), 2005), opróbowania za pomocą filtrów wbijanych (DP – *Direct Push method*), opróbowania wielofazowej migracji zanieczyszczeń organicznych LNAPL, DNAPL (por. rys. 3.15), opróbowania wód w głębokich otworach wierconych, opróbowania w wyrobiskach kopalnianych, itp.

Rozwijane są także metody poboru i analizy zmniejszające do minimum objętość próbek wody. Wprowadzane są w coraz wyższym stopniu procedury zautomatyzowanego poboru próbek oraz rejestracji pomiarów terenowych (Fic, 1993; Nielsen (red.), 2005).

Przykładem miniaturyzacji próbek wody uzyskiwanych z różnych głębokości po wbiciu małośrednicowego filtra jest technologia BAT (Envitech, 1991) w Polsce opisana m.in. przez (Kazimierski, Krogulec, 1993). System BAT chroniony patentami pozwala pobierać próbki o niewielkiej objętości zarówno ze strefy aeracji, jak i saturacji za pomocą filtrów wbijanych, bądź wtłaczanych pionowo lub kątowo na żądaną głębokość (rys. 8.4). Filtry mogą być również umieszczone w specjalnie odwierconych otworach.

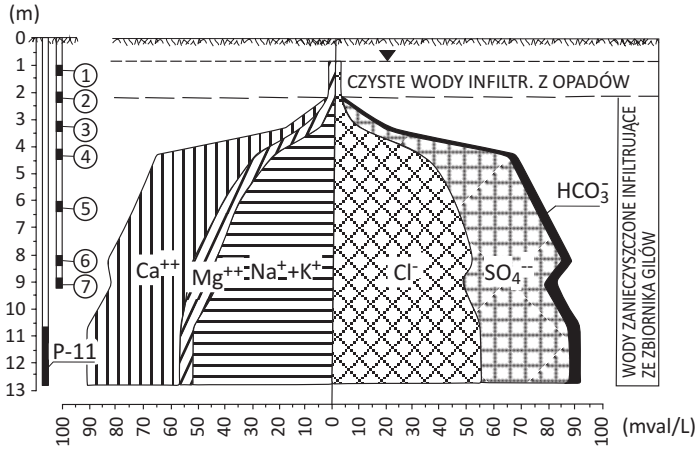


Rysunek 8.4. Opróbowanie systemem BAT strefy aeracji i saturacji pod stacją paliw.

Objaśnienia: 1 – filtr z tworzywa porowatego; 2 – uszczelka z tworzywa; 3 – igła strzykawkowa dwustronna; 4 – rury osłonowe; 5 – próbnik opuszczany na drucie 6 z pojemnikiem próżniowym szklanym na próbkę 7.

Pojemnik na próbkę dzięki wytworzonej w nim próżni po opuszczeniu i wbiciu igły zasysa przez filtr wodę i fazę gazową z otoczenia filtra. Specjalny program analityczny pozwala mimo małych objętości próbek uzyskiwać poprawne wyniki składu wody, jak i fazy gazowej (np. VOC).

Filtry wbijane różnych typów mogą być stosowane do rozpoznania zmienności składu wód zanieczyszczonych w profilu pionowym, szczególnie w płytkich warstwach wodonośnych. Przykład takiej zmienności pola hydrogeochemicznego uzyskany sprzętem firmy Borros przedstawiono na rysunkach 3.5 oraz 8.5. Dzięki tego typu urządzeniom można uzyskać wysoką rozdzielczość informacji hydrogeochemicznych, szczególnie w gruntach luźnych.



Rysunek 8.5. Profil hydrochemiczny otworu sondażowego w rejonie piezometru P11 wg (Witczak, Pietras, 1978) za (Kleczkowski (red.), 1984).

Objaśnienia: 1–7 – punkty pobrania próbek sondą wbijaną (por. rys. 3.5); P-11 – filtr w piezometrze stałym P11.

W otworach głębokich rzędu 100 i więcej metrów i o dużych średnicach, opróbowanie połączone z wymianą ogromnej objętości wody jest bardzo uciążliwe. Opróbowanie konwencjonalnymi próbnikami daje często wodę nie w pełni odpowiadającą założonej głębokości. Dodatkowo duże trudności występują w otworach monitoringowych o niskim dopływie wód. W takich przypadkach można zastosować kilka alternatywnych sposobów opróbowania:

- próbniki pasywne (PDB — *Passive Diffusion Bag*);
- wymiana wody przy minimalnej wydajności (*minimum-purge sampling*) nazywana czasem również opróbowaniem pasywnym;
- pobór fragmentu słupa wody z zafiltrowanej części otworu bez zaburzania jego stanu (Nielsen (red.), 2005).

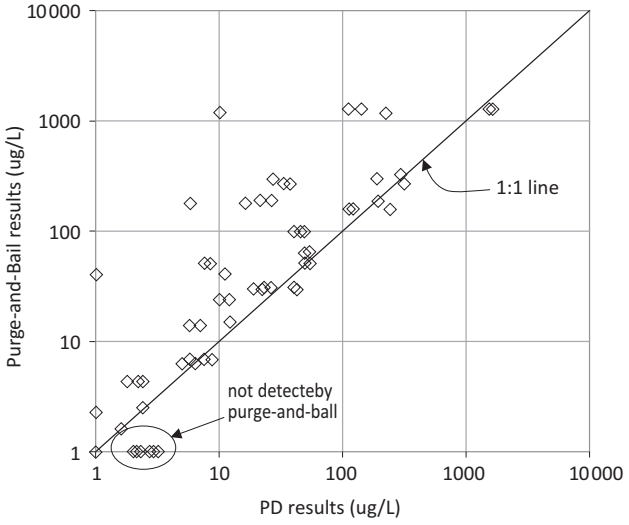
Próbniki pasywne (PDB – Passive Diffusion Bag)

Aktualnie obserwuje się dość intensywny rozwój metod związanych z zastosowaniem próbników pasywnych w różnych odmianach monitoringu środowiska (Bopp i in., 2004; Namieśnik i in., 2005; Verreydt i in., 2010; Zabiegała i in., 2010).

W przypadku wód podziemnych opróbowanie polega najczęściej na opuszczeniu na żądaną głębokość pojemnika z błon półprzepuszczalnych (stosowanych np. w dializie), wypełnionego wodą destylowaną. W pojemnikach pozostawionych w naturalnym otoczeniu wód podziemnych dzięki prawom dyfuzji już po kilku dniach wyrównują się stężenia substancji w opróbowywanych wodach podziemnych i w wodzie destylowanej w próbniku. Pozwala to po wydobyciu poddać analizie wodę z pojemni-

ków. Próbniki pasywne są również stosowane w celu określenia uśrednionego w czasie stężenia określonego zanieczyszczenia. Wtedy próbnik jest pozostawiany w otworze monitoringowym przez określony czas.

W stosunku do wód podziemnych jako pierwszy zastosował próbniki pasywne (Magaritz i in., 1989) badając występowanie metali śladowych. W Polsce pozytywne rezultaty metodą wprowadzoną przez (Magaritz i in., 1989) uzyskiwała (Zurek, 1993) dla głębokich otworów w piętrze triasowym rejonu Opola. Istotną zaletą stosowania próbników pasywnych w opróbowaniu otworów monitoringowych jest fakt, że nie wywołują one praktycznie zakłóceń w dopływie wód do otworu, gdyż nie ma pompowania (Dasika, Atwater, 1995; Divine i in., 2005). Czas, przez który próbnik powinien pozostawać w otworze, zależy od czasu niezbędnego do osiągnięcia równowagi i od wyrównania się zaburzeń związanych z zainstalowaniem próbnika. Efektywność PDB wymaga również rozpatrzenia czy w otworze dominuje przepływ poziomy przez filtr i w jakim stopniu występują przepływy pionowe. Próbnik pasywny dobrze oddaje skład wód otaczającej warstwy wodonośnej gdy dominuje poziomy przepływ przez filtr. Obecność przepływów pionowych w otworach monitoringowych o długim filtrze, wywołanych drobnymi różnicami ciśnień, może generować błędne wyniki opróbowania PDB. Porównanie rezultatów uzyskanych próbnikami pasywnymi oraz tradycyjnym pompowaniem (rys. 8.6) wskazuje na stosunkowo duże zróżnicowanie rezultatów i konieczność dokładnej analizy warunków badania (Divine i in., 2005). Próbniki pasywne mogą być również instalowane w wielopoziomowych otworach monitoringowych (Ronen i in., 1986, 1989).



Rysunek 8.6. Porównanie stężeń lotnych substancji organicznych (VOC) uzyskanych pasywnymi próbnikami (PD) oraz przez tradycyjną wymianę wody pompowaniem lub łyżkowaniem (Purge i Bail) wg (Divine i in., 2005).

Próbniki pasywne mimo wielu zalet posiadają również szereg ograniczeń i dlatego nie cieszą się pełnym uznaniem instytucji realizujących monitoring wód podziemnych. Jednym z istotnych ograniczeń jest np. możliwość stosowania próbników pasywnych tylko do niektórych węglowodorów lotnych (VOC), chociaż bardzo dobrze przydają się w analizie większości rozpuszczonych składników nieorganicznych i wielu organicznych (Nielsen (red.), 2005). Przykład oceny ilościowej zalet i błędów próbników pasywnych w zakresie oznaczania węglowodorów lotnych (VOC) oraz etenu i metanu pokazują (Dorgerloh i in., 2010). Autorzy stwierdzają możliwość efektywnego stosowania próbników pasywnych w sytuacjach dostatecznie intensywnego przepływu

wody przez strefę zafiltrowaną. Metodyka stosowania próbników pasywnych w monitoringu środowiska ciągle się rozwija i nowe możliwości są prezentowane także w postaci urządzeń komercyjnych (Mills i in., 2010; Snap Samplers, 2011; Zabiegała i in., 2010). Należy także wspomnieć o pasywnych próbnikach działających na zasadzie sorpcji substancji przepływających z wodą podziemną bądź wymywania substancji przez tą wodę. Takie próbniki szczelnie wypełniające filtr otworu obserwacyjnego i wypełnione odpowiednim sorbentem, umożliwiają poziomy przepływ wód podziemnych. Na podstawie ilości zaasorbowanych lub wymytych substancji można ocenić masę migrujących zanieczyszczeń i i wydatek badanej strugi wód podziemnych. Próbniki tego typu są określane symbolem (PFM — *Passive Flux Meter*). W tym zakresie odsyłamy do literatury specjalistycznej (Hatfield i in., 2004).

Wymiana wody przy minimalnej wydajności poboru (Low Flow i Minimum-Purge Sampling)

Specyficzną techniką stosowaną przy opróbowaniu wód podziemnych jest wymiana wody przy minimalnej wydajności poboru, znana w literaturze jako *Low Flow* lub *Minimum Purge* sampling (Nielsen, Nielsen, 2002; Powell, Puls, 1993; Puls, Barcelona, 1996; Sevee i in., 2000; Varljen i in., 2006). Według (PN-ISO 5667-18, 2004) jest to określane jako mikropompowanie oczyszczające. Obie metody różnią się nieco warunkami stosowania (tab. 8.4).

Tabela 8.4. Porównanie istotnych warunków stosowanych w metodach o minimalnej wydajności poboru: Low Flow i Minimum Purge EPA (2005)

Parametr	**Opróbowanie *Low Flow***	**Opróbowanie *Minimum Purge***
Współczynnik filtracji	wystarczający do utrzymania stałego zwierciadła wody w czasie opróbowania	zbyt niski aby umożliwić opróbowanie techniką *Low Flow*
Monitorowane substancje	wszystkie z wyjątkiem LNAPL	wszystkie z wyjątkiem LNAPL
Wydatek pompowania	500 mL/min do 100 mL/min zależnie od średnicy otworu i współczynnika filtracji	poniżej 100 mL/min
Objętość wypompowanej wody	niezbędna dla uzyskania stabilizacji parametrów np. PEW, mętność, O_2, Eh	większa niż objętość pompy i przewodów łączących z powierzchnią

Metody te są uważane za najmniej zmieniające skład wody w przypadku opróbowania otworów monitoringowych. Metody wymagają użycia dedykowanych pomp dla każdego otworu, zainstalowanych blisko środka strefy zafiltrowanej. Wydatki stosowane w trakcie opróbowania metodą *Low Flow* to około 100 mL/min lub mniej. Przed pobraniem próbki wymienia się minimalną objętość wody. Metoda jest uważana za odpowiednią do monitorowania wszystkich rodzajów naturalnych składników wody i rozpuszczonych zanieczyszczeń włączając w to lotne substancje organiczne (VOC, SVOC), pestycydy, PCB, inne składniki organiczne, radionuklidy i składniki mikrobiologiczne. Założeniem, które musi być spełnione przy opróbowaniu jest brak przepływów pionowych w badanym otworze monitoringowym.

Filtry wbijane (DP – Direct-Push Methods)

Metody poboru DP realizowane są w ramach różnego typu sondowań geotechniczych prowadzonych przez mechaniczne wciskanie małogabarytowych sond o różnym przeznaczeniu związanych z poznaniem profilu geologicznego i własności gruntów. Jedną

z tego typu końcówek może być filtr wbijany, umożliwiający po wprowadzeniu na określoną głębokość pobór próbek wody z przedziału udostępnionego filtrem. Wyróżnić można filtry odsłonięte lub zabezpieczone w czasie wbijania (Nielsen (red.), 2005). Odcinek opróbowany może być rzędu od kilku centymetrów do 1–1,3 m. Pozwala to na bardzo szczegółowy opis pionowego zróżnicowania składu wód podziemnych (pola hydrogeochemicznego) trudny do uzyskania tradycyjnymi otworami monitoringowymi.

Większość systemów DP jest zdolna osiągnąć głębokość 15 do 30 m, chociaż ciężki sprzęt o dużym nacisku jest zdolny w korzystnych warunkach osiągnąć rząd 60 m. Użycie zestawu DP z wyposażeniem do opróbowania wód oraz specjalistycznym wyposażeniem sond i próbników do identyfikacji profilu geologicznego jest o wiele prostsze od tradycyjnych metod wiertniczych. Pozwala na szybsze uzyskanie próbek i akwizycji danych, ale także w miarę potrzeb instalację stałych otworów monitoringowych.

Systemy DP są najczęściej stosowane w okresie wstępnego rozpoznania obszaru badań. Celem jest pobór pojedynczych próbek na określonych głębokościach lub większej liczby próbek charakteryzujących zmienność pionową w tym samym otworze (Schulmeister i in., 2004).

Próbki wód podziemnych mogą być pobierane natychmiast po wbiciu filtra na zaplanowaną głębokość. Otwory sondażowe mają niewielką średnicę, a jednocześnie strefa opróbowywana jest praktycznie uszczelniona od wpływu wyżej położonych stref i nie stwarza zagrożenia zmianą pierwotnych warunków redox przez kontakt z atmosferą lub utraty zanieczyszczeń lotnych (np. VOC).

Ograniczenia metod DP to praktyczna możliwość stosowania w gruntach luźnych jak utwory piaszczyste. Wbijanie sond w utwory grubo okruchowe lub skalne jest praktycznie niemożliwe.

Wydobycie próbek powinno się odbywać bez kontaktu z atmosferą jak to pokazano w systemie BAT (rys. 8.4) lub przez użycie pompki perystaltycznej połączonej przez przewód polietylenowy z filtrem (rys. 3.5). Wynika stąd kolejne ograniczenie, gdyż pompka perystaltyczna jest w stanie pompować wodę przy podciśnieniu rzędu 5–6 m H_2O. Z tego wynika, że głębokość opróbowania może być dużo większa ale zwierciadło wody opróbowywanej warstwy wodonośnej musi się ustalać na poziomie nie głębszym niż 5–6 m poniżej poziomu terenu. Trzeba także brać pod uwagę możliwość połączenia się warstw wodonośnych po zakończeniu opróbowania DP i wyciągnięciu sondy. Jest to zazwyczaj kontakt niewielki ale zaawansowane systemy DP przewidują w takim przypadku likwidację otworu przez cementowanie pod ciśnieniem (`www.geoprobe.com`).

Generalnie na rynku znajduje się wiele przyrządów związanych z metodą DP i wciąż pojawiają się nowe. Przy ich wykorzystaniu trzeba brać pod uwagę zarówno zalety jak i ograniczenia, a dobrym przewodnikiem jest nadal monografia dotycząca monitoringu wód podziemnych (Nielsen (red.), 2005).

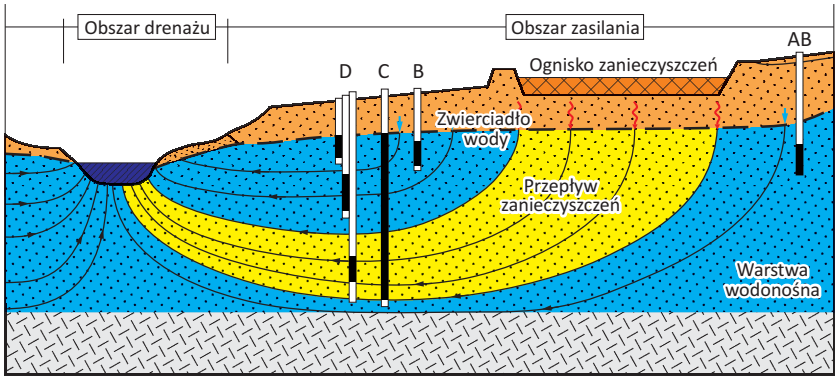
System Geoprobe (`www.geoprobe.com`, `www.ams-samplers.com`) jest przykładem aktualnie najbardziej rozbudowanego zestawu umożliwiającego pobór próbek wody metodą DP (*direct push*).

9 Przyczyny typowych błędów opróbowania

Błędy opróbowania mogą powstać na każdym z etapów opróbowania, obróbki próbek w terenie i podczas transportu do laboratorium (por. tab. 5.1). W tym rozdziale przedstawiono tylko błędy, które z doświadczenia można uznać za najbardziej typowe

9.1 Błędy związane z wyborem lokalizacji punktów monitoringu

Wybrane lokalizacje punktów monitoringu powinny być reprezentatywne dla monitorowanego systemu krążenia wód podziemnych. Nawet w prostych sytuacjach jak pokazana na rysunku 9.1 niezbędna jest podstawowa wiedza hydrogeologiczna, aby poprawnie zaprojektować lokalizację punktów monitoringowych. Problem ten został już częściowo opisany w poprzednich rozdziałach. Szczególnie złożona sytuacja ma miejsce w ośrodku szczelinowym lub szczelinowo-krasowym, gdzie poważne problemy generuje występowanie uprzywilejowanych stref przepływu trudnych do identyfikacji. W rozwiązaniu tego typu problemów mogą pomóc badania geofizyczne.



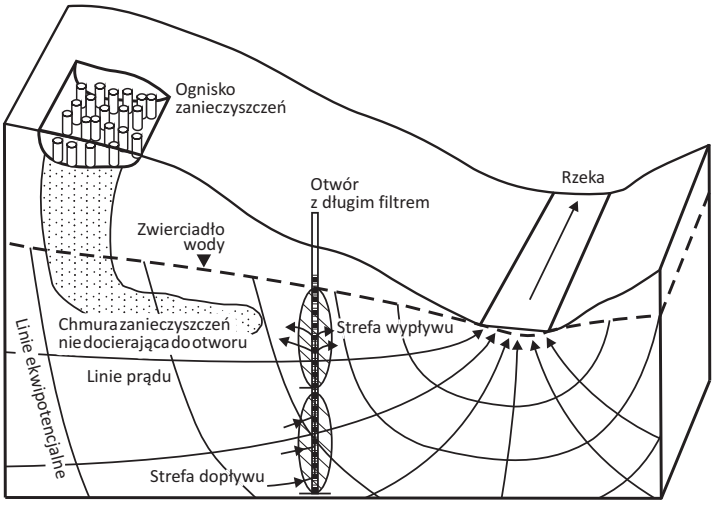
Rysunek 9.1. 3D charakter przepływu wód podziemnych i zanieczyszczeń w pojedynczej, izotropowej warstwie wodonośnej o swobodnym zwierciadle wody (wg Nielsen (red.) (2005), zmodyfikowany).

Objaśnienia: 1 – zakolorowano na żółto strefę aeracji, na pomarańczowo strefę migracji zanieczyszczeń wymywanych ze składowiska odpadów oraz na niebiesko wody niezanieczyszczone; A, B, C, D — otwory monitoringowe z zaczernionym położeniem filtrów

Rezultaty monitoringu, które uzyskamy z płytkich wód na przedpolu składowiska (otwór B) mogą prowadzić do nieprawidłowych wniosków o braku oddziaływania składowiska na wody podziemne. Wody w tej strefie nie będą zanieczyszczone, gdyż pochodzą z infiltracji wód opadowych niezanieczyszczonych przesiąkaniem przez składowisko. Zestaw otworów monitoringowych D z krótkimi filtrami na różnych głębokościach pozwala na właściwą ocenę zasięgu migracji zanieczyszczeń. Otwór z długim filtrem (C) może wywoływać przepływ pionowy przez filtr od punktów z lekko wyższym ciśnieniem (wysokością hydrauliczną) do miejsc o ciśnieniu niższym (por. rozdz. 9).

9.2 Błędy w konstrukcji monitoringowych otworów obserwacyjnych

Różnice wysokości hydraulicznych występują nawet w homogenicznym ośrodku porowym na skutek oddziaływania warunków brzegowych (tendencja do przepływu w głąb w obszarze zasilania i przepływu ku górze w obszarze drenażu do rzek itp. — por. rys. 9.2).



Rysunek 9.2. Przepływ w zbiorniku wód podziemnych, w którym występują różnice ciśnień w profilu pionowym. Przykład strefy drenażu, gdzie linie ekwipotencjalne wysokości hydraulicznych są wyższe w dolnej części zbiornika. Długi filtr otworu monitoringowego łączy strefy o różnym ciśnieniu. Woda skraca sobie drogę przez otwór, wywołując przepływ pionowy od dołu ku górze (wg Nielsen (red.) (2005) za (McIlvride, Rector, 1988).

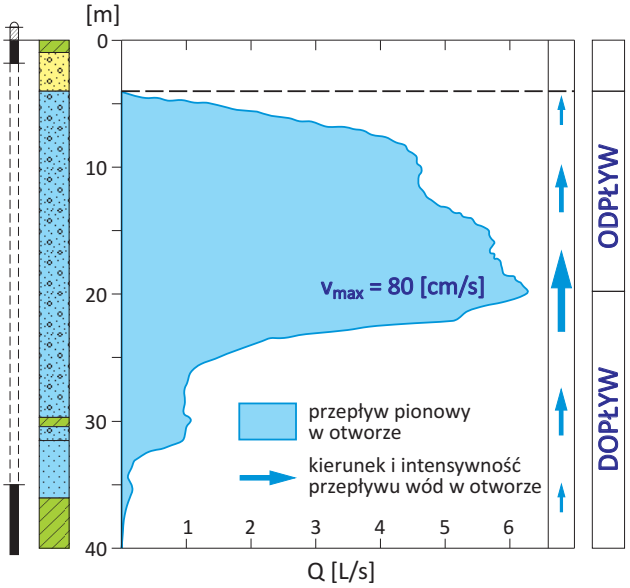
Przepływ pionowy może mieć miejsce nie tylko przez dłuższy filtr w otworze monitoringowym, ale także przez obsypkę żwirową wzdłuż flitra jak i odcinków niezafiltrowanych. W każdym przypadku niezbędne jest posiadanie dobrego modelu konceptualnego systemu krążenia wód podziemnych. Przykład ekstremalnego, udokumentowanego przepływu pionowego w otworze monitoringowym (rys. 9.3) pokazuje, że jest to możliwe nawet w homogenicznym ośrodku piaszczysto-żwirowym i warunkach stacjonarnych (bez pompowania otworu).

Pomiar przepływomierzem pionowym pokazuje narastanie przepływu w dolnej części otworu i jego stopniowy spadek na skutek rozpływu w części górnej. Maksymalna szybkość przepływu wody w otworze wyniosła $V_{max} = 80\,\mathrm{cm/s}$.

9.3 Błędy podczas opróbowania wód podziemnych

Opróbowanie wód podziemnych w trakcie monitoringu jest często związane z powstaniem błędów wynikających z niepełnej wiedzy o systemie krążenia wód (nieodpowiedni model konceptualny, słabo rozpoznane obszary zasilania i drenażu itp.), niedostatki w projektowaniu i procedurach monitoringowych (niewłaściwe materiały konstrukcyjne, niewłaściwa technologia opróbowania, niewłaściwa częstotliwość opróbowania) oraz inne czynniki. Rekomendacje dotyczące sposobu uniknięcia typowych błędów można znaleźć w wielu poradnikach dotyczących monitoringu (Nielsen (red.), 2005) oraz regulacjach ISO (np. (PN-ISO 5667-11, 2004; PN-ISO 5667-14, 2004; PN-ISO 5667-18, 2004).

Sposób oceny niepewności związanych z procesem opróbowania jest opisany szczegółowo w publikacji (Kmiecik, 2011) oraz w części III katalogu. W skrócie, niepewności



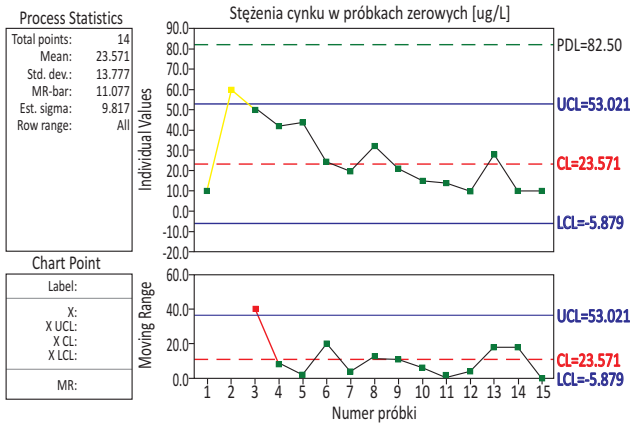
Rysunek 9.3. Przykład ekstremalnego przepływu pionowego w otworze monitoringowym ujmującym piaszczysto-żwirową warstwę wodonośną wg (Kleczkowski (red.), 1984).

związane z procesami opróbowania wód podziemnych i badaniami laboratoryjnymi składu chemicznego wód mogą być ujęte przez trzy rodzaje wariancji: (i) wariancję hydrogeochemiczną oddającą rzeczywistą zmienność mierzonych cech w badanym zbiorniku wód podziemnych, (ii) wariancję związaną z opróbowaniem, transportem i przechowywaniem próbek oraz (iii) wariancję analityczną zwiazaną z procedurą analityczną w laboratorium. Ostatnie dwie składowe wariancji są nazywane wariancją techniczną/wariancją opróbowania (Ramsey i in., 1992). Dane dostępne w literaturze świadczą o tym, że proces opróbowania w terenie może być odpowiedzialny za aż do 60% ogólnej niepewności związanej z analizą wód podziemnych (Prichard, 2004) i dlatego wymaga szczególnej uwagi. Wariancja techniczna nie powinna przekraczać 20% ogólnej wariancji hydrogeochemicznej dla badanej sieci monitoringowej (Thompson, 1999).

Szkolenie personelu realizującego opróbowanie wód podziemnych odgrywa bardzo istotną rolę (rys. 9.4). Zdrowy rozsądek przy rozwiązywaniu problemów związanych z opróbowaniem też jest pożądany.

Bardzo trudnym problemem jest przenoszenie zanieczyszczeń w procesie opróbowania z punktów monitoringowych zawierających wody zanieczyszczone do punktów monitoringu z wodami czystymi (Parker, 1994). Proces ten ma spolszczoną nazwę kros-kontaminacji (*cross-contamination*). Dobrym choć kosztownym rozwiązaniem tego problemu jest stosowanie sprzętu jednorazowego użytku (wężyki łączace, flitry membranowe, proste próbniki) itp.). Proces kros-kontaminacji można znacznie ograniczyć jeśli opróbowanie zaczynamy od otworów monitoringowych z wodami czystymi, przechodząc później do coraz silniej zanieczyszczonych. Poza tym próbki wody powinny mieć minimalną styczność z wyposażeniem i powinny być pobierane bez kontaktu z atmosferą (por. rys. 8.3). Czułość składników wód podziemnych na zmiany związane z procedurą opróbowania jest podsumowana w tabeli 9.1.

Opróbowanie w terenie jest często prowadzone w trudnych warunkach (kurz, nasłonecznienie, zamarzanie, spaliny i opary paliwa samochodowego lub agregatów prądotwórczych itp.). Trzeba dołożyć wszelkich starań by wpływ tych czynników na proces opróbowania był jak najmniejszy.



Rysunek 9.4. Zmniejszanie się stężenia cynku Zn w próbkach zerowych pobieranych w czasie opróbowania sieci monitoringu regionalnego jako efekt szkolenia i wdrażania się grupy próbobiorców do procedur QA/QC wg (Witczak i in., 1994).

Tabela 9.1. Czułość typowych wskaźników jakości wód podziemnych na sposób pompowania przy poborze próbek wody podziemnej (wg (EPA, 1991a)

Typ składników	Przykładowe składniki lub mierzone parametry	Pompka membranowa	Próbniki łyżkowe jedno i dwuzaworowe	Mecha-niczne pompki głębinowe	Pompki napędzane gazem	Pompki ssące
Lotne substancje organiczne (VOC)	Chloroform Trichloroeten CH_3Hg	(6)	(4)	(3)	(1)	(1)
Gazy rozpuszczone w wodzie. Szybko zmienne parametry fizyko-chemiczne	O_2, CO_2 pH, Eh, PEW_{25}	(6)	(4)	(3)	(1)	(1)
Metale i śladowe substancje nieorganiczne. Substancje zredukowane	Fe, Cu, NO_2^-, HS^-	(6)	(4)	(5)	(2)	(2)
Główne kationy i aniony	K^+, Na^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Cl^-, SO_4^{-2}	(6)	(5, 4)	(5)	(5)	(5)

Objaśnienia: czułość składników wody na sposób opróbowania wzrasta w górę tabelki; wiarygodność (reprezentatywność) uzyskanych próbek wody rośnie ku lewej części tabelki. Ocena sposobów poboru: (1) – nieprzydatne, niezalecane sposoby poboru; (2) – odpowiednie, jeśli przyrządy zbudowane są z właściwych materiałów; (3) – odpowiednie jeśli proces pompowania jest dobrze zaprojektowany i kontrolowany; (4) – odpowiednie, pod warunkiem właściwej wymiany wody w otworze monitoringowym; (5) – odpowiednie; (6) – najbardziej przydatne w większości sytuacji.

9.4 Błędy podczas analitycznych pomiarów terenowych

Niedostateczna precyzja analitycznych pomiarów terenowych może wynikać z następujących przyczyn:

- złego funkcjonowania przyrządów pomiarowych w trudnych warunkach terenowych,
- błędów próbobiorcy,
- warunków środowiskowych w miejscu pomiaru (kurz, spaliny itp.).

Dobrym sposobem uniknięcia tego typu błędów w czasie pomiarów obligatoryjnie wykonywanych w terenie (Eh, pH, O_2, PEW) jest realizacja pomiarów na dwu równoległych zestawach przyrządów. Różnice w odczytach obu przyrządów powinny mieścić się na wymaganym poziomie (por. np. wskaźnik Potencjał redox – Eh str. 161).

9.5 Inne typowe błędy opróbowania wód podziemnych

Oprócz opisanych wyżej typowych błędów opróbowania możemy mieć do czynienia z szeregiem innych zdarzeń, które mogą prowadzić do obniżenia jakości analiz wód podziemnych. Dość często spotyka się błędy wynikające ze złego oznakowania próbek. Powszechnie spotykanym problemem jest penetracja do pojemników z próbkami wody lotnych substancji z paliwa i spalin i/lub lotnych chemikaliów używanych do obróbki próbek wody. Odpowiednio przygotowane procedury kontroli jakości w procesie opróbowania mogą pomóc w zmniejszeniu wpływu tych czynników na ogólną jakość monitoringu wód podziemnych.

10 Praktyczne procedury poboru próbek wody w terenie

10.1 Zasady ogólne

Uzyskanie wyników analiz wody o dostatecznej pewności wymaga właściwego postępowania przy opróbowaniu terenowym, przy preparowaniu i obróbce próbek wody w terenie i w laboratorium oraz w trakcie samej analizy. Szacuje się, że w całości sumy błędów około 30% powstaje przy poborze i transporcie próbek, około 60% przy obróbce i przygotowaniu próbek do analizy w laboratorium. Błędy samego pomiaru analitycznego zazwyczaj nie przekraczają 10%.

Zgodnie z obowiązującymi przepisami (m.in. (RMŚ, 2011a) badania składu chemicznego wód podziemnych powinny wykonywać laboratoria posiadające wdrożony system jakości zgodny z normą (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005). Oznacza to, że laboratoria te muszą stosować procedury kontroli jakości w odniesieniu do poboru próbek, jak również metod ich analizy. Zagadnienie kontroli jakości/zapewnienia jakości w monitoringu wód podziemnych oraz szacowania niepewności oznaczeń z uwzględnieniem poboru próbek jest omówione szczegółowo w publikacji (Kmiecik, 2011).

Sposób postępowania pozwalający na uniknięcie błędów jest nieraz bardzo uciążliwy i dlatego często niesłusznie pomijany lub upraszczany. Zrozumienie celu, jakiemu służą poszczególne procedury, jest bardzo istotnym elementem, pozwalającym uniknąć błędów.

Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych zawarte są w normie: (PN-ISO 5667-11, 2004) „Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych". Dotyczą one badań prowadzonych w celu ogólnego rozpoznania wód podziemnych – nie obejmują pobierania próbek związanych z codzienną kontrolą wód podziemnych wydobywanych do spożycia lub innych celów. W dokumencie zaznaczono jednak, iż z powodu złożoności systemów wód podziemnych wiele specyficznych zastosowań pobierania próbek wymaga specjalistycznych wskazówek hydrogeologicznych, które można znaleźć m.in. w niniejszym poradniku.

Najważniejsze zasady postępowania zapewniającego poprawne opróbowanie wód (wynikające również z wytycznych normy (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005)) są następujące:

- Całe wyposażenie, aparatura i sprzęt terenowy powinny być czyste i sprawne do wykonania założonych badań.
- Naprawy sprzętu i obserwowane niedomagania trzeba rejestrować.
- Należy zachować właściwe warunki bezpieczeństwa osób prowadzących opróbowanie (np. ostrożność w obchodzeniu się z chemikaliami, itp.).
- Metody opróbowania powinny być standardowe i wypróbowane (zwalidowane). Zmiany wprowadzać należy dopiero po upewnieniu się, że rezultaty są lepsze, niż przy stosowaniu metody standardowej.

10.2 Zabezpieczenie próbek przed kontaminacją (zanieczyszczeniem)

Próbki wód podziemnych pobierane są zazwyczaj w miejscach oddalonych od laboratorium, które wykonuje analizy tych wód. Sposób, w jaki próbki te dostarczane są do laboratorium ma istotne znaczenie dla wiarygodności uzyskiwanych z tych próbek wyników analiz. Wytyczne ogólne dotyczące tych zagadnień zawarte są w normach ISO 5667-1:2008 (Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 1: Wytyczne opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania) i ISO 5667-3:2005 (Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody).

Typowych błędów wywołujących zanieczyszczenie próbek wody przy ich poborze można uniknąć stosując się do podanych niżej zasad:

- Pomiary terenowe (np. pH) powinny być wykonywane w odrębnej części próbki wody wylewanej po pomiarze. Nigdy na próbce pobieranej do laboratorium.
- Pojemniki na wodę nowe i używane muszą być wymyte zgodnie z procedurą (por. rozdz. 8.2). Pojemniki są najczęściej przygotowane już przez laboratorium analizujące próbki. Sposób mycia w innych przypadkach należy każdorazowo uzgodnić z laboratorium wykonującym analizę.
- Należy używać wyłącznie typów pojemników zalecanych do danego oznaczenia, podanych w części III katalogu na metryce każdego wskaźnika. Wymaganą objętość próbki ustala laboratorium wykonujące analizę.
- Pojemnikami na próbki wody nie mogą być pojemniki używane do innych celów. Szczególnie nie wolno używać pojemników, w których przechowywano w laboratorium odczynniki o wysokim stężeniu.
- Wszystkie odczynniki utrwalające próbki i ich pojemniki przed użyciem w terenie powinny być przetestowane pod kątem ich czystości.
- Utrwalanie próbek prowadzić należy zgodnie z zalecaną procedurą podaną w części III katalogu na metryce każdego wskaźnika. Należy używać tylko odczynników o wysokiej czystości (cz.d.a. i wyższe), sprawdzonych przez laboratorium.
- Przy jednoczesnym utrwalaniu większej liczby próbek należy obrabiać wspólnie próbki jednakowo utrwalane, aby nie pomylić odczynników.
- Korki butelek na próbki do analizy składników organicznych należy izolować umytą odpowiednim rozpuszczalnikiem folią teflonową lub aluminiową.
- Wewnętrznej części pojemników ani korków nie należy dotykać zabrudzonymi rękami, rękawiczkami itp.
- Pojemniki na próbki wody muszą być trzymane w czystym otoczeniu (bez kurzu, dymu, brudu). Bardzo ważna jest również czystość pojazdu transportowego.
- Produkty lotne (np chloroform do konserwacji próbek, benzyna, olej napędowy) oraz gazy wydechowe samochodu lub silnika spalinowego pompy, kompresora generatora itp. również mogą być przyczyną kontaminacji próbek. Dotyczy to także dymu papierosowego, który może zanieczyszczać próbki wody.
- Aparatura do filtracji wody musi być utrzymywana w czystości przez przemywanie odpowiednimi roztworami a w czasie transportu owinięta czystą folią aluminiową. Jeśli jest taka możliwość najlepiej stosować do filtracji sprzęt jednokrotnego użytku.
- Przewodności elektrolitycznej wody nie wolno mierzyć w próbce wody użytej do pomiaru pH (KCl dyfundujący z elektrody pH może zmienić przewodność).
- Nie wolno próbek wystawiać na słońce. Należy je przechowywać w chłodnym miejscu zgodnie z zasadami podanymi w części III katalogu na metryce każdego wskaźnika.

- Próbki należy niezwłocznie dostarczyć do laboratorium, nawet jeśli dopuszczalny czas przechowywania próbki podany w części III katalogu na metryce danego wskaźnika jest dłuższy.
- Osoba pobierająca próbki powinna mieć czyste i nie spocone ręce oraz powstrzymać się od palenia papierosów w czasie pracy z próbkami.

10.3 Przygotowanie do wyjazdu w teren

Jakość badań w dużym stopniu zależy od właściwego technicznego przygotowania wyjazdu w teren (Garret, 1988). Są to czynności proste, ale bardzo często decydujące o powodzeniu opróbowania, dlatego warto niektóre wskazania przytoczyć.

Przed wyjazdem należy:

- Skompletować niezbędne instrukcje i procedury dotyczące sposobu opróbowania i zapoznać się z nimi.
- Przygotować marszrutę i program opróbowania.
- Przygotować listę wymaganego sprzętu i materiałów.
- Upewnić się, że pojemniki na próbki zostały umyte zgodnie z procedurą.
- Upewnić się, czy laboratorium przygotowało odczynniki i wzorce niezbędne do konserwacji próbek i pomiarów terenowych.
- Sporządzić listę czynności kontrolnych przed wyjazdem w teren.
- Zawiadomić laboratorium o przewidywanym terminie dostarczenia i o ilości pobieranych w terenie próbek wody.

Lista czynności kontrolnych powinna w typowych warunkach obejmować:

- Sprawdzenie i kalibrację przyrządów używanych do pomiarów terenowych (pehametr, konduktometr, jonometr, termometry itp.).
- Uzupełnienie niezbędnego zapasu odczynników do konserwacji próbek i pomiarów terenowych.
- Uzyskanie roztworów buforowych do kalibracji pH w zakresie bliskim oczekiwanego w badanych wodach (często kalibrację tę wykonuje laboratorium).
- Zabranie roztworu KCl do elektrod pH.
- Przygotowanie map samochodowych i niezbędnych map z lokalizacją punktów opróbowania, protokołów opróbowania i pomiarów terenowych, pojemników na próbki i ich metryczek, odczynników konserwujących próbki, pipet, instrukcji itp.
- Sprawdzenie, czy jest woda destylowana i czyste naczyńka do pomiarów i kalibracji przyrządów w terenie.
- Jeżeli przewidziano filtrację próbek w terenie to należy sprawdzić kompletność i sprawność aparatury i zabezpieczyć aparat przed zanieczyszczeniem.
- Przygotowanie stosownych opakowań (kontenery) na sprzęt i próbki.

10.4 Praktyczne postępowanie z próbkami wody

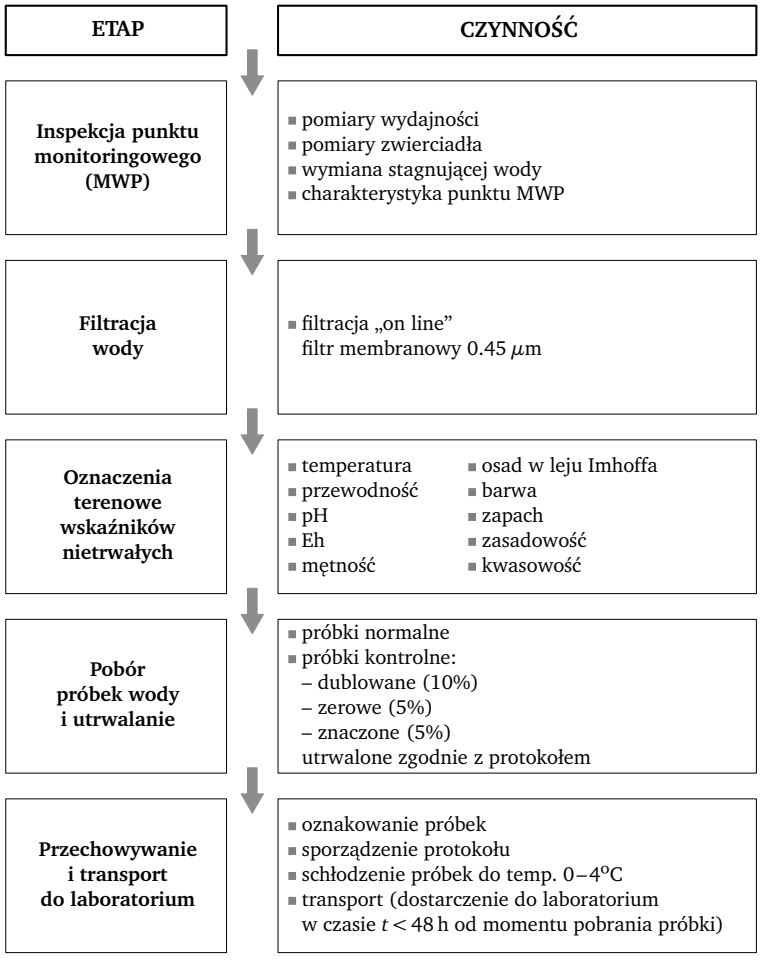
Przygotowanie projektu opróbowania dla większego programu monitoringowego wymaga, po ustaleniu zakresu badań, szeregu dodatkowych uzgodnień w celu pogodzenia wymagań odnośnie poboru próbek podanych dla poszczególnych wskaźników z programem ogólnym całej analizy.

Laboratorium określa wymogi odnośnie objętości próbki niezbędnej do poszczególnych oznaczeń oraz podział całości próbki na pojemniki o różnym sposobie utrwalania i przechowywania próbek. Jest to uzależnione od stosowanej do badań metodyki. Ważne jest aby skontaktować się z laboratorium przed poborem próbek, uzgodnić zakres oznaczeń i uzyskać niezbędne informacje dotyczące poboru próbek.

Należy przemyśleć sposób obróbki i przechowywania próbek tak, aby nie nastąpiło zanieczyszczenie wzajemne odczynnikami konserwującymi. Np. próbki do oznaczania mikrozanieczyszczeń organicznych mogą ulec zanieczyszczeniu przez opary chloroformu używanego do konserwacji próbek przeznaczonych do oznaczania związków azotowych.

RMWP dorzecza górnej Wisły (1993 r.)

Przykład procedury postępowania dla regionalnego monitoringu jakości wód podziemnych (RMJWP) realizowanego w 1993 r. w dorzeczu górnej Wisły przez zespół AGH pod kierownictwem prof. Stanisława Witczaka (Phare, 1991–1994), orientuje w większości problemów szczegółowych omówionych w rozdziale 6 (rys. 10.1). Dla pełniejszego zrozumienia zasad opróbowania trzeba przyjęte ustalenia skonfrontować z wymogami odnośnie poboru i konserwacji próbek podanymi w szczegółowej części Katalogu na karcie skróconej charakterystyki poszczególnych wskaźników.



Rysunek 10.1. Schemat opróbowania i obróbki próbek wody w ramach Regionalnego Monitoringu Jakości Wód Podziemnych (RMJWP) zlewni górnej Wisły wg (Witczak i in., 1993).

Pokazana procedura (rys. 10.1) powinna przewidywać:

- wykonanie polowych oznaczeń własności i składników łatwo ulegających zmianom lub charakteryzujących aktualny stan wody,
- pobór próbek wody do oznaczeń analitycznych przewidywanych programem konkretnego monitoringu,

- pobór próbek w ramach programu kontroli jakości (QA/QC).

W warunkach polowych przewidziano oznaczenia większości wskaźników (10) zalecanych wówczas przez PIOŚ (PIOŚ, 1991) obligatoryjnie do wykonywania bezpośrednio u źródła wody.

Oznaczenia analityczne w laboratorium obejmowały 44 wskaźniki. Próbki do wszystkich oznaczeń, zgodnie z zaleceniami (por. rozdz. 9) filtrowano bezpośrednio w terenie bez styczności próbki z powietrzem (rys. 8.3) przez filtr membranowy 0,45 μm o dużej średnicy $d = 142$ mm (por. tab. 8.3).

Próbki do poszczególnych oznaczeń pobierano aż do 10 pojemników (rys. 10.1). Duża liczba pojemników pozwalała spełnić wymogi związane z różną konserwacją próbek dla poszczególnych oznaczeń, oraz zmniejszyć liczbę operacji związanych z dzieleniem i obróbką próbek w laboratorium (a więc wyeliminować te źródła ewentualnych błędów).

Pobór i transport próbek w RMJWP zlewni górnej Wisły odbywał się specjalnym pojazdem terenowym pozwalającym na przewóz próbek o większej objętości. Dlatego objętość próbek przyjęto z pewnym nadmiarem w stosunku do rutynowych potrzeb laboratorium licząc się z potrzebami wprowadzanego w tym samym czasie w laboratorium programu kontroli jakości procesu analitycznego.

Poszczególne pojemniki przygotowywano następująco:

- **Pojemnik A**: 1000 cm^3; polietylenowy (PE).
  Próbka filtrowana, bez konserwacji, schłodzona do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Zasadowość (oznaczenie w celu obliczenia agresywnego CO_2 oraz kontrolne w stosunku do pomiaru w terenie).
  - Chlorki.
  - Siarczany.
  - Odczyn pH (kontrolnie w stosunku do pomiaru w terenie).
  - Przewodność elektrolityczna właściwa (kontrolnie w stosunku do pomiaru w terenie).
- **Pojemnik B**: 5000 cm^3; szklany (S).
  Próbka filtrowana, bez konserwacji, pojemnik szczelnie zamknięty, schłodzony do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Rozpuszczony Węgiel Organiczny RWO,
  - Substancje ropopochodne,
  - Chloroform,
  - Tetrachloroeten (czterochloroetylen),
  - Trichloroeten (trójchloroetylen),
  - Pestycydy (DDT, DDE, DDD, gamma HCH-lindan, metoksychlor-DMDT).
- **Pojemnik C**: 500 cm^3; polietylenowy (PE).
  Próbka filtrowana, bez konserwacji, schłodzona do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Krzemionka,
  - Fluorki.
- **Pojemnik D**: 2000 cm^3; szklany (S),
  Próbka filtrowana, schłodzona do około 4 °C. Do pojemnika dodawano chloroform $CHCl_3$ (4 cm^3 na 2000 cm^3) w celu powstrzymania lub znacznego spowolnienia procesów biochemicznych.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Substancje rozpuszczone,

- $N\text{-}NO_3$,
- $N\text{-}NO_2$,
- $N\text{-}NH_4$,
- $N_{org.}$ (wg Kieldahla),
- Fosforany,
- Detergenty anionowe.

- **Pojemnik E**: 1000 cm^3; polietylenowy (PE).
  Próbka filtrowana, schłodzona do około 4 °C. Próbka zakwaszona stężonym kwasem azotowym do pH < 2 (5 cm^3 HNO_3 na 1000 cm^3).
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Twardość ogólna,
  - Magnez Mg,
  - Mangan Mn,
  - Potas K,
  - Sód Na,
  - Wapń Ca,
  - Żelazo Fe,
  - Bor B,
  - Chrom ogólny Cr,
  - Cynk Zn,
  - Glin Al,
  - Kadm Cd,
  - Nikiel Ni,
  - Ołów Pb.

- **Pojemnik F**: 150 cm^3; szklany (SS).
  Próbka filtrowana, schłodzona do około 4 °C. Do pojemnika dodawano stężony kwas azotowy HNO_3 do pH < 1 (1 cm^3 na 150 cm^3) oraz 4 cm^3 5% roztworu nadmanganianu potasowego $KMnO_4$ (bezrtęciowego).
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Rtęć Hg.

- **Pojemnik G**: 1000 cm^3; szklany (S).
  Próbka filtrowana, schłodzona do około 4 °C. Do pojemnika dodawano kwas ortofosforowy H_3PO_4 do pH < 4 (0,5 cm^3 na 1000 cm^3) oraz 1 gram siarczanu miedziowego.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Fenole lotne (indeks fenolowy).

- **Pojemnik H**: 500 cm^3; szklany (S).
  Próbka filtrowana, schłodzona do około 4 °C. Do pojemnika dodawano kwas siarkowy H_2SO_4 (0,5 cm^3 na 500 cm^3).
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Utlenialność (ChZT-$KMNO_4$)
  - Współczynnik absorpcji UV (A 254)

- **Pojemnik J**: 1000 cm^3; szkło ciemne (SS).
  Próbka filtrowana, schłodzona do około 4°C, przechowywana w ciemności.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA (Benzo-a-piren).

- **Pojemnik K**: 250 cm^3; szklany (S).
  Próbka filtrowana, schłodzona do około 4 °C.
  Do pojemnika dodano szczyptę sproszkowanego marmurku ($CaCO_3$).

Oznaczenia w laboratorium:

- Agresywny dwutlenek węgla.

Program kontroli jakości przewidywał (rys. 10.1) pobór próbek terenowych ślepych (zerowych – 5%), powtarzanych (dublowanych – 10%) i znaczonych (z dodatkiem analitu – 5%). Problem ten został omówiony w rozdz. 11.3. Przykładowy protokół poboru próbek przedstawiono na rysunkach 10.2 i 10.3.

PROTOKÓŁ POBRANIA PRÓBKI WODY Rodzaj punktu: (sw) sk, p, ź
Regionalnego Monitoringu Wód Podziemnych (RMWP)
RZGW Kraków
Nr punktu RMWP 49

Charakterystyka ogólna punktu:
Miejscowość RUSZCZA Gmina KRAKÓW Woj. Kraków
Użytkownik Wydział Wodny MTS
Adres punktu Ujęcie wody – pas D Tel. 46-69

Ilość czynnych studni użytkownika 13 Nr studni wg użytk. S-11
Stratygrafia ujętej warstwy wodonośnej Q
Głębokość występowania ujętej w–wy wodonośnej od 8,0 do 26,5 mppt
Głębokość dynamicznego zwierciadła wody 15,5 mppt
Głębokość statycznego zwierciadła wody 8,0 mppt
Głębokość do dna studni 30,0 mppt
Filtr od 21,9 do 26,1 mppt; d = 356 mm
Objęt. otworu od zwierciadła dyn. do dna (sk) lub dołu filtra (sw,p): 1,1 m^3
Objętość wypompowanej wody przed pobraniem próbki: – m^3
Wydatek wody studni (źródła) 34,0 m^3/h

Sposób pobrania próbki wody (pompą użytkownika, pompa własna MP1, próbnik, itp) pompa użytkownika

Wyniki oznaczeń terenowych:

	Oznaczany wskaźnik	Rodzaj przyrządu	Wynik
1.	Temperatura na wypł.[°C]	termometr el.	10,3 °C
2.	Przewodn. el. wł.[μS/cm]	kondukt. typ CP-315	930 μS/cm
3.	Odczyn pH	pehametr typ CC-315	7,2
4.	Potencjał redox Eh [mV]	pehametr	– 5 mV
5.	Mętność	cyl. turbid.	< 5 JTU
6.	Osad w leju Imhoffa	lej	< 0,5 ml/dm^3
7.	Barwa	Hach	5 jednostek
8.	Zapach	organolept.	1 R
9.	Zasadowość p	miareczk.	6,68 mval/dm^3
	Zasadowość m	– " –	0,0 – " –
10.	Kwasowość	miareczk.	0,85 mval/dm^3

Oznaczenia terenowe wykonał: Kajetan d'Obyrn Data: 1993.05.11

Rysunek 10.2. Przykładowy protokół pobrania próbki w monitoringu regionalnym wg (Witczak i in., 1993).

Pobór próbki wody mineralnej (2012 r.)

Każdorazowo przed wyjazdem w teren w celu poboru próbek wody należy dobrze rozpoznać teren badań, rodzaj punktu poboru oraz określić zakres wskaźników, które mają być oznaczone w pobranych próbkach.

Określenie miejsca i rodzaju punktu poboru jest niezwykle pomocne, jeśli próbki wody mają być pobierane nie bezpośrednio z kranu, ale z innych, mniej dogodnych rodzajów punktu poboru, jak np. ze studni głębinowych.

Symbol pojemnika	Typ* pojem–nika	Pojemność pojemnika cm3	Sposób utrwalenia
A	(S),PE	1000.	ok.4°C
B	(S)	5000.	ok.4°C
C	(PE)	500.	ok.4°C
D	(S)	2000.	+4ml/2l chloroform ok.4°C
E	S,(PE)	1000.	+. 5..ml/1l stęż.HNO_3 ok.4°C
F	S,PE (PP)	150	+.1..ml stęż.HNO_3,ok.4°C + 4. ml 5% $KMnO_4$ (bez Hg)
G	(S)	1000.	+.0.5ml H_3PO_4 + 1. g $CuSO_4$/1,5l, ok.4°C
H	(S)	500.	+ 1. ml stęż.H_2SO_4/1.l
I	(S),SS	1000.	ok.4°C
K	S,(PE)	250	+ marmurek

* – S – szkło,SS–szkło spec.PE – polietylen, PTFE – teflon, PP–polipropylen

Data poboru próbki 1993.05.11 godz. 11 00

Próbkę pobrał: Kajetan d'Obyrn

Przekazanie próbki do laboratorium: Data 1993.05.11 godz. 16 30

Nazwa laboratorium: WIOŚ Tarnów

Uwagi dotyczące opróbowania:

1. Materiały z którymi mogła zetknąć się próbka wody:
   Filtr: stal, siatka nylon.
   Rury nadfilrowe, pompa, rury pompowe:
   Kurek probierczy, sprzęt do opróbowania: Fe, Cu, Zn, PE, stal nierdz.

2. Inne uwagi:

Rysunek 10.3. Przykładowy protokół pobrania probki w monitoringu regionalnym wg (Witczak i in., 1993). Specyfikacja pobranych próbek wody i sposobu ich utrwalania (wszystkie probki były filtrowane przez filtr 0,45 μm jeśli nie zaznaczono inaczej).

Należy wówczas zaopatrzyć się w odpowiedni sprzęt pomocniczy (m.in. pompy, wężyki plastikowe, złączki), który ułatwi pobór.

Poniżej opisano przykładowy pobór próbki wody mineralnej, zawierającej siarkowodór i związki siarki(II) ze studni głębinowej, w której wykonano analizę zgodnie z zakresem tzw. dużej analizy (zakres badań pełnych wykonywanych w związku z oceną i kwalifikacją wody zgodny z załącznikiem nr 3 do rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych (RMZ, 2011) (Dz.U. 2011 nr 85 poz. 466).

Pobór próbek odbywał się w ramach badań własnych Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie.

Analizy na zawartość jonów głównych oraz metali ciężkich wykonywane były w akredytowanym laboratorium hydrogeochemicznym KHGI AGH[1] (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050), pozostałe oznaczenia wykonywane były przez akredytowane Laboratorium WIOŚ w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 176).

Załącznik 1/PO-10 **Procedura Ogólna. Załącznik 1**
Wyd. 2
Data wydania: 01.06.2009
Nr strony: 1/1

Protokół pobierania próbek wody

akademia górniczo-hutnicza im. st. staszica w krakowie
wydział geologii, geofizyki i ochrony środowiska
katedra hydrogeologii i geologii inżynierskiej

PROTOKÓŁ

Pobierania próbek wody
nr 213/H/12

Nazwa punktu poboru	ST 5		
Lokalizacja	BUKOWISKO		
Kod próbki	2012/H		
Data	16.11.2012	**Godzina**	11.30
Rodzaj punktu poboru	STUDNIA GŁĘBINOWA		
Metoda poboru	PN-ISO 5667-11:2004		
Uwagi			

SPECYFIKACJA POJEMNIKÓW

Lp.	Materiał*	Objętość [ml]	Filtracja** [0,45 µm]	Utrwalanie	Uwagi
1	PE	100	+	+ HNO_3	
2	S	500	—	+ DWUCHROMIAN POTASU	
3	S	1000	—	—	
4	PE	1000	—	—	
5	S	50	—	—	
6	S	50	—	—	
7	PE	100	—	—	
8					
9					
10					

* S – szkło, PE – polietylen, PP – polipropylen, etc.
** sposób uzupełniania: +/– (TAK/NIE)

Nazwisko osoby pobierającej próbkę: ROBERT ZDECHLIK

Rysunek 10.4. Przykładowy protokół poboru próbki wody mineralnej przez akredytowanego próbobiorcę z laboratorium hydrogeochemicznego KHGI AGH.

[1]Laboratorium posiada również akredytację PCA na pobór próbek wód podziemnych.

W terenie wypełniono „Protokół poboru próbki” (rys. 10.4), zawierający informacje takie jak nazwa i lokalizacja punktu poboru, kod próbki nadany w laboratorium, data i godzina poboru, rodzaj punktu poboru, zastosowaną metodę poboru oraz specyfikacje pojemników. Protokół posiada własny unikalny numer.

Do protokołu poboru wypełniono także „Kartę pomiarów terenowych” (rys. 10.5).

Załącznik 2/PO-10 **Procedura Ogólna. Załącznik 2**
Wyd. 2
Data wydania: 01.06.2009
Karta pomiarów terenowych
Nr strony: 1/1

AGH akademia górniczo-hutnicza im. st. staszica w krakowie, wydział geologii, geofizyki i ochrony środowiska, katedra hydrogeologii i geologii inżynierskiej

Karta pomiarów terenowych do protokołu nr 213/H/12

Nazwa punktu poboru: ST 5

Data: 16.11.2012

Parametr		Norma/metoda badawcza	Wynik badania	Uwagi
wygląd zewnętrzny	—	organoleptyczna	KLAROWNY	
barwa	[mg Pt/l]	kolorymetryczna	27	
mętność	[mg SiO_2/l]	kolorymetryczna	9,3	
zapach	—	organoleptyczna (intensywność 0-5)	H_2S 1-2	
smak	—	organoleptyczna	GORZKAWY	
pH	—	Procedura Badawcza PB-02 Wyd. 1 z dnia 12.03.2009	7,09	
Potencjał redoks Eh	[mV]	elektrochemiczna	−347	
Przewodność elektrolityczna właściwa	[mS/cm]	PN-EN 27888:1999	5,12	
Temperatura	[°C]	elektroniczny za pomocą termopary	9,7	
Tlen rozpuszczony	[mg O_2/l]	PN-EN 25814:1999	0,1	

Podpis osoby wykonującej badania

Rysunek 10.5. Karta pomiarów terenowych do protokołu z rys. 10.4.

W terenie oznaczono parametry nietrwałe (rys. 10.5): barwę, mętność, zapach i smak.

W naczyniu przelewowym, pozwalającym na ciągłą wymianę wody podczas pomiaru zmierzono:

- Odczyn pH,
- Potencjał redoks Eh,
- Przewodność elektrolityczną właściwą,
- Temperaturę,
- Tlen rozpuszczony O_2.

Próbki wody pobrano do kilku różnych pojemników (rys. 10.4):

- pojemnik 100 mL, polietylenowy (PE),
  Próbka filtrowana przy użyciu filtrów strzykawkowych o średnicy 0,45 μm, zakwaszona stężonym kwasem azotowym(V) do pH około 2 (1 mL HNO_3 na 100 mL próbki), schłodzona do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Srebro Ag,
  - Glin Al,
  - Arsen As,
  - Bor B,
  - Bar Ba,
  - Beryl Be,
  - Bizmut Bi,
  - Wapń Ca,
  - Kadm Cd,
  - Kobalt Co,
  - Chrom Cr,
  - Miedź Cu,
  - Cez Cs,
  - Żelazo Fe,
  - Gal Ga,
  - Rtęć Hg,
  - Potas K,
  - Lit Li,
  - Magnez Mg,
  - Mangan Mn,
  - Molibden Mo,
  - Sód Na,
  - Nikiel Ni,
  - Fosfor P jako fosforany PO_4,
  - Ołów Pb,
  - Rubid Rb,
  - Siarka S jako siarczany SO_4,
  - Selen Se,
  - Krzem Si jako krzemionka SiO_2,
  - Cyna Sn,
  - Stront Sr,
  - Tellur Te,
  - Tytan Ti,
  - Tal Tl,
  - Uran U,
  - Wanad V,
  - Wolfram W,

- Cynk Zn,
- Cyrkon Zr.

- pojemnik 100 mL, polietylenowy (PE),
  Próbka niefiltrowana, bez konserwacji, schłodzona do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Zasadowość,
  - Chlorki,
  - Odczyn pH (kontrolnie w stosunku do pomiaru w terenie),
  - Przewodność elektrolityczna właściwa (kontrolnie w stosunku do pomiaru w terenie).
- pojemnik 1000 mL, polietylenowy (PE)
  Próbka niefiltrowana, bez konserwacji, schłodzona do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Azotany NO_3,
  - Azotyny NO_2,
  - Jon Amonowy NH_4,
  - Fluorki F,
  - ChZT(Mn).
- pojemnik 50 mL, szklany (S)
  Próbka niefiltrowana, bez konserwacji, schłodzona do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Bromki Br,
  - Jodki I.
- pojemnik 50 mL, szklany (S)
  Próbka niefiltrowana, bez konserwacji, schłodzona do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Ogólny Węgiel Organiczny (OWO/TOC).
- pojemnik 500 mL, szklany (S)
  Próbka niefiltrowana, utrwalona diwersenianem disodu (około 5 mL odczynnika na 500 mL próbki), schłodzona do około 4 °C.
  Oznaczenia w laboratorium:
  - Siarkowodór i związki siarki(II).
- pojemnik 1 L, szklany (S)
  Próbka niefiltrowana, bez konserwacji, schłodzona do około 4 °C
  Oznaczenia w laboratorium:
  - pestycydy,
  - detergenty,
  - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA,
  - polichlorowane bifenyle PCB.

Program i technika poboru próbek wód podziemnych rzutują we wszystkich aspektach na końcowe wyniki monitoringu jakości wód podziemnych. Źle zrealizowane opróbowanie powoduje, że wyniki analiz nie będą reprezentatywne.

Czynniki i procesy, które mogą wpłynąć na zmiany składu wód w procesie opróbowania są liczne i bardzo zróżnicowane, dlatego trudno jest stworzyć przepisy poboru próbek wody dla wszystkich możliwych sytuacji. Ważne jest aby nie bagatelizować programu opróbowania, starać się poznać możliwie wszystkie czynniki wpływające na jakość próbek wody i eliminować źródła rozpoznanych zakłóceń procesu opróbowania.

11 Załączniki

11.1 Normy serii 5667

Normy serii PN-EN ISO 5667 dotyczące pobierania próbek wody, składają się z kilkunastu części, funkcjonujących pod wspólnym tytułem „Jakość wody – Pobieranie próbek". Są to:

- PN-EN ISO 5667-1 (2008). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 1: Wytyczne dotyczące opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania próbek.
- PN-EN ISO 5667-3 (2005). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami. 14 listopada 2005[1]
- PN-ISO 5667-4 (2003). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 4: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z jezior naturalnych i sztucznych zbiorników zaporowych. 9 lipca 2003
- PN-ISO 5667-5 (2003). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 5: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wody do picia i wody używanej do produkcji żywności i napojów. 8 lipca 2003
- PN-ISO 5667-6 (2003). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 6: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z rzek i strumieni. 9 lipca 2003[2]
- ISO 5667-7 (1993). Part 7: Guidance on sampling of water and steam in boiler plants
- PN-ISO 5667-8 (2003). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 8: Wytyczne dotyczące pobierania próbek opadu mokrego. 24 października 2003
- PN-ISO 5667-9 (2005). Jakość wody – Pobieranie próbek –Część 9: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód morskich. 4 listopada 2005
- PN-ISO 5667-10 (1997). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 10: Wytyczne pobierania próbek ścieków. 11 grudnia 1997
- PN-ISO 5667-11 (2004). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych. 26 lutego 2004
- ISO 5667-12 (1995). Part 12: Guidancex on sampling of bottom sediments
- PN-EN ISO 5667-13 (2011). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów. 2011-08-26
- PN-ISO 5667-14 (2004). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 14: Wytyczne dotyczące zapewnienia jakości podczas pobierania próbek wód środowiskowych i postępowania z nimi. 23 września 2004
- PN-ISO 5667-15 (2009). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 15: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami osadów ściekowych i osadów dennych. 2009-12-28

[1] W opracowaniu jest nowa wersja tej normy: ISO/DIS 5667-3. Water quality – Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples.

[2] W opracowaniu jest nowelizacja tej normy: ISO/CD 5667-6. Water quality – Sampling – Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams.

- PN-EN ISO 5667-16 (2004). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 16: Wytyczne dotyczące postępowania z próbkami do biotestów. 3.12.2004
- PN-ISO 5667-17 (2004). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 17: Wytyczne dotyczące pobierania próbek zawiesin. 15.12.2004
- PN-ISO 5667-18 (2004). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 18: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych w miejscach zanieczyszczonych. 16.12.2004
- PN-EN ISO 5667-19 (2006). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 19: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów morskich. 16.02.2006
- ISO 5667-20 (2008). Water quality – Sampling – Part 20: Guidance on the use of sampling data for decision making – Compliance with thresholds and classification systems.
- ISO 5667-21 (2010). Water quality – Sampling – Part 21: Guidance on sampling of drinking water distributed by tankers or means other than distribution pipes.
- ISO 5667-22 (2010). Water quality – Sampling – Part 22: Guidance on design and installation of groundwater sampling points
- ISO 5667-23 (2011). Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 23: Wytyczne dotyczące pasywnego pobierania próbek wód powierzchniowych. Opublikowana 2011-08-26

11.2 Ocena stanu wód podziemnych wg przepisów UE i polskich

Rozporządzenie z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (RMŚ, 2011a), które określa formy i sposób prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych, w tym, w odniesieniu do wód podziemnych:

- rodzaje monitoringu i cele ich ustanowienia,
- kryteria wyboru jednolitych części wód do monitorowania,
- kryteria wyznaczania punktów pomiarowych,
- zakres i częstotliwość monitoringu,
- metodyki referencyjne oraz warunki zapewnienia jakości monitoringu.

Monitoring jednolitych części wód podziemnych prowadzi się w sposób umożliwiający:

- ocenę stanu tych części, w tym określenie dostępnych zasobów,
- wykrycie znaczących i utrzymujących się trendów wzrostu stężeń zanieczyszczeń spowodowanych oddziaływaniami antropogenicznymi,
- ustalenie wpływu stanu jednolitych części wód podziemnych na obszary chronione bezpośrednio zależne od wód podziemnych.

Zgodnie z rozporządzeniem (RMŚ, 2011a) monitoring wód podziemnych prowadzony jest jako:

- monitoring stanu ilościowego;
- monitoring stanu chemicznego.

Monitoring stanu ilościowego wód podziemnych ma być prowadzony dla jednolitych części wód podziemnych, które dostarczają średniorocznie powyżej 100 m^3 na dobę wody przeznaczonej do spożycia.

Zakres monitoringu stanu ilościowego jednolitych części wód podziemnych obejmuje pomiary zwierciadła wód podziemnych oraz określenie dostępnych zasobów wód podziemnych i rzeczywistego poboru wód podziemnych w odniesieniu do każdej jednolitej części wód podziemnych.

Częstotliwość pomiarów zwierciadła wód podziemnych wynosi:

- raz w tygodniu – dla wód podziemnych o zwierciadle swobodnym;
- raz w miesiącu – dla wód podziemnych o zwierciadle napiętym.

Monitoring stanu chemicznego wód podzieprowadzony jest w trzech zakresach:

- diagnostycznym;
- operacyjnym;
- badawczym.

Monitoring diagnostyczny jednolitych części wód podziemnych prowadzi się w celu:

- uzupełnienia i sprawdzenia procedury oceny wpływu oddziaływań wynikających z warunków naturalnych, jak i antropogenicznych;
- dokonania oceny długoterminowych zmian wynikających zarówno z warunków naturalnych, jak również oddziaływań antropogenicznych.

Wg rozporządzenia (RMŚ, 2011a) ten rodzaj monitoringu prowadzi się dla jednolitych części wód podziemnych, które dostarczają średniorocznie powyżej 100 m^3 na dobę wody przeznaczonej do spożycia.

Monitoring diagnostyczny prowadzi się z częstotliwością co 3 lata dla wód podziemnych o charakterze swobodnym i co 6 lat dla wód podziemnych o zwierciadle napiętym. W ramach monitoringu diagnostycznego bada się obligatoryjnie 32 wskaźniki. Są one zestawione w tabeli 18.1.

Monitoring operacyjny (tzw. wskaźnikowy) jednolitych części wód podziemnych prowadzi się w celu:

- ustalenia stanu chemicznego wszystkich jednolitych części wód podziemnych uznanych za zagrożone niespełnieniem określonych dla nich celów środowiskowych;
- ustalenia obecności długoterminowych tendencji wzrostowych stężenia wszelkich zanieczyszczeń spowodowanych oddziaływaniami antropogenicznymi.

Monitoring operacyjny prowadzony jest na bieżąco w okresach pomiędzy monitoringiem diagnostycznym. W przypadku wód podziemnych o zwierciadle swobodnym prowadzony jest dwa razy w roku (z wyłączeniem roku, w którym prowadzony jest monitoring diagnostyczny), natomiast dla wód o zwierciadle naporowym – raz w roku (z wyłączeniem roku, w którym prowadzony jest monitoring diagnostyczny).

Zakres oznaczeń wskaźników fizykochemicznych w monitoringu operacyjnym obejmuje te elementy fizykochemiczne, spośród wymienionych w tabeli 18.1, które charakteryzują rodzaj zidentyfikowanej działalności człowieka mającej wpływ na badane wody podziemne.

Monitoring badawczy jednolitych części wód podziemnych może być prowadzony w odniesieniu do danej jednolitej części wód podziemnych lub jej fragmentu w celu:

- wyjaśnienia przyczyn nieosiągnięcia celów środowiskowych określonych dla danej jednolitej części wód podziemnych, jeżeli wyjaśnienie tych przyczyn jest niemożliwe na podstawie danych oraz informacji uzyskanych w wyniku pomiarów i badań prowadzonych w ramach monitoringu diagnostycznego i operacyjnego;
- wyjaśnienia przyczyn niespełnienia celów środowiskowych przez jednolitą część wód podziemnych, w przypadku gdy z monitoringu diagnostycznego wynika, że cele środowiskowe wyznaczone dla danej jednolitej części wód podziemnych nie zostaną osiągnięte i gdy nie rozpoczęto realizacji monitoringu operacyjnego dla tej jednolitej części wód podziemnych;
- zidentyfikowania zasięgu i stężeń zanieczyszczeń jeśli nastąpiło przypadkowe zanieczyszczenie jednolitej części wód podziemnych.

Monitoring badawczy prowadzony jest zatem w sytuacjach konieczności zidentyfikowania zanieczyszczeń przypadkowych lub spowodowanych awarią. Zakres i często-

tliwość badań w monitoringu badawczym określa się indywidualnie dla każdego zagrożenia. Powinny one uwzględniać uwarunkowania wynikające z przyczyn podjęcia decyzji o przeprowadzeniu monitoringu badawczego, a także powinny być dostosowane do lokalnych warunków tak, aby jego wyniki dostarczyły informacji o koniecznym programie działań dla osiągnięcia celów środowiskowych lub o szczególnych środkach zaradczych przeciwdziałających skutkom przypadkowego zanieczyszczenia w odniesieniu do tych jednolitych części wód podziemnych, dla których podjęto decyzję o przeprowadzeniu monitoringu badawczego.

Podane w rozporządzeniu (RMŚ, 2011a) kryteria wyznaczania punktów pomiarowych na potrzeby prowadzenia monitoringu jednolitych części wód podziemnych obejmują ich lokalizację, liczbę i warunki techniczne.

Lokalizacja punktów pomiarowych w obrębie JCWPd powinna uwzględniać:

- dynamikę wód podziemnych wynikającą z położenia stref ich zasilania i drenażu;
- położenie obszarów chronionych i ekosystemów lądowych oraz jednolitych części wód powierzchniowych bezpośrednio zależnych od wód podziemnych;
- zasięg zanieczyszczeń obszarowych, w szczególności pochodzących ze źródeł rolniczych;
- położenie jednolitych części wód podziemnych przekraczających granice państwa.

Liczba punktów pomiarowych w obrębie danej JCWPd zależy od:

- wielkości powierzchni;
- stopnia złożoności warunków hydrogeologicznych;
- intensywności oddziaływań ;
- podatności warstw wodonośnych na wpływ oddziaływań wynikających z działalności człowieka.

Punktami pomiarowymi w obrębie danej jednolitej części wód podziemnych mogą być studnie, piezometry, obudowane źródła, które spełniają następujące warunki techniczne:

- umożliwiają selektywne ujmowanie wody z badanego poziomu wodonośnego;
- są sprawne hydraulicznie i umożliwiają prawidłowe pobieranie próbek wody lub pomiar zwierciadła wody;
- są wykonane z materiałów nie zmieniających składu chemicznego wody;
- posiadają określone współrzędne, rzędną i określone położenie względem struktur i jednostek hydrogeologicznych oraz obszarów z ustalonym sposobem użytkowania terenu;
- są zlokalizowane na terenie o uregulowanej własności;
- są zabezpieczone przed ingerencją osób niepowołanych;
- posiadają dokumentację geologiczną, konstrukcji i wyposażenia otworu.

Nawiązując do wytycznych dyrektywy technicznej (DT, 2009) rozporządzenie (RMŚ, 2011a) określa warunki zapewnienia jakości pomiarów i badań w monitoringu wód podziemnych. Są to:

1) dwustopniowy system zapewnienia jakości badań obejmujący:
   - wewnętrzną kontrolę jakości wyników badań (realizowaną np. poprzez analizę próbek kontrolnych),
   - zewnętrzną kontrolę jakości wyników badań realizowaną przez udział – nie rzadziej niż raz na 2 lata – w badaniach biegłości lub porównaniach międzylaboratoryjnych;
2) zapewnienie jakości i porównywalności wyników analiz zgodnie z przyjętymi na poziomie międzynarodowym praktykami systemu zarządzania, określonymi

w normie (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005), oraz wymóg wdrożenia przez laboratoria realizujące monitoring jednolitych części wód lub podmioty pracujące na zlecenie tych laboratoriów systemu zarządzania jakością zgodnie z normą (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005) lub innymi równorzędnymi normami przyjętymi na poziomie międzynarodowym;

3) objęcie systemem zarządzania wszystkich etapów prowadzenia pomiarów i badań, również poboru próbek wody, utrwalania, transportu i przechowywania;
4) stosowanie do badań i pomiarów, realizowanych w ramach monitoringu jednolitych części wód, metodyk referencyjnych, o których mowa w §17, oraz zapewnienie walidacji i dokumentowania zgodnie z normą (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005) lub innymi równorzędnymi normami przyjętymi na poziomie międzynarodowym wszystkich metod analizy, w tym metod laboratoryjnych, polowych i on-line, stosowanych w programach monitorowania stanu wód;
5) oparcie – w przypadku wszystkich stosowanych metod analizy w zakresie parametrów fizykochemicznych i chemicznych – minimalnych kryteriów w zakresie wyników na niepewności pomiaru równej 50% lub mniejszej ($k = 2$), szacowanej na poziomie odpowiednich norm jakości środowiska, oraz zapewnienie, że granica oznaczalności nie przekracza wartości 30% odpowiednich norm jakości środowiska;
6) dopuszczenie, w sytuacji gdy najlepsze dostępne techniki badawcze nie zapewniają spełnienia wymogów, o których mowa w pkt 5, aby granica oznaczalności przekraczała wartości 30% odnośnych norm jakości środowiska, przy jednoczesnym nakazie, aby nie była ona jednak wyższa niż najbardziej rygorystyczna norma jakości środowiska określona dla danego parametru w przepisach wydanych na podstawie art. 38a ust. 1 i 3, art. 47 ust. 8 pkt 1, art. 50 ust. 1 oraz art. 50 ust. 3 pkt 1 ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. – Prawo wodne;
7) prowadzenie – w przypadku gdy dla danego parametru nie istnieje odpowiednia norma jakości środowiska lub nie istnieje metoda analizy spełniająca minimalne kryteria w zakresie wyników określonych w pkt 5 – monitorowania przy wykorzystaniu najlepszych dostępnych technik badawczych, zwalidowanych i opisanych w procedurach badawczych oraz spełniających wymóg pozytywnych wyników badań biegłości lub porównań międzylaboratoryjnych, jako potwierdzenie, że stosowana technika i procedura badawcza spełniają wymagania w zakresie jakości wyników oraz kompetencji laboratorium do ich stosowania;
8) podawanie – wraz z wynikami badań – poziomów niepewności pomiaru dla elementów fizykochemicznych i chemicznych.

Załącznik V do rozporządzenia (RMŚ, 2011a) podaje metodyki referencyjne pomiarów i badań prowadzonych w ramach monitoringu jednolitych części wód podziemnych (zostały one zestawione w tabeli 18.2). Określa także warunki zapewnienia jakości pomiarów monitoringu jednolitych części wód podziemnych:

- poprawność poboru i transportu próbek wody;
- poprawność utrwalenia próbek wody;
- poprawność przechowywania próbek przed ich poddaniem badaniu w laboratorium;
- stosowanie metodyk referencyjnych pomiarów i badań.

Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (RMŚ, 2008) określa kryteria i sposób oceny stanu wód podziemnych, w tym:

- klasyfikację elementów fizykochemicznych i ilościowych stanu wód podziemnych;
- definicje klasyfikacji stanu ilościowego oraz stanu chemicznego wód podziemnych;

- sposób interpretacji wyników badań;
- sposób prezentacji stanu wód podziemnych;
- częstotliwość dokonywania ocen jakości poszczególnych elementów oraz stanu wód.

Rozporządzenie to wprowadza klasyfikację dla prezentowania stanu chemicznego wód podziemnych, obejmującą pięć klas jakości wód (tab. 18.1):

Klasa I – wody bardzo dobrej jakości:

- wartości elementów fizykochemicznych są kształtowane wyłącznie w efekcie naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych i mieszczą się w zakresie wartości stężeń charakterystycznych dla badanych wód podziemnych,
- wartości elementów fizykochemicznych nie wskazują na wpływ działalności człowieka;

Klasa II – wody dobrej jakości:

- wartości niektórych elementów fizykochemicznych są podwyższone w wyniku naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych,
- wartości elementów fizykochemicznych nie wskazują na wpływ działalności człowieka albo jest to wpływ bardzo słaby;

Klasa III – wody zadowalającej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych są podwyższone w wyniku naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych lub słabego wpływu działalności człowieka;

Klasa IV – wody niezadowalającej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych są podwyższone w wyniku naturalnych procesów zachodzących w wodach podziemnych oraz wyraźnego wpływu działalności człowieka;

Klasa V – wody złej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych potwierdzają znaczący wpływ działalności człowieka.

Wody klasy I, II i III zaliczane są do wód o dobrym stanie chemicznym, wody zaklasyfikowane do IV i V klasy jakości to wody charakteryzujące się słabym stanem chemicznym wód wg unijnych przepisów (RDW, 2000; DWP, 2006). Stężenia składników chemicznych przyjęte dla klasy III stanowią **wartość progową** określającą granicę pomiędzy dobrym i słabym stanem chemicznym wód.

Ocenę stanu chemicznego JCWPd prowadzi się w układzie:

- **punktowym** – dla punktu pomiarowego;
- **obszarowym** – dla jednolitej części wód podziemnych.

Ocenę stanu chemicznego wód podziemnych w punkcie pomiarowym prowadzi się określając klasę jakości wód podziemnych poprzez porównanie wartości badanych elementów fizykochemicznych z ich wartościami granicznymi podanymi w Rozporządzeniu (RMŚ, 2008).

Przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym dopuszcza się przekroczenie wartości granicznych trzech elementów fizykochemicznych z zastrzeżeniem, że to przekroczenie nie dotyczy elementów oznaczonych w załączniku do rozporządzenia symbolem **H** (tab. 18.1) i mieści się w granicach przyjętych dla kolejnej niższej klasy jakości wody.

W przypadku większej liczby badań monitoringowych wykonanych w ciągu roku w danym punkcie monitoringowym, do oceny stanu chemicznego przyjmuje się wartość średniej arytmetycznej stężeń badanych elementów fizykochemicznych uzyskanej ze wszystkich badań przeprowadzonych w punkcie pomiarowym w danym roku.

Oceny stanu chemicznego wód podziemnych w jednolitej części wód podziemnych dokonuje się poprzez porównanie wartości średnich arytmetycznych stężeń badanych

elementów fizykochemicznych w punktach pomiarowych reprezentatywnych dla jednolitej części wód podziemnych z ich wartościami granicznymi, podanymi w tabeli 18.1.

Stan chemiczny wód podziemnych w jednolitej części wód podziemnych uznaje się za dobry, jeśli wartości średnich arytmetycznych stężeń badanych elementów fizykochemicznych nie przekraczają wartości progowych dla dobrego stanu chemicznego. Stan chemiczny wód podziemnych w jednolitej części wód podziemnych uznaje się za dobry również w przypadku, gdy w obszarze jednolitej części wód podziemnych występują punkty pomiarowe o przekroczonych wartościach progowych dla dobrego stanu chemicznego, ale na podstawie badań wyjaśniono przyczynę tych przekroczeń i oceniono, że te przekroczenia są spowodowane przez naturalne procesy lub nie stanowią ryzyka nieosiągnięcia celów środowiskowych, a w przypadku wody przeznaczonej do spożycia nieosiągnięcia odpowiedniej jakości przez uzdatnianie.

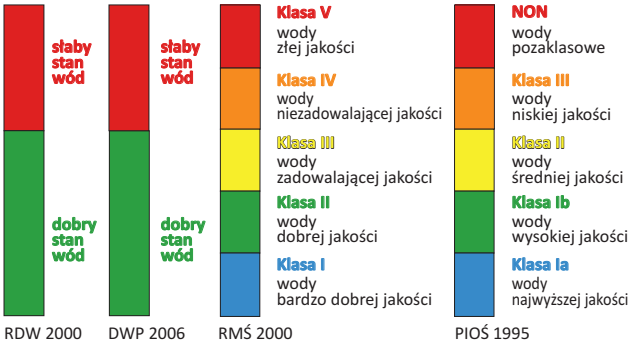
Rozporządzenie (RMŚ, 2008) podaje także zasady oceny trendów zmian jakości wód w czasie. Pod pojęciem **długoterminowy wzrost stężeń** badanych elementów fizykochemicznych istotny statystycznie i stanowiący istotne zagrożenie dla środowiska rozumie się jako wyraźną tendencję pogarszania się stanu chemicznego jednolitej części wód podziemnych.

W przypadku występowania wyraźnej tendencji pogarszania się stanu chemicznego jednolitej części wód podziemnych tendencję tę opisuje się w celu określenia punktu początkowego do jej odwrócenia. Za punkt początkowy, w którym podejmuje się działania zmierzające do odwrócenia tendencji pogarszania się stanu chemicznego jednolitej części wód podziemnych należy przyjąć punkt, w którym wartości stężeń poszczególnych elementów fizykochemicznych osiągają 75% wartości progowych dla dobrego stanu chemicznego.

Zgodnie z rozporządzeniem (RMŚ, 2008) określenie tendencji pogarszania się stanu chemicznego jednolitej części wód podziemnych bazuje na metodach statystycznych w zastosowaniu do serii pomiarowych w punktach pomiarowych, z uwzględnieniem oszacowania poziomu ufności; dla uniknięcia błędu w ocenie tendencji. Podobnie jak w dyrektywie dla wód podziemnych (DWP, 2006) i dyrektywie (DT, 2009) **wszystkie wartości stężeń poniżej granicy oznaczalności przyjmuje się jako równe połowie tej granicy**.

Stan chemiczny jednolitej części wód podziemnych prezentuje się na mapie za pomocą kodu barwnego (rys. 11.1):

1) stan dobry – **barwa zielona**;
2) stan słaby – **barwa czerwona**.



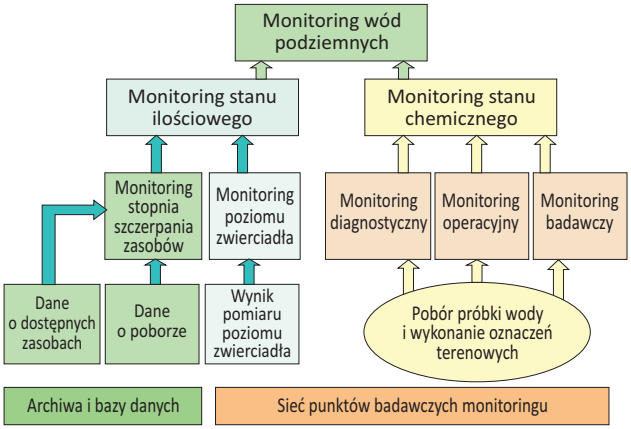
Rysunek 11.1. Sposoby obrazowania stanu chemicznego wód podziemnych za pomocą kodów barwnych wg dyrektyw UE i polskich przepisów prawnych.

Na mapie prezentuje się także, w postaci czarnych punktów, te obszary jednolitych części wód podziemnych, w których określono wyraźne trendy pogarszania się jakości wody wynikające z działalności człowieka. Odwrócenie trendu prezentuje się na mapie w postaci niebieskich punktów.

Zaletą wielostopniowych klasyfikacji wypracowanych przez polską szkołę hydrogeologiczną (Błaszyk, Macioszczyk, 1993; Macioszczyk, 1991a; Macioszczyk, Kazimierski, 2003) i przyjętych także w klasyfikacji podanej w Rozporządzeniu Ministra środowiska (RMŚ, 2008) jest możliwość śledzenia zmian jakości w poszczególnych punktach monitoringowych zlokalizowanych w JCWPd już w początkowych stadiach antropopresji. I tak przejście z klasy I do II, z II do III itd. wskazuje na postępującą degradację jakości wód podziemnych, co daje możliwość podjęcia odpowiednich działań już w początkowym etapie zmian.

Równocześnie, przy zastosowaniu klasyfikacji pięciostopniowej, w obrębie jednolitej części wód podziemnych o dobrym stanie chemicznym widoczne są rejony o najwyższej i dobrej jakości wód (klasy I i II), które z uwagi na walory użytkowe należy objąć szczególną ochroną. Dla rejonów o niskiej jakości wód (klasy IV i V) można natychmiast podjąć działania remediacyjne w celu przywrócenia dobrego stanu wód w tym fragmencie JCWPd, pomimo iż stan chemiczny całej JCWPd (określony na podstawie uśrednionych wartości wskaźników chemicznych z reprezentatywnych punktów monitoringowych) może być nadal dobry.

W tabeli 11.1 zestawiono porównanie wymagań zawartych w dyrektywach UE i polskich przepisach prawnych dotyczących monitoringu jednolitych części wód podziemnych (JCWPd).



Rysunek 11.2. Schemat organizacji monitoringu wód podziemnych, obrazujący podział na monitoring stanu ilościowego i chemicznego (wg (Kazimierski, Gidziński, 2011)

11.3 Program QA/QC w monitoringu wód podziemnych

Wyniki badań monitoringu jakości wód podziemnych zależą od przebiegu całego procesu, poczynając od właściwego zaprojektowania sieci monitoringowej, prawidłowego jej opróbowania, konserwacji, przechowywania i transportu próbek do laboratorium, ich obróbki oraz analizy składu wód przy zastosowaniu określonych metod analitycznych. Uzyskanie wyników pomiarów wskaźników fizykochemicznych wód cechujących się dostateczną pewnością wiąże się więc z koniecznością wdrożenia systemu zapewnienia jakości/kontroli jakości (QA/QC) w odniesieniu nie tylko do badań laboratoryjnych, ale również terenowych. Zagadnienia te omówione zostały m.in. w publikacji (Kmiecik, 2011).

Tabela 11.1. Zestawienie wymagań zawartych w dyrektywach UE i polskich przepisach prawnych w zakresie monitoringu jednolitych czeoci wód podziemnych.

Monitoring JCWPd	**UE**	**PL**
Monitorowane obiekty	JCWPd, które dostarczają więcej niż 100 m^3/dobę wody pitnej	
Formy monitoringu	■ monitoring stanu ilościowego ■ monitoring stanu chemicznego	
Rodzaje monitoringu stanu chemicznego	■ diagnostyczny ■ operacyjny	■ diagnostyczny ■ operacyjny ■ badawczy
Stan chemiczny	■ słaby ■ dobry wartości progowe wg (DWP, 2006)	■ słaby (IV, V klasa jakości) ■ dobry (I, II, III klasa jakości) wartości progowe wg (RMŚ, 2008)
Częstotliwość	**diagnostyczny** ■ raz na 6 lat – dla każdego okresu, dla którego sporządza się plan gospodarowania wodami w dorzeczu	**diagnostyczny** ■ raz na 3 lata – wody podziemne o zwierciadla swobodnym ■ raz na 6 lat – wody podziemne o zwierciadle napiętym
	operacyjny ■ co najmniej raz na rok	**operacyjny** ■ dwa razy do roku – wody podziemne o zwierciadle swobodnym ■ raz do roku – wody podziemne o zwierciadle napiętym
Zakres	Wg RDW (2000): ■ zawartość tlenu ■ pH ■ przewodność elektrolityczna właściwa ■ azotany ■ amoniak Wg DWP (2006): ■ azotany ■ pestycydy ■ parametry podane w wykazie zanieczyszczeń	RMŚ (2008) 55 wskaźników fizykochemicznych ■ monitoring diagnostyczny – obligatoryjnie 32 wskaźniki z listy (RMŚ, 2008) ■ monitoring operacyjny – zakresu oznaczeń nie zdefiniowano, w praktyce analogiczny jak w monitoringu diagnostycznym ■ monitoring badawczy – zakres oznaczeń dostosowany do celu, w jakim prowadzony jest monitoring
Prezentacja stanu chemicznego	Kody barwne: ■ stan dobry – kolor zielony ■ stan słaby – kolor czerwony ■ trend rosnący – punkty czarne ■ odwrócenie trendu – punkty niebieskie	

Do momentu publikacji ramowej dyrektywy wodnej (RDW, 2000) nie było przepisów prawnych regulujących zagadnienia QA/QC w monitoringu wód podziemnych. Zagadnienie to było jednak dyskutowane w literaturze, a programy QA/QC były stosowane za granicą (np. (Kolpin, Burkart, 1991; Kolpin i in., 1991), czy w Polsce w regionalnym monitoringu wód podziemnych dorzecza górnej Wisły (Witczak i in., 1993, 1994).

Zgodnie z zasadami przedstawionymi w publikacjach (Leidel i in., 1977; Thompson, Howarth, 1976; Kolpin, Burkart, 1991; Nielsen (red.), 1991; Ramsey i in., 1992; Ramsey, 1999) proces zapewnienia jakości odbywa się m.in. poprzez pobór próbek kontrolnych, ich analizę i wyznaczanie odpowiednich parametrów kontroli jakości. Za laboratoryjny program QA/QC odpowiadają laboratoria wykonujące badania składu chemicznego wód, zaś za program terenowy – próbobiorcy bądź również laboratorium.

Według (Nielsen (red.), 1991, 2005) program terenowy w systemie zapewnienia jakości służy określeniu ewentualnych błędów popełnionych w trakcie procesu pobierania próbek wody, ich utrwalania i przechowywania, transportu do laboratorium oraz analizy chemicznej prowadzonej w laboratorium. Powinien on być stosowany obligatoryjnie dla:

- dużych sieci monitoringowych, obejmujących ponad 50 punktów MWP;
- mniejszych sieci, gdy wyniki badań sygnalizują zagrożenie zdrowia bądź stanowią podstawę do podejmowania decyzji o charakterze finansowym, np. nakładanie opłat za korzystanie ze środowiska (np. zgodnie z rozporządzeniem Rady Ministrów z dn. 14.10.2008, Dz.U. nr 196, poz. 1217 (2008)).

Program terenowej kontroli jakości obejmuje pobór z sieci monitoringowej (tym samym sprzętem co próbki normalne) i analizę (w tym samym zakresie co próbki normalne) dodatkowych próbek kontrolnych. Próbki te powinny stanowić 10–30% ogólnej liczby próbek normalnych pobranych z sieci monitoringowej (Nielsen (red.), 1991).

W ramach terenowego programu kontroli jakości QA/QC w monitoringu wód podziemnych pobierane są następujące rodzaje próbek kontrolnych (Leidel i in., 1977; Kolpin, Burkart, 1991; Witczak, Adamczyk, 1994; Ramsey i in., 1992; Witczak, Adamczyk, 1995; Ramsey, 1999; Szczepańska, Kmiecik, 1998c, 2005):

- próbki ślepe terenowe tzw. zerowe (co najmniej 3% ogólnej liczby próbek normalnych pobranych z sieci monitoringowej) – pobierane tym samym sprzętem co próbki normalne, ale z użyciem jako medium wody dejonizowanej o wysokiej czystości; odbywają taką samą obróbkę, transport i przechowywanie, jak próbki normalne, służą do wyznaczenia praktycznej granicy oznaczalności (PDL);
- próbki dublowane (co najmniej 6% w stosunku do pobranych próbek normalnych – minimum jedna próbka dublowana na 20 próbek normalnych) – pobierane z losowo wybranych punktów monitoringowych jako duplikaty próbek normalnych, służą do oceny precyzji oraz niepewności związanej z procesem poboru próbek;
- próbki znaczone (minimum 1% pobranych próbek normalnych), o znanym składzie lub dodatku wzorca wybranych substancji (materiał odniesienia RM lub materiał odniesienia certyfikowany CRM), pozwalają ocenić poprawność, a więc wykryć błędy systematyczne.

(Nielsen (red.), 2005) podkreśla, że wybór laboratorium wykonującego analizy w ramach monitoringu jakości wód jest elementem krytycznym procesu zapewnienia jakości i najlepiej, jeśli jest to laboratorium akredytowane, czyli takie, które ma potwierdzenie wdrożenia systemu jakości zgodnego z normą (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005).

Jeżeli analizy próbek wód podziemnych w ramach monitoringu JCWPd wykonywane są przez laboratoria akredytowane, wówczas zgodnie z wymaganiami normy (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005) system jakości powinien obejmować prace wykonywane w stałej siedzibie laboratorium oraz badania terenowe. Laboratorium akredytowane musi ponadto wypełniać zalecenia punktu 5.9 normy (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005) „Zapewnienie jakości wyników badania i wzorcowania”.

Działania w tym zakresie obejmują (w laboratorium i w terenie):

- badania certyfikowanych materiałów odniesienia,
- udział w badaniach biegłości lub porównaniach międzylaboratoryjnych,
- powtarzanie badań przy wykorzystaniu tych samych lub innych metod,
- powtórne badania przechowywanych próbek,
- korelację wyników dotyczących różnych właściwości próbek.

Poziom zapewnienia jakości powinien być wyższy w przypadku punktów monitoringowych, w których obserwowane stężenia są bliskie granicy oznaczalności metody lub wartości progowej (Nielsen (red.), 2005).

W normie (PN-ISO 5667-14, 2004) zawarte zostały procedury zapewnienia jakości podczas ręcznego pobierania próbek środowiskowych, a więc i próbek wód podziemnych. Zagadnienie to jest szczególnie istotne ze względu na możliwość monitorowania skuteczności metodyki pobierania próbek oraz wykazanie, że różne etapy procesu pobierania próbek są właściwie nadzorowane i dostosowane do zamierzonych celów. Procedury zapewnienia jakości pozwalają ponadto na określenie ilościowe i kontrolowanie źródeł błędów powstających również w trakcie procesu opróbowania.

Na procedury związane z zapewnieniem jakości pobieranych próbek zaleca się przeznaczać co najmniej 2% nakładów czasu pracy analityków.

Norma (PN-ISO 5667-14, 2004) przedstawia analogiczne jak zalecane w monitoringu wód podziemnych (Leidel i in., 1977; Kolpin, Burkart, 1991; Nielsen (red.), 1991, 2005) techniki zapewnienia jakości poboru próbek:

- próbki powtarzane (dublowane) – wykorzystywane do oceny precyzji pobierania próbek;
- terenowe próbki ślepe – wykorzystywane do monitorowania źródeł zanieczyszczenia próbek;
- próbki z dodatkiem analitu (próbki znaczone) – służące do badania trwałości/stabilności próbki w czasie transportu i przechowywania.

Próbki te należy stosować na różnych etapach procesu opróbowania w celu oszacowania niepewności związanej z danym etapem badań.

Do opracowania danych uzyskiwanych w programie QA/QC należy stosować karty kontrolne, np. karty kontrolne pojedynczych pomiarów i ruchomych rozstępów, równoległych oznaczeń czy karty kontrolne odzysku. Sposoby wykorzystania kart kontrolnych w monitoringu wód podziemnych opisane zostały w pracy w normie (PN-ISO 5667-14, 2004) oraz pracy (Szczepańska, Kmiecik, 2005). Przykład karty kontrolnej znajduje się na rysunku 9.4.

Wymóg dotyczący akredytacji laboratoriów wykonujących badania jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi nie wynika wprost z dyrektywy dla wód pitnych (DWD, 1998): „każde państwo członkowskie musi zapewnić, że każde laboratorium, w którym analizowane są próbki, posiada system kontroli jakości analiz, podlegający okresowemu sprawdzaniu przez osobę niepodlegającą danemu laboratorium i zatwierdzoną przez odpowiednie władze do tego celu".

Podobnie rzecz się ma, jeśli chodzi o przepisy unijne – ramową dyrektywę wodną (RDW, 2000) i dyrektywę dla wód podziemnych (DWP, 2006).

W (RDW, 2000) czytamy: „oszacowania poziomu ufności i dokładności wyników otrzymanych w ramach monitoringu zawarte są w planie gospodarowania wodami w dorzeczu. [...] Odwrócenie trendów wykazywane będzie statystycznie wraz z określeniem związanego z tą oceną poziomu ufności".

Według (DWP, 2006) do oznaczania wskaźników wykorzystywanych do oceny stanu chemicznego „stosuje się metody obserwacji i analizy zgodne z międzynarodowymi

zasadami kontroli jakości, w tym, o ile ma to znaczenie, metody Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN) lub krajowe metody standaryzowane, aby zapewnić równorzędny poziom jakości naukowej i porównywalności dostarczanych danych".

Dyrektywa z 2009 roku (DT, 2009) wskazuje już wyraźnie: „operacje techniczne służące zapewnieniu jakości i porównywalności wyników analiz powinny być zgodne z przyjętymi na poziomie międzynarodowym praktykami systemu zarządzania jakością. W tym celu właściwe są praktyki określone w normie PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Należy zadbać o to, by laboratoria prowadzące analizy chemiczne dowiodły swoich kompetencji poprzez uczestnictwo w uznawanych na szczeblu międzynarodowym i krajowym programach badania biegłości laboratorium oraz poprzez stosowanie dostępnych materiałów referencyjnych".

Wymóg akredytacji laboratoriów prowadzących badania związane z ochroną środowiska wynika także z artykułu 147a ustawy Prawo ochrony środowiska: „prowadzący instalację oraz użytkownik urządzenia są obowiązani zapewnić wykonanie pomiarów wielkości emisji lub innych warunków korzystania ze środowiska przez akredytowane laboratorium w rozumieniu ustawy z dnia 30 sierpnia 2002 r. o systemie oceny zgodności (Dz.U. z 2004 r. Nr 204, poz. 2087, z późn. zm.)".

Zgodnie z wytycznymi normy (PN-EN ISO/IEC 17025, 2005) laboratoria akredytowane dokonują walidacji stosowanych metod analitycznych. Norma nie specyfikuje zakresu walidacji, stwierdza jedynie, że „walidacja powinna byćna tyle obszerna, na ile jest to konieczne przy danym zastosowaniu lub obszarze zastosowania". W procesie walidacji określa się podstawowe parametry metody, takie jak: selektywność, specyficzność, powtarzalność, odtwarzalność, granice wykrywalności, oznaczalności, dokładność, odporność na działanie czynników zewnętrznych, liniowość, a przede wszystkim niepewność całkowitą wyniku pomiaru. Zagadnienia szacowania niepewności pomiarów (również tej związanej z poborem próbek) i jej uwzględnienia przy ocenie stanu chemicznego wód podziemnych zostały poruszone w publikacjach (Witczak i in., 2006) oraz (Kmiecik, 2011).

Zagadnieniom QA/QC w laboratoriach badawczych, w tym problematyce walidacji metod badawczych również w badaniach środowiskowych, poświęcono szereg publikacji, oto wybrane z nich (Fresenius i in. (red.), 1988; Currie, 1995; IUPAC, 1995; Quevauviller, 1995; Coleman i in., 1997; Fleming i in., 1997; Huber, 1997; IUPAC, 1997; Eurachem, 1998a,b; AMC, 2001a,b,c; Dobkowski, 2001; POLLAB, 2001; AMC, 2002; Quevauviller, 2002; Thompson i in., 2002a,b; AMC, 2003; IUPAC, 2003; Namieśnik i in., 2003; Prichard, 2004; Roux, 2004; AMC, 2005; Miller, Miller, 2005; Nordtest, 2005; AMC, 2006; Feinberg, Laurentie, 2006; Hibbert, 2006; Nordtest, 2006; Cowen, Ellison, 2007; Daszykowski i in., 2007; Namieśnik i in., 2007; Otto, 2007; Bulska, 2008; Gluschke, 2008; Mazerski, 2009; Shotyk, Krachler, 2009; Srnkova, Zbiral, 2009).

Istnieją również prace z zakresu kontroli jakości danych w monitoringu wód podziemnych, w tym m.in. prace autorstwa pracowników Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej (Garrett, 1969; Thompson, Howarth, 1976; Ramsey i in., 1992; Gibbons, 1995; Osmęda-Ernst i in., 1995, 1996; Szczepańska, Kmiecik, 1998a,b,c; Kmiecik, 2000; Klojzy-Karczmarczyk i in., 2001; Kmiecik, 2001; Helsel, Hirsch, 2002; Kmiecik, 2004; Szczepańska, Kmiecik, 2005; Piechowska i in., 2006; Witczak i in., 2006; Nawalany i in., 2009; Kmiecik, 2011; Wątor i in., 2010).

Część III

Charakterystyka wybranych wskaźników zanieczyszczeń

Katalog obejmuje listę wskaźników bądź własności wód podziemnych ustaloną przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) jako podstawa przy ocenie stanu Jednolitych Części Wód Podziemnych

12 Wprowadzenie

Katalog posiada układ modułowy z opisem niezależnym dla poszczególnych parametrów i wskaźników zanieczyszczenia. Charakterystykę najbardziej skondensowaną zawiera karta skróconej charakterystyki wskaźnika (tab. 12.1). Rozszerzona charakterystyka wskaźnika zanieczyszczeń zawarta w każdym module obejmuje następujące zagadnienia:

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia.
B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń.
C Toksyczność.
D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne.
E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu.
F Literatura.

Charakterystyka wybranych wskaźników zanieczyszczeń obejmuje listę składników bądź własności wód podziemnych ustaloną przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) jako podstawa przy ocenie stanu Jednolitych Części Wód Podziemnych. Przy tym zanieczyszczenie wód podziemnych rozumie się zgodnie z definicją podaną przez ramową dyrektywę wodną (RDW, 2000): „Zanieczyszczenie oznacza bezpośrednie lub pośrednie wprowadzenie, na skutek działalności człowieka substancji lub ciepła do powietrza, wody lub ziemi, które mogą być szkodliwe dla zdrowia ludzkiego lub jakości ekosystemów wodnych lub ekosystemów lądowych bezpośrednio zależnych od ekosystemów wodnych, czego rezultatem są szkody materialne, lub które ogranicza lub zakłóca udogodnienia lub prawnie uzasadnione użytkowanie środowiska". Katalog może być również wykorzystywany przy projektowaniu i realizacji regionalnego oraz lokalnego monitoringu jakości wód podziemnych. W niniejszym katalogu nie podejmuje się dyskusji nad optymalnym zakresem badań w ramach monitoringu wód podziemnych. W przypadku jednak zmian zakresu badań wprowadzenie nowych wskaźników, bądź usunięcie niektórych opisanych w katalogu będzie łatwe ze względu na modułowy charakter opisu. Każdy wskaźnik w katalogu posiada cały opis łącznie z odnośnikami do norm i literatury w niezależnym module.

Lista wskaźników zanieczyszczeń jest generalnie zgodna z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 roku w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (RMŚ, 2008). Poza tym pozostawiono z poprzedniej wersji katalogu kilka wskaźników określonych jako wskaźniki dodatkowe, które są istotne dla ogólnej charakterystyki wód podziemnych, takie jak np. cechy organoleptyczne, warunki utleniająco-redukcyjne (Eh), itp. Wskaźniki zamieszczone w katalogu zostały podzielone na kilka bloków, łączących wskaźniki o podobnym charakterze lub o podobnych warunkach analizy (por. także tab. 18.1). W obrębie bloków wskaźniki ułożone są alfabetycznie. Wydzielono:

- składniki oznaczane obligatoryjnie w terenie bezpośrednio przy poborze próbki wody (rozdz. 13);

- składniki nieorganiczne oznaczane zazwyczaj w laboratorium stałym (rozdz. 14) z podziałem na:
  - ogólne,
  - aniony,
  - kationy,
  - substancje śladowe nieorganiczne;
- składniki organiczne oznaczane zazwyczaj w laboratorium stałym (rozdz. 15) z podziałem na:
  - ogólne,
  - specyficzne składniki organiczne.

Układ poszczególnych rozdziałów (**modułów**) jest zawsze podobny i składa się z następujących elementów:

1) karta skróconej charakterystyki wskaźnika zanieczyszczeń o układzie pokazanym w tab. 12.1;
2) rozszerzona charakterystyka wskaźnika zanieczyszczenia obejmująca następujące podpunkty:
   - występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia,
   - typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń,
   - toksyczność,
   - stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne,
   - opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu,
   - literatura.

Objaśnienia do karty skróconej charakterystyki wskaźnika zanieczyszczeń (tab. 12.1).

Większość rubryk (punktów) w tabeli 12.1 jest dostatecznie objaśniona przez krótkie teksty zawarte w poszczególnych rubrykach. Niektóre wymagają komentarza, który ułożono poniżej wg numeracji punktów w tabeli 12.1:

1) **Parametr** – bez komentarza.
2) **Jednostki** – bez komentarza.
3) **Typowe formy występowania w wodzie** danego wskaźnika dotyczą przede wszystkim migracji przy stężeniach typowych dla tła hydrogeochemicznego (pkt. 5). Wytłuszczonym drukiem podano formy zdecydowanie dominujące. Formy występujące w wodach podano według danych literaturowych oraz własnych obliczeń programem PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999). Forma występowania szeregu składników zależy od warunków pH i Eh. W rubryce 3 podano te formy, które występują w warunkach pH i Eh typowych dla słodkich wód podziemnych (por. pkt. 13.5 i 13.7).

   Dla składników zanieczyszczeń, które mogą migrować w postaci fazy ciekłej lub gazowej nierozpuszczonej w wodzie, użyto akronimów symbolizujących charakter migracji wielofazowej. Użyto symboli stosowanych najczęściej w literaturze:

   - LNAPL – akronim symbolizujący substancje migrujące w postaci cieczy o gęstości mniejszej od wody (*light nonaqueous phase liquid*). Substancje takie jak np. ropopochodne „pływają" na wodach podziemnych (rys. 3.15).
   - DNAPL – akronim dla substancji ciekłych o gęstości większej od wody (*dense nonaqueous phase liquid*). Substancje takie jak np. tetrachloroeten, trichloroeten itp. „toną" w wodach podziemnych i gromadzą się przy spągu warstwy wodonośnej.
   - VOC – akronim ciekłych lub stałych substancji organicznych wykazujących tendencję do przechodzenia w stan gazowy (*volatile organic chemicals*) i ulatniających się łatwo z wód podziemnych w warstwie wodonośnej oraz przy poborze próbek wody.

Tabela 12.1. Karta skróconej charakterystyki wskaźnika zanieczyszczeń

1. **Parametr**	*Nazwa parametru (wskaźnika)*	
2. **Jednostki**	*Sposób wyrażenia*	
3. **Typowe formy występowania w wodzie**	*Formy jonowe i bardziej złożone, w jakich najczęściej migruje omawiany składnik (specjacje) oraz charakter migracji wielofazowej*	
4. **Pochodzenie**	*N – naturalne, A – antropogeniczne*	
5. **Naturalne tło hydrogeochemiczne**	*Stężenia dla typowych naturalnych wód podziemnych*	
6. **Anomalie**	*Typowe stężenia w wodach zanieczyszczonych*	
7. **Wartość progowa (TV), PL**	*Wartość graniczna dla III klasy jakości wód podziemnych*	
8. **Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych**	*Ważne dla oceny wpływu wód podziemnych na ekosystemy wodne od nich zależne. Wg załączników 6 (TV) i 9 (EQS) Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (RMŚ, 2011b)*	
9. **Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji**	*E, H, I, P, S – opis poniżej*	
10. **Klasy jakości wód podziemnych, PL**	*I* *II* *III* *IV* *V*	*Wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 roku w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (RMŚ, 2008)*
11. **MPL**	*EU* *PL* *WHO* *USA*	*Maksymalne dopuszczalne stężenie wg przepisów dot. wód przeznaczonych do spożycia*
12. **Pobór próbek**	*pojemniki* *obróbka w terenie* *transport*	*Wskazania dotyczące poboru próbek, ich obróbki i czasu przechowywania wg zaleceń w Części II katalogu: „Metodyka opróbowania” i normy (PN-EN ISO 5667-3, 2005)*
13. **Metody analityczne**	*AAS* *ICP-MS* *inne*	*Najczęściej stosowane – + zalecane do potrzeb monitoringu – ++ opis podstawowych metod – por. Część I (rozdz. 4.2: „Podstawowe metody analityczne zalecane w katalogu”)*
14. **PQL**	*Najmniejsze stężenie dobrze mierzalne w rutynowych warunkach laboratoryjnych*	
15. **Masa atomowa/cząsteczkowa**	*Masa atomowa/cząsteczkowa składnika*	
16. **Toksyczność**	*T – toksyczny* *U – uciążliwy* *N – nietoksyczny* *O – parametr ogólny*	
17. **Parametry migracji**	*sorpcja* *rozpad/ biodegradacja*	■ *wielokrotność opóźnienia [R] wg tab. 12.2* ■ *szybkość eliminacji (rozpad) wg tab. 12.3* ■ *migracja wielofazowa*

4) **Pochodzenie** – w punkcie tym określono źródło pochodzenia danego składnika w wodach podziemnych. **N** – naturalne; **A** – antropogeniczne lub jako wynik uboczny działalności człowieka.
5) **Tło hydrogeochemiczne** – przy ocenie tego parametru należy pamiętać, że zakres zmienności stężeń wskaźników w naturalnych wodach podziemnych jest często bardzo duży. Podany przedział tła dotyczy stężeń obserwowanych najczęściej w wodach podziemnych stanowiących źródło zaopatrzenia w wodę pitną. Dla parametrów nieorganicznych, dla których było to możliwe, tło podano na podstawie badań Głównych Zbiorników Wód Podziemnych (GZWP) w Polsce (Macioszczyk, 1991a,b). Brano także pod uwagę wyniki monitoringu wód podziemnych prowadzonego przez Państwowy Instytut Geologiczny, Państwowy Instytut Badawczy (Blat, 2006; PIG, 2010). Definicję tła hydrogeochemicznego podano w rozdz. 3.1.
6) **Anomalie** wskazują, z jakim zakresem stężeń może się liczyć analityk przy planowaniu analiz zanieczyszczonych wód podziemnych. Rozwinięciem tego punktu są podrozdziały „B" dotyczące poszczególnych składników. Definicję anomalii podano w rozdz. 3.1.
7) **Wartość progowa** (**TV**), **PL** jest wartością graniczną III klasy jakości wód podziemnych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 roku w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (RMŚ, 2008).
8) **Środowiskowa norma jakości** (**EQS**) lub **wartość progowa** (**TV**) **dla wód powierzchniowych** – są to normy jakości środowiska wodnego (EQS) lub wartości progowe (TV) obowiązujące w kraju dla substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Podane wartości wynikają z implementacji prawa Unii Europejskiej zgodnie z zał. 6 (TV) i 9 (EQS) dla Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (RMŚ, 2011b). Są to informacje ważne dla oceny wpływu wód podziemnych na ekosystemy wodne od nich zależne. Sposób określania środowiskowych norm jakości dla wód powierzchniowych został szczegółowo opisany w poradniku dotyczącym implementacji Ramowej Dyrektywy Wodnej UE (Guidance document 27, 2011). W katalogu podano wartości EQS i TV dla tych wskaźników, które zostały wymienione w rozporządzeniu Ministra Środowiska (RMŚ, 2008).
9) **Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji** jakości wód podziemnych:

   - E – wzgląd na niezadowolenie konsumentów wody wywołane przez zmianę własności organoleptycznych (smak, zapach, mętność itp.);
   - H – składnik niekorzystny dla zdrowia człowieka (toksyczny, kancerogenny, mutagenny itp.);
   - I – ogólny wskaźnik informujący o zmianach składu chemicznego wód podziemnych;
   - P – względy polityczne – np. chęć całkowitego wyeliminowania niektórych substancji zanieczyszczających z wód podziemnych objętych Ramową Dyrektywą Wodną. Do takich substancji objętych prawem unijnym należą pestycydy, których środowiskowa norma jakości została ustalona na poziomie $< 0,1\,\mu g/L$, co oznaczało praktycznie zejście poniżej granicy wykrywalności w momencie stanowienia prawa.
   - S – względy środowiskowe ważne dla ekosystemów lądowych i wodnych zależnych od wód podziemnych (eutrofizacja itp.).

10) **Klasy jakości wód podziemnych, PL** – obowiązujące w Polsce klasy jakości wód podziemnych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 roku w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (RMŚ,

2008). Podano górne granice poszczególnych klas. Granica klasy III jest wartością progową (TV) służącą do oceny czy stan chemiczny wód jest dobry, czy słaby. Klasyfikacja uwzględnia tło hydrogeochemiczne oraz oddaje skalę dochodzenia do wartości progowej (klasy I, II, III i skalę jej przekroczenia (klasa IV i V).

11) **MPL** (**Maximum Permissible Level**) – jest maksymalnym dopuszczalnym stężeniem w wodach przeznaczonych do spożycia. Orientuje w normatywach europejskich (EU), polskich (PL), Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) oraz USA. Jest to wyciąg z podrozdziału „C" w każdym module dotyczącym poszczególnych składników (parametrów).
12) Pobór próbek – wskazania dotyczące poboru próbek pokazują symbolami rodzaj naczyń (**pojemników**), które mogą być stosowane do poboru próbek:

- SS – ze szkła specjalnego (np. ciemne, borokrzemowe itp.),
- S – szklane,
- PE – polietylenowe,
- PTFE – teflonowe.

Przekreślenie (np. ~~PE~~) oznacza zakaz stosowania, trusty druk (np. **PE**) oznacza naczynia zalecane, zwykły (np. PE) brak zastrzeżeń do stosowania.
Obróbka w terenie stanowi proponowany w niniejszej instrukcji sposób postępowania oparty w głównej mierze na międzynarodowej normie (ISO 5667-3). Typowa sytuacja oznacza analizę składnika w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki przez filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm.

13) **Metody analityczne** stanowią streszczenie podrozdziałów „D" i „E" dla każdego składnika. Skróty użytych symboli są następujące:

- WAG – metoda wagowa,
- V – metody objętościowe (miareczkowe),
- COL – metody kolorymetryczne,
- KOND – metody konduktometryczne,
- pH – metody pehametryczne,
- ISE – wykorzystanie elektrod jonoselektywnych,
- VIS – metody spektrofotometryczne w zakresie widzialnym,
- UV – jw. w zakresie ultrafioletu,
- IR – jw. w zakresie podczerwieni,
- AAS/ASA – absorpcyjna spektrometria atomowa (płomieniowa i bezpłomieniowa),
- ASF – atomowa spektrometria fluorescencyjna,
- ICP-OES – metoda atomowej emisyjnej spektrometrii z indukcyjnie sprzężoną plazmą,
- ICP-MS – metoda spektrometrii mas z indukcyjnie sprzężoną plazmą,
- GC – metoda chromatografii gazowej,
- GC/MS – chromatografia gazowa – spektrometria masowa,
- LC – metoda chromatografii cieczowej,
- HPLC – metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej,
- IC – metoda chromatografii jonowej,
- CFA/FIA – przepływowa/wstrzykowa analiza z detekcją spektrofotometryczną,
- inne – Pozostałe metody.

Wymienione wyżej metody obejmują większość metod zalecanych w katalogu. Nie jest to przegląd wszystkich dostępnych metod analitycznych, są to metody referencyjne zalecane do analizy wód (RMŚ, 2011a) i/lub rutynowo stosowane w akredytowanych laboratoriach wykonujących analizy wód. Krótkie omówienie metod analitycznych zawiera rozdział 4.2.

14) **PQL** – użyto symbolu stosowanego w literaturze światowej do określenia najmniejszego stężenia dobrze mierzalnego w rutynowych warunkach laboratoryjnych. Oznacza to stężenie, powyżej którego precyzja analiz jest zazwyczaj rzędu 10% lub jest lepsza. Wartości PQL są orientacyjne. Szczegółowe dane o precyzji można także odnaleźć (gdy są dostępne w literaturze) w podrozdziale „D" dotyczącym przeglądu metod analitycznych.
Znając PQL, MPL (por. pkt 11) i TV (por. pkt 10) hydrogeolog planujący badania monitoringowe lub interpretujący ich wyniki wie, czy w rutynowych warunkach laboratoryjnych, przy zastosowaniu standardowych metod analitycznych, można uzyskać wiarygodną ocenę jakości wody. Jeśli nie, badanie trzeba przeprowadzić w wyspecjalizowanym laboratorium, dysponującym metodami analitycznymi spełniającymi założone wymagania.
15) **Masa atomowa/cząsteczkowa** – Bez komentarza.
16) **Toksyczność** symbolicznie określa własności opisywane w podrozdziałach „C" dla poszczególnych składników. Użyte symbole mają charakter orientacyjny, opisowy:

- T – toksyczny,
- U – uciążliwy,
- N – nietoksyczny,

i nie nawiązują do różnorodnych klasyfikacji dotyczących toksyczności. Toksyczność zależy od stężenia składnika w wodzie. W tabeli podaje się ocenę dla stężeń najczęściej spotykanych w wodach (zgodnie z punktami 5. Tło i 6. Anomalie). Dopuszcza się użycie więcej niż jednego symbolu (T, U, N), gdy toksyczność zależy od kilku czynników, np. od form migracyjnych w roztworze. Używa się także symbolu „O" — parametr ogólny, kiedy opis dotyczy cech wody zależnych od wielu składników (np. przewodność elektrolityczna właściwa, sucha pozostałość itp.) i nie można dokonać oceny toksyczności.
17) **Parametry migracji** — rubryka zawiera orientacyjne, dostępne informacje określające zachowanie się danego składnika w trakcie migracji w wodach podziemnych. Jako główne parametry przyjęto te, które mogą najsilniej wpłynąć na szybkość migracji składnika (sorpcja) lub jego eliminację z roztworu (rozpad biodegradacja). Dla zanieczyszczeń, które mogą migrować w postaci niezależnej fazy (ciekłej lub gazowej) powtórzono wg punktu 3 symbolem (LNAPL, DNAPL, VOC) typowe zachowanie się danej substancji w czasie migracji w warstwie wodonośnej. **Wpływ sorpcji składnika** przez materiałwarstwy wodonośnej oceniono według klasyfikacji Osmęda-Ernst, Witczak (1991a) opartej na współczynniku „R" określającym wielokrotność opóźnienia migracji składnika ulegającego sorpcji w stosunku do średniej szybkości wód podziemnych (tab. 12.2 — por. także rozdz. 3.2). Dodatkowo składniki nieulegające opóźnieniu (konserwatywne), dla których $R = 1$ oznaczono symbolem „K".

Tabela 12.2. Klasyfikacja opóźnień migracji składników wód podziemnych w wyniku sorpcji wg (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991b)

Wielokrotność opóźnienia R	Symbol klasy	Intensywność sorpcji
$R = 1$	K	Nie zachodzi
1–2	M	Mała
2–10	S	Średnia
10–100	D	Duża
100–1000	BD	Bardzo duża
> 1000	N	Nieograniczona

Intensywność sorpcji zależy od wielu czynników i dlatego podane wartości należy traktować jako orientacyjne, wskazujące na możliwość późniejszego dotarcia danego zanieczyszczenia w określone miejsce w typowych warunkach hydrogeologicznych (grunty piaszczyste, niezailone, o niewielkiej ilości substancji organicznych) i w typowych warunkach pH i Eh.

Eliminację składnika przez rozpad lub biodegradację ujęto w zależności od czasu połowicznego zaniku (tab. 12.3).

Tabela 12.3. Klasyfikacja trwałości składników migrujących w wodach podziemnych wg (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991b)

Czas połowicznego zaniku składnika $t_{1/2}$ [lata]	Symbol klasy	Ocena szybkości rozpadu, biodegradacji	Czas 96,88% eliminacji z roztworu [lata]
$< 0{,}5$	A1	Bardzo szybko degradowane	2
0,5–1	A2	Szybko degradowane	5
1–5	B	Średnio degradowane	25
5–20	C	Wolno degradowane	100
> 20	D	Bardzo wolno degradowane	> 100

Substancje trwałe, nieulegające rozpadowi oznaczono symbolem „Trwałe".

Szybkość degradacji jest funkcją wielu czynników (Małecki i in., 2006). Ocena podana dla poszczególnych składników posiada zatem charakter orientacyjny. Odnosi się ją do stężeń składnika najczęściej występujących w wodach (pkt. 5. Tło i pkt. 6. Anomalie) oraz do form migracji dominujących w wodzie (wytłuszczone w punkcie 3).

Gdy rozpad (biodegradacja) następuje wyłącznie w środowisku utleniającym dodano przy $t_{1/2}$ skrót „(utl.)", gdy w redukcyjnym „(red.)". W przypadku złożonej zależności między zanikiem substancji w roztworze, a warunkami pH i Eh wskazano na to przez zapis „f(pH, Eh)".

13 Parametry oznaczane w terenie

13.1 Barwa

Parametr	***Barwa***	
Jednostki	mg Pt/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	5–20 mg Pt/L	
Anomalie	50–6000 mg Pt/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian
	PL	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian
	WHO	15 mg Pt/L
	USA	15 mg Pt/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja
	transport	oznaczenie obowiązkowo w terenie
Metody analityczne	COL	++
	inne	+
PQL	10 mg Pt/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	—	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Barwę wody dzieli się na pozorną nadawaną przez zawiesinę zawartą w wodzie oraz rzeczywistą pochodzącą od substancji rozpuszczonych i koloidalnych.

Czyste wody podziemne w cienkich warstwach, jakie obserwujemy przy wykorzystaniu wody do celów pitnych, są praktycznie bezbarwne. Intensywne zabarwienie wód naturalnych następuje najczęściej wskutek ługowania substancji organicznych. Obecność substancji organicznych nadaje wodzie kolory w odcieniach od żółtego do brązowego (mocnej herbaty). Ten zakres barwny można uzyskać przez rozcieńczanie mieszaniny chlorku kobaltawego i chloroplatynianu potasu. Arbitralnie przyjęto (Hazen, 1892) jednostkę barwy (tzw. jednostka barwy Hazena wg PN-C-04558 (1974)) odpowiadającą intensywności barwy roztworu zawierającego 1 mg Pt w 1 dm^3. Roztwór

taki zawiera 2,49 mg chloroplatynianu potasowego K_2PtCl_6 i 2,02 mg chlorku kobaltawego ($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$). Ze względu na kosztowny odczynnik skalę platynowo-kobaltową zastępuje się czasem skalą dwuchromianowo-kobaltową (PN-C-04558, 1974). Zabarwienie wody zauważa się praktycznie powyżej 10 mg Pt/L. Typowe wody podziemne mają barwę w granicach 5–20 mg Pt/L.

Wysokie zabarwienie posiadają często wody gruntowe związane z bagnami, obszarami torfiastymi (Wall, Holden, 2010) oraz wody wgłębne formacji węglonośnych. W Polsce wody mioceńskiej formacji węglonośnej są często dyskwalifikowane ze względu nazbyt wysoką barwę (Macioszczyk, 1973; Górski, 1989; Dragon i in., 2007). Zabarwione są również bardzo często wody zanieczyszczone antropogenicznie.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Jako wody silnie zabarwione traktuje się wody o barwie ponad 50 mg Pt/L. Anomalnie wysokie zabarwienie wód może mieć pochodzenie geogeniczne lub może się łączyć z zanieczyszczeniem antropogenicznym wód. Zanieczyszczenia geogeniczne związane są z ługowaniem naturalnych nagromadzeń substancji organicznych głównie związków humusowych. Barwa, która może nie być akceptowalna przez konsumentów to wg WHO (2011) to 15 mg Pt/L, co odpowiada w przybliżeniu 1,35–1,9 mg/L substancji humusowych.

Wyraźny związek barwy z obecnością substancji organicznych (Wall, Holden, 2010) powoduje, że barwa wód wykazuje związek z utlenialnością wody. Według (Höll, 1986) wody o utlenialności 10–15 mg O_2/L są zielonkawe, ponad 25 mg O_2/L żółtawe, przy 80–100 mg O_2/L brunatne, a ponad 200 mg O_2/L czerwono-brunatne.

Wydaliny ludzi i zwierząt (np. gnojowica) zawierają substancje humusowe i przy przenikaniu tego typu zanieczyszczeń do wód podziemnych mogą zabarwiać wodę. Barwa jest w tym przypadku oraz w przypadku szeregu innych ognisk zanieczyszczeń (np. wysypiska komunalne) istotnym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód.

Intensywne i zróżnicowane zabarwienie wód może nastąpić przy dużym skażeniu wody metalami ciężkimi oraz barwnikami naturalnymi i syntetycznymi.

C Toksyczność

Barwa nie ma bezpośredniego związku z toksycznością wody, ale wody barwne zawierają często substancje szkodliwe lub zdolne do generowania substancji szkodliwych w procesie uzdatniania wody. Przykładem jest istotny wpływ obecności barwnych substancji humusowych w wodzie na powstawanie toksycznych trihalometanów (THM) w procesie chlorowania wód pitnych (Dojlido, 1995; Gray, 2008). Głównym trihalometanem jest chloroform ($CHCl_3$).

Dopuszczalna barwa wód przeznaczonych do celów pitnych wyznaczona jest ze względów estetycznych i profilaktycznych – powinna być akceptowalna przez konsumentów wody.

- UE: akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian,
- POLSKA: akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian,
- WHO: 15 mg Pt/L,
- USA: 15 mg Pt/L.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Barwa należy do cech wody, które powinny być określane bezpośrednio w terenie przy poborze próbek wody. W czasie transportu próbek barwa wody może ulegać zmianie.

Norma PN-EN ISO 7887 (2012) opisuje cztery metody badania barwy:

- metodę badania pozornej barwy próbki przez wizualną obserwację próbki wody w butelce (w niefiltrowanej próbce);

- metodę oznaczania rzeczywistej barwy próbki wody z zastosowaniem przyrządów optycznych;
- metodę oznaczania rzeczywistej barwy próbki wody z zastosowaniem przyrządów optycznych i porównania ze stężeniem sześciochloroplatynianu przy długości fal 410 nm;
- metodę oznaczania barwy przez wizualne porównanie z roztworami wzorca z sześciochloroplatynianu.

W pewnych warunkach silnie zabarwione próbki wody wymagają rozcieńczenia przed badaniem lub oznaczaniem barwy.

Hach (2012) proponuje kolorymetry i spektrofotometry pozwalające na oznaczanie barwy w zakresie 1–500 jednostek Pt-Co.

D.1 Oznaczenie barwy pozornej metodą wizualną (PN-EN ISO 7887, 2012)

Oznaczenie barwy pozornej metodą wizualną polega na jakościowym określeniu widocznej barwy próbki. Metoda daje tylko wstępną informację np. do wykorzystania w terenie.

Próbkę umieszczoną w przezroczystej butelce ogląda się w świetle rozproszonym na białym tle. Następnie określa się intensywność (np. jasny, ciemny, blady, intensywny) i odcień barwy (np. żółty, żółtobrązowy).

Norma zaleca natychmiastowe oznaczenie barwy w próbce, ale w przypadku kiedy jest to niemożliwe dopuszcza przechowywanie próbki do 5 dni w ciemności, w temperaturze $+4^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$.

D.2 Oznaczenie rzeczywistej barwy próbki wody z zastosowaniem przyrządów optycznych (PN-EN ISO 7887, 2012)

Metodę tę stosuje się do wód nieuzdatnionych i przeznaczonych do spożycia oraz do wód przemysłowych słabo zabarwionych.

Intensywność barwy mierzy się poprzez pomiar absorpcji światła. Pomiar wykonuje się za pomocą fotometru lub spektrometru, przy co najmniej trzech różnych długościach fali w zakresie widma widzialnego, np.: 436 nm, 525 nm, 620 nm.

W celu uniknięcia interferencji próbka przed pomiarem powinna być przefiltrowana. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że filtracja może być źródłem dalszych interferencji, np. wskutek reakcji utleniania spowodowanych kontaktem próbki z powietrzem.

Na podstawie badań międzylaboratoryjnych przeprowadzonych w 25 laboratoriach ustalono następujące parametry metody (za normą PN-EN ISO 7887 (2012)):

- próbka wody przeznaczonej do spożycia – precyzja w warunkach powtarzalności 8,8% (współczynnik zmienności), precyzja w warunkach odtwarzalności 13,2% (współczynnik zmienności), odzysk 93,3% (w odniesieniu do mediany, gdyż nie była znana wartość odniesienia);
- filtrowana próbki wody powierzchniowej z wysoką zawartości rozpuszczonego węgla organicznego – precyzja w warunkach powtarzalności 0,5% (współczynnik zmienności), precyzja w warunkach odtwarzalności 0,9% (współczynnik zmienności), odzysk 94% (w odniesieniu do mediany, gdyż nie była znana wartość odniesienia).

Akredytowane laboratoria deklarują następujące zakresy oznaczeń barwy metodą spektrofotometryczną:

- 1–500 mg Pt/L (AB 283),
- 1–70 mg Pt/L (AB 918).

D.3 Oznaczanie rzeczywistej barwy próbki wody z zastosowaniem aparatury optycznej i porównania ze stężeniem sześciochloroplatynianu przy długości fal 410 nm (PN-EN ISO 7887, 2012)

W metodzie tej intensywność barwy mierzy się poprzez pomiar współczynnika absorpcji przy długości fali 410 nm i porównanie ze stężeniem roztworu wzorcowego sześciochloroplatynianu przy tej samej długości fali.

Rzeczywistą barwę próbki określa się w próbce przesączonej przez filtr membranowy o rozmiarze porów 0,45 m. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że filtracja może być źródłem dalszych interferencji, np. wskutek reakcji utleniania spowodowanych kontaktem próbki z powietrzem.

Na podstawie badań międzylaboratoryjnych przeprowadzonych w 15 laboratoriach ustalono następujące parametry metody (za normą PN-EN ISO 7887 (2012)):

- próbka wody przeznaczonej do spożycia – precyzja w warunkach powtarzalności 9,6%, precyzja w warunkach odtwarzalności 14,9%, odzysk 97,7%;
- filtrowana próbki wody powierzchniowej z wysoką zawartości rozpuszczonego węgla organicznego – precyzja w warunkach powtarzalności i odtwarzalności 1,1%, odzysk 99,6%.

D.4 Oznaczanie barwy przez wizualne porównanie z roztworami wzorca z sześciochloroplatynianu (PN-EN ISO 7887, 2012)

W przypadku tej metody intensywność barwy ocenia się poprzez wizualne porównanie próbki z serią roztworów wzorcowych, podaje się ją w jednostkach mg/L Platyny.

Metoda polega na porównaniu barwy próbki w świetle białym z wzorcami przygotowanymi według skali platynowo-kobaltowej (lub dwuchromianowo-kobaltowej) i określeniu jej intensywności w mg Pt/L (tzw. jednostki barwy wg Hazena). Porównanie barwy odbywa się w cylindrach Nesslera (100 cm^3) umieszczonych w komparatorze, co praktycznie ogranicza stosowanie metody do laboratorium stałego.

Interferencje mogą występować jeśli intensywność barwy próbki różni się wyraźnie od serii wzorców, należy wówczas zastosować inną z ww. metod.

Na podstawie badań międzylaboratoryjnych przeprowadzonych w 8 laboratoriach ustalono następujące parametry metody (za normą PN-EN ISO 7887 (2012)):

- próbka wody przeznaczonej do spożycia – precyzja w warunkach powtarzalności 9,0%, precyzja w warunkach odtwarzalności 16,8%, odzysk 94,2%;
- filtrowana próbki wody powierzchniowej z wysoką zawartości rozpuszczonego węgla organicznego – precyzja w warunkach powtarzalności 2,1%, precyzja w warunkach odtwarzalności 3,3%, odzysk 100,4%.

Przykładowe laboratorium akredytowane stosuje tę metodę do oznaczania barwy w zakresie 1–140 mg Pt/L (AB 176).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg RMŚ (2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania barwy w monitoringu środowiska wodnego to wszystkie metody: D1, D2, D3, D4.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D2.

E.2 Do wód zanieczyszczonych należy stosować metodę opisową (D1).

F Literatura

Gray N.F., 2008: *Drinking water quality. Problems and solutions*. 2nd ed. Cambridge University Press, 520 p.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Dragon K., Górski J., Marciniak M., Kasztelan D., 2007: *Geneza i warunki migracji intensywnie zabarwionych wód w poziomie Wielkopolskiej Doliny Kopalnej*. Geologos, t. 12, 59 s.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia z. 45, 117 s. Kraków.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl

Hazen A., 1892: *A new color standard for natural waters*. Am. Chem. Soc. Journ. v. 12, p. 427.

Höll K., 1986: *Wasser. Untersuchung. Beurteilung. Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie*. W. de Gruyter Berlin New York 592 s.

Macioszczyk A., 1973: *Chemizm wód podziemnych występujących w utworach miocenu niżowego Polski*. Biul. Inst. Geol. nr 277 s. 293-312.

Wall Z.E., Holden J., 2010: *Spatial and temporal variability in the relationship between water colour and dissolved organic carbon in blanket peat pore waters*. Science of the Total Environment 408 6235–6242.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality* - 4th ed. 1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines. World Health Organization. Genewa. 541 p. ISBN 978 92 4 154815 1

PN-C-04558:1974: *Oznaczanie barwy* (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN ISO 7887:2002)

PN-EN ISO 7887:2012: *Jakość wody – Badanie i oznaczanie barwy (oryg.)*. PKN, Warszawa.

13.2 Dwutlenek węgla agresywny

Parametr	Dwutlenek węgla agresywny (CO_2)	
Jednostki	mg CO_2/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–4 mg CO_2/L	
Anomalie	5–n·10 mg CO_2/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	dodatek sproszkowanego marmuru ($CaCO_3$)
	transport	4°C, 24 h
Metody analityczne	V	++
PQL	4 mg CO_2/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	44	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Dwutlenek węgla agresywny jest pojęciem związanym z równowagą węglanową wody i nasyceniem wody węglanem wapniowym:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- \tag{13.2.1}$$

Do utrzymania w roztworze kwaśnych węglanów wapnia potrzebna jest pewna ilość dwutlenku węgla (wolnego CO_2). Jest to dwutlenek węgla równowagi. Nadmiar dwutlenku węgla ponad stan równowagi będzie wywoływał rozpuszczanie węglanu wapniowego. Jest to dwutlenek węgla agresywny. Woda zawierająca CO_2 agresywny ma własności korozyjne w stosunku do skał i minerałów węglanowych, betonu, żelaza i innych metali. Należy mieć na względzie, że agresywne działanie wody może być wywołane także obecnością innych wolnych kwasów. Stąd obserwuje się ostatnio odchodzenie od empirycznego oznaczania CO_2 agresywnego i przechodzenie do komputerowego obliczania stanu równowagi roztworu wodnego na podstawie całej analizy wody. W literaturze jest również wiele nomogramów oceniających korozyjność wo-

dy. Warunkiem poprawności obliczeń jest oznaczenie bezpośrednio u źródła szybko zmiennych cech wody (pH, Eh, zasadowość, kwasowość).

Wody naturalne zawierają zazwyczaj niewielkie ilości agresywnego CO_2, rzędu 0–4 mg/L. Podwyższone zawartości mogą mieć wody ze stref o intensywnym tworzeniu się CO_2, np. w wyniku procesów geochemicznych, metamorficznych i biochemicznych (Ciężkowski i in., 2002).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalnie wysokie stężenia agresywnego CO_2 w wodach podziemnych występują, gdy wysokiej produkcji CO_2 (np. w wyniku procesów biochemicznych) towarzyszy brak w warstwie wodonośnej węglanów wapnia zdolnych do związania CO_2 zgodnie z reakcją (13.2.1). Sytuacja taka występuje często w otoczeniu ognisk zanieczyszczeń, np. wysypisk komunalnych.

C Toksyczność

Dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie, a w tym również agresywny CO_2 nie jest elementem toksycznym. Jego obecność sprawia pośrednio utrudnienia, nadając wodzie własności korozyjne i możliwość rozpuszczania np. metali ciężkich zawartych w sieci wodociągowej. Przepisy sanitarne nie precyzują dopuszczalnych zawartości agresywnego CO_2. Określa się tylko, że woda nie ma agresywnych własności korozyjnych.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Do oznaczenia agresywnego CO_2 stosuje się:

- metodę empiryczną Heyera z użyciem marmuru – jest to pomiar nadal szeroko stosowany w celu szybkiego oznaczenia korozyjnych własności wody;
- metodę pośrednią przy użyciu różnego rodzaju tablic i nomogramów.

D.1 Oznaczenie agresywnego CO_2 metodą Heyera (PN-C-04547-03, 1974)

Metoda ta oparta jest na reakcji agresywnego CO_2 ze sproszkowanym marmurem ($CaCO_3$), w wyniku której powstają jony wodorowęglanowe (por. równanie (13.2.1)), powodujące wzrost zasadowości próbki wody (przyrost HCO_3^-). Zawartość agresywnego CO_2 oblicza się ze wzoru:

$$(CO_2)_{agr} = (Z_1 - Z) \cdot 22 \text{ mg/L} \tag{13.2.2}$$

gdzie:

Z – zasadowość badanej próbki przed wytrząsaniem jej z marmurem [mval/L];
Z_1 – zasadowość próbki oznaczana po wytrząsaniu jej z marmurem [mval/L];
22 – liczba miligramów CO_2 odpowiadająca przyrostowi zasadowości o 1 mval/L.

Zasadowość (Z) w próbce wody powinna być oznaczona bezpośrednio po poborze próbki wody. Do próbki równoległej pobranej do naczyń Devara (500 mL) dodaje się 2–3 g sproszkowanego marmuru firmy Merck lub równoważnego. Naczynia szczelnie zamyka się i wstrząsa na wytrząsarce przez 2h. Po 15 minutach pobiera się 100 mL klarownej wody i oznacza zasadowość (Z_1). Przepis jest trudny do zrealizowania w warunkach terenowych.

(Globan (red.), 1987) zaleca pobranie próbki w terenie z dodatkiem 1–2 g marmurku. Po szczelnym zamknięciu, bez banieczek powietrza pod korkiem, próbkę przewozi się do laboratorium, gdzie w ciągu 5 dni dwa razy dziennie miesza się marmurek przez odwracanie butelki. Oznaczenie zasadowości (Z_1) wykonuje się po 5 dniach.

(Fresenius i in. (red.), 1988) podaje wersję metody Heyera, która najlepiej nadaje się do warunków terenowych z późniejszą obróbką w laboratorium. Próbka wody pobierana jest u źródła wody do butelki szklanej o pojemności 250–500 cm^3 przez wężyk zanurzony do dna butelki. Przed poborem woda w butelce powinna się kilkakrotnie wymienić. Po delikatnym wyjęciu wężyka, do pełnej butelki wsypuje się ok. 1 gram sproszkowanego marmurku ($CaCO_3$) i zatyka się korkiem szklanym bez pozostawienia banieczek powietrza i transportuje się do laboratorium. W próbce pobranej równolegle oznacza się w terenie zasadowość wody (Z) i jej temperaturę. W laboratorium próbkę z marmurkiem miesza się mieszadłem magnetycznym przez 2 godz. w termostacie z temperaturą identyczną jak zmierzona u źródła wody. Następnie w 100 cm^3 klarownej wody oznacza się zasadowość (Z_1) i oblicza się zawartość agresywnego CO_2 jak wyżej wg wzoru (13.2.2).

W metodzie tej mogą interferencje mogą powodować:

- wody o twardości niższej niż 1 mval/L (50 mg $CaCO_3$/L) zwiększają zawartość HCO_3^- w styczności z $CaCO_3$, nawet kiedy agresywny CO_2 jest nieobecny;
- wysoka zawartość jonów żelaza (II) znajdujących się w równowadze z HCO_3^- – od oznaczonej zawartości CO_2 agresywnego należy wówczas odjąć 1,4 mg/L na każdy 1 mg Fe/L;
- obecność zawiesiny $CaCO_3$ w próbce pobranej do oznaczenia zasadowości (Z1) – zasadowość oznacza się kwasem, który rozpuszcza $CaCO_3$ fałszując wynik;
- obecność innych wolnych kwasów niż kwas węglowy – w tym przypadku oznaczenie będzie wskazywało na agresywność wody, ale nie będzie to skutkiem obecności agresywnego CO_2.

D.2 Oznaczenie metodą pośrednią przy użyciu tablic Lehmana i Reussa oraz nomogramów (PN-C-04547-03, 1974)

Metoda pośrednia oznaczania dwutlenku węgla agresywnego może być stosowana do wód, w których stosunek (w mval/L) zasadowości do stężenia jonów wapniowych wynosi 0,75–1,25 i nieobecne są inne słabe kwasy lub sole słabych kwasów i silnych zasad. W celu użycia tablic Lehmana i Reussa oznacza się zasadowość wody oraz zawartość wolnego dwutlenku węgla (wg PN-C-04547-00 (1974) i PN-C-04547-01 (1974)). Na tej podstawie z tablic określa się zawartość agresywnego CO_2.

Użycie nomogramów wg PN-C-04547-03 (1974) wymaga oznaczenia oprócz zasadowości i wolnego CO_2 także substancji rozpuszczonych i zawartości wapnia. Zawartość agresywnego CO_2 oblicza się jako różnicę między empirycznie oznaczoną zawartością wolnego CO_2, a ocenioną według nomogramów zawartością CO_2 równowagi węglanowej (por. pkt. A).

D.3 Oznaczanie zawartości agresywnego dwutlenku węgla w wodzie wg (PN-EN 13577, 2008)

Norma określa wzorcową metodę oznaczania dwutlenku węgla agresywnego w wodzie, która ma zdolność wymywania wapna z betonu. Metody nie stosuje się do oznaczania całkowitej zawartości dwutlenku węgla w wodzie. Nie stosuje się jej również dla wód o pH mniejszym niż 4,3.

Do wody dodaje się sproszkowany węglan wapnia. Po zakończeniu reakcji agresywnego dwutlenku węgla z węglanem wapnia, wodę miareczkuje się kwasem. Równolegle miareczkuje się próbkę tej samej wody, która nie została poddana reakcji z węglanem wapnia. Różnica stanowi zawartość agresywnego dwutlenku węgla w wodzie.

Wg normy PN-EN 13577 (2008) odchylenie standardowe powtarzalności tej metody wynosi 0,3 m/L.

D.4 Szybki test terenowy na obecność agresywnego CO_2 (DIN 38404-10, 2012)

Norma DIN 38404-10 (2012) oraz (Fresenius i in. (red.), 1988) opisują test oparty jest na pomiarze pH wody, które zmienia się po dodaniu do wody węglanu wapniowego. W wodach agresywnych pH wzrasta. W wodach o tendencji do wytrącania się węglanów pH obniża się. W wodach bliskich stanu równowagi węglanowej, nieagresywnych, pH zmienia się mniej niż o 0,04. Pomiar najwłaściwiej przeprowadzić w specjalnym naczyniu wg DIN 38404/10. Wodę doprowadza się rurką do dna naczynia i przepuszcza do ustalenia się pH. Następnie wyjmuje się rurkę, dodaje się ok. 4 g sproszkowanego $CaCO_3$ i po 2–3 minutach określa się zmianę wartości pH wody.

Przy wyniku powinno się podać różnicę pH, temperaturę pomiaru i słowną ocenę agresywności wody (agresywna, nieagresywna, nieagresywna z tendencją do wytrącania węglanów).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E1. RMŚ (2011a) (por. tab. 18.2) nie podaje metod referencyjnych dla dwutlenku węgla agresywnego. Według autorów katalogu metodą zalecaną do oznaczania tego wskaźnika może być metoda (D1) lub przy półilościowym oznaczaniu agresywności szybki test terenowy wg DIN 38404-10 (2012) oparty na zmianie pH wody wg opisu w punkcie D4.

F Literatura

Ciężkowski W., Duliński W., Józefko I., Kiełczawa B., Liber-Madziarz B., Witczak S., Zuber A., Żak S., 2002: *Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce*. Ministerstwo Środowiska, 158s.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Global B. [Ed.], 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod*. Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomości. Moskwa

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011 *Guidelines for drinking-water quality* – 4th ed.1. Potable water – standards. 2.Water – standards. 3.Water quality – standards.4.Guidelines.World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-C-04547-00:1974: *Woda i ścieki – Badania zawartości dwutlenku węgla – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia)

PN-C-04547-01:1974: *Woda i ścieki – Badania zawartości dwutlenku węgla – Oznaczanie wolnego dwutlenku węgla w wodzie*. PKN, Warszawa.

PN-C-04547-03:1974: *Woda i ścieki – Badania zawartości dwutlenku węgla – Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie*. PKN, Warszawa.

PN-EN 13577:2008: *Agresja chemiczna na beton – Oznaczanie zawartości agresywnego dwutlenku węgla w wodzie*. PKN, Warszawa.

DIN 38404-10:2012-12: *German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – Physical and physico-chemical parameters (group C) – Part 10: Calculation of the calcit saturation of water (C 10)*.

13.3 Kwasowość

Parametr	Kwasowość	
Jednostki	mmol/L	
Typowe formy występowania w wodzie	O – parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,2–1,5 mmol/L	
Anomalie	2–100 mmol/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie w terenie
Metody analityczne	V	++
PQL	0,1 mmol/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Kwasowość wody jest określana jako ilość wodorotlenku sodowego (w mmol/L), która jest zużywana do miareczkowania próbki wody do pH 4,5 (kwasowość mineralna) lub do pH 8,3 (kwasowość ogólna). Jest to zatem cecha odwrotna do zasadowości (por. rozdz. 13.13).

Kwasowość wód naturalnych o typowym pH powyżej 4,5 wywołana jest z reguły przez dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie (CO_2 wolny). Istotna część kwasowości może wynikać także z obecności kwasów organicznych (kwasy humusowe i inne słabe kwasy organiczne).

Kwaśne wody kopalniane, wody ze stref utleniania siarczków (szczególnie pirytu), kwaśne wody tworzące się w strefach występowania tzw. „kwaśnych deszczy" mogą zawierać silne kwasy (szczególnie kwas siarkowy) i mieć pH poniżej 4,5.

Kwasowość jest parametrem złożonym wynikającym z oddziaływania różnych składników decydujących o zakwaszeniu środowiska wodnego. W wodach naturalnych o pH $>4{,}5$ kwasowość przypisuje się zwykle obecności wolnego CO_2 w wodzie. Zawartość CO_2 wolnego oznacza się w typowych analizach przez miareczkowanie próbki

roztworem NaOH do pH ok. 8,3, praktycznie tak samo jak przy oznaczeniu kwasowości (por. (PN-C-04547-01, 1974) oraz (PN-EN ISO 9963-1, 2001). Podawana w tego typu analizach zawartość CO_2 wolnego w mg/L odpowiada kwasowości ogólnej w mmol/L po pomnożeniu wyniku przez 44 (masa molowa CO_2).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wody o wysokiej kwasowości mineralnej występują często w rejonach gdzie minerały siarczkowe (szczególnie piryt) są dzięki pracom górniczym lub inżynierskim wystawione na dostęp tlenu. Utlenianie siarczków prowadzi do wyzwolenia kwasu siarkowego, a wody mogą mieć pH nawet poniżej zera, jeśli skały nie zawierają węglanów zdolnych zobojętnić kwas. Ekstremalne zmierzone pH wynosiło minus 3,6 (Nordstrom, Alpers, 1999). Wody kwaśne rejestrowano w rejonie składowisk odpadów górnictwa węglowego (Twardowska i in., 1988), w strefie utlenienia kopalń rud siarczkowych i węgla w trakcie ich działalności lub po likwidacji (Kleczkowski (red.), 1984; Pluta, 2005) i w strefie aeracji lejów depresji wytworzonych przy odwodnieniach i eksploatacji wód podziemnych (Błaszyk, Górski, 1978).

W rejonach występowania tzw „kwaśnych deszczy", gdy w glebie podłoża brak węglanów, mogą tworzyć się wody kwaśne o pH poniżej 4,5 (Kryza, 1991; Wróbel, 1993).

C Toksyczność

Kwasowość jako parametr ogólny zależy od szeregu czynników i nie może być oceniana pod względem toksyczności. Wysoka kwasowość sprzyja natomiast migracji składników takich jak metale ciężkie, często o charakterze toksycznym. Wysoka kwasowość powinna być traktowana jako wskaźnik warunków, w których mogą występować w wodzie składniki toksyczne.

Kwasowość wód nie jest limitowana przepisami dotyczącymi dopuszczalnych zawartości w wodach pitnych. Pośrednio jest to regulowane przez dopuszczalny odczyn wody (pH – por. rozdz. 13.5).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Kwasowość typowych wód naturalnych wynika z obecności w nich dwutlenku węgla. Dwutlenek węgla jest składnikiem gazowym łatwo wydzielającym się z wody. Wynika stąd konieczność oznaczenia kwasowości w terenie bezpośrednio u źródła wody. Regułą jest wykonywanie oznaczenia metodą miareczkową. Aktualnie istnieje wiele przyrządów ułatwiających precyzyjne miareczkowanie w warunkach terenowych. Przykładem może być Spektrofotometr DR 2800 pozwalający na oznaczanie kwasowości w zakresie 10–4000 mg/L (Hach, 2012).

D.1 Metoda miareczkowania potencjometrycznego (PN-C-04540-02, 1990; PN-EN ISO 9963-1, 2001; Fishman, Friedman (red.), 1989; Fresenius i in. (red.), 1988; Globan (red.), 1987)

Metoda polega na miareczkowaniu badanej próbki mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego do pH 4,5, jeśli odczyn próbki wody jest poniżej pH < 4,5 (kwasowość mineralna), a następnie do pH 8,3 (kwasowość ogólna). Gdy pH próbki jest powyżej 4,5, kwasowość mineralną przyjmuje się jako równą zeru. Gdy pH jest powyżej 8,3, kwasowość ogólna jest także równa zeru.

Odczyn wody mierzy się za pomocą pH-metru zestawem elektrod, które jak przy pomiarze pH należy sprawdzić zestawem roztworów buforowych.

Kwasowość mineralną (Kw_m) i ogólną (Kw_{og}) w mmol/L oblicza się wg wzorów:

$$Kw_m = \frac{f \cdot k \cdot V_1 \cdot 1000}{V} \quad [\text{mmol } H^+/\text{L}]$$

$$Kw_{og} = \frac{f \cdot k \cdot V_2 \cdot 1000}{V}$$

gdzie:

f – współczynnik przeliczeniowy na roztwór o stężeniu ściśle zgodnym z mianem,
k – miano roztworu wodorotlenku sodowego (zwykle 0,05 mol/L),
V_1 – objętość roztworu wodorotlenku sodowego użyta do miareczkowania próbki do pH 4,5 [cm^3],
V_2 – całkowita objętość roztworu wodorotlenku sodowego użytego do miareczkowania próbki do pH 8,3 [cm^3],
V – objętość miareczkowanej próbki wody [cm^3].

W metodzie tej interferencje mogą powodować: duże ilości łatwo hydrolizujących soli żelaza i glinu zwłaszcza w wodach o pH < 4,5, gazy rozpuszczone w wodzie decydujące o kwasowości (CO_2, H_2S) łatwo ulatniające się z próbki.

W celu ich usunięcia wg (Fishman, Friedman (red.), 1989) przy wysokiej zawartości żelaza i glinu próbkę po zmiareczkowaniu do pH 8,3 podgrzewa się do 90°C w celu zhydrolizowania i po ochłodzeniu domiareczkowuje się do pH 8,3.

Obecność łatwo ulatniających się gazów (CO_2) wymaga obowiązkowego oznaczenia kwasowości w miejscu poboru próbki, nalewania próbki delikatnie bez mieszania i wzburzania, zatykania szczelnie butelki z próbką przy przenoszeniu nawet na nieduże odległości (jeśli jest to konieczne).

Wg (Fishman, Friedman (red.), 1989) dla 21 laboratoriów przy średniej kwasowości 26 mmol/L uzyskano precyzję na poziomie 3,5%.

D.2 Metoda miareczkowania wobec wskaźników (PN-C-04540-03, 1990; PN-EN ISO 9963-1, 2001; Fresenius i in. (red.), 1988; Globan (red.), 1987)

W metodzie tej kwasowość oznacza się przez miareczkowanie badanej próbki mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego wobec metyloranżu do pierwszej zmiany zabarwienia (kwasowość mineralna) i wobec fenoloftaleiny do wyraźnie różowego zabarwienia utrzymującego się przez 3 minuty (kwasowość ogólna). Zasady i sposób obliczeń są identyczne jak w punkcie D1, z tym, że zamiast punktu końcowego odpowiadającego pH 4,5 i 8,3 stosuje się odpowiednie wskaźniki barwne metyloranż i fenoloftaleinę.

Interferencje oprócz wymienionych w punkcie D1 może wywoływać barwa ponad 50 mg Pt/L, mętność ponad 30 mg/L i inne poza chlorem wolnym substancje utleniające odbarwiające wskaźniki.

W celu ich usunięcia w przypadku dużej zawartości żelaza i glinu stosuje się podobnie jak w D1 ogrzewanie próbki do 90°C ale miareczkuje się bez ochłodzenia na gorąco wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika (PN-C-04540-04, 1991). Obecność chloru wolnego eliminuje się przez dodatek tiosiarczanu sodowego, żelazo w ilości ponad 0,4 mg/L można maskować przez dodatek roztworu soli Seignetta ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\,H_2O$).

Dla wód o pH > 4,5 (kwasowość mineralna równa zeru) oznaczenie kwasowości ogólnej jest identyczne z oznaczeniem wolnego dwutlenku węgla w wodzie (PN-C-04547-01, 1974). W normie tej zakłada się, że cała kwasowość ogólna jest wywołana przez wolny CO_2 i przelicza się ją na zawartość CO_2, mnożąc wynik wyrażony w mmol/L

przez mmol $CO_2 = 44$ mg.

$$(CO_2)_{\text{wolny}} = Kw_{og} \cdot 44 \text{ mg/L} \tag{13.3.1}$$

Przy uwzględnieniu tej relacji wyniki podawane w analizach wody jako $(CO_2)_{\text{wolny}}$ są tożsame z kwasowością ogólną wody.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody miareczkowej z użyciem wskaźników (D2) jako prostszej do realizacji w warunkach terenowych. Oznaczenie kwasowości w terenie u źródła wody jest obligatoryjne. W przypadku odstępstwa od tej zasady musi to być zaznaczone przy wyniku analizy.

Techniczne zestawy umożliwiające oznaczenie kwasowości w warunkach terenowych są produkowane przez szereg firm, np. (Hach, 2012).

E.2 Metoda miareczkowania potencjometrycznego (D1) jest równoprawna do stosowania, ale ze względu na bardziej złożoną procedurę należy się liczyć z możliwością błędów w trudnych warunkach terenowych.

F Literatura

Błaszyk T., Górski J., 1978: *Zmiany jakości wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji*. Inst. Kszt. Środ. Warszawa.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter Al, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New Yooork, London, Paris, Tokio 804 pp.

Globan B. [Ed.], 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod*. Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomości. Moskwa

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl.

Kleczkowski A. (red.), 1984: *Ochrona wód podziemnych*, 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Kryza J., 1991: *Zanieczyszczenia atmosferyczne, Karkonosze (Masyw sudecki, GZWP 344)*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publ. CPBP 04.10 z. 56 s. 165-166 SGGW-AR Warszawa

Nordstrom D.K., Alpers C.N., 1999: *Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 96, pp. 3455–3462

Pluta I., 2005: *Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania*. Prace naukowe GIG, nr 865, Katowice.

Twardowska I., Szczepańska J., Witczak S., 1988: *Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie*. PAN, Inst. Podstaw Inż. Środ. Prace i Studia 35. Wyd. Ossolineum Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Łódź, 251 s.

Wróbel S., 1993: *Aluminium in some surface waters in Poland*. Rocznik PZH, t. XLIV, Nr 1, s. 65-72.

PN-C-04547-01:1974: *Woda i ścieki – Badania zawartości dwutlenku węgla – Oznaczanie wolnego dwutlenku węgla w wodzie*. PKN, Warszawa.

PN-C-04540-02:1990: *Woda i ścieki – Badania pH, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania potencjometrycznego*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN ISO 9963-1:2001).

PN-C-04540-03:1990: *Woda i ścieki – Badania pH, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania wobec wskaźników*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN ISO 9963-1:2001).

PN-C-04540-04:1991: *Woda i ścieki – Badania pH, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie pH, kwasowości i zasadowości ogólnej w ściekach zawierających duże ilości żelaza i glinu*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-EN ISO 9963-1:2001: *Jakość wody – Oznaczanie zasadowości – Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny* + PN-EN ISO 9963-1:2001/Ap1:2004. PKN, Warszawa.

13.4 Mętność

Parametr	Mętność	
Jednostki	NTU[1], FNU[2] (JTU[3], mg SiO_2/L)	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–1 mg SiO_2/L	
Anomalie	2–500 mg SiO_2/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian
	PL	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian
	WHO	1 NTU/5 NTU
	USA	1 NTU/5 NTU
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie w terenie
Metody analityczne	inne	++
PQL	4 NTU	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Mętność wody wywołują rozproszone cząsteczki koloidalne i zawiesiny. Mogą to być cząsteczki ilasto-pylaste, wodorotlenki żelaza, węglany oraz nierozpuszczalne związki organiczne, wyższe mikroorganizmy itp. Wody podziemne mają zazwyczaj wysoką przezroczystość, czyli niską mętność dzięki filtracyjnym własnościom ośrodka hydrogeologicznego. Zdarzają się jednak mętne wody podziemne. Niektóre substancje wytrącają się z wód podziemnych po ich wydobyciu na powierzchnię (wodorotlenki żelaza, węglany itp.). Mętność tych wód zmienia się w czasie. Jednoznaczność wyników można osiągnąć jedynie przez badanie mętności w terenie bezpośrednio u źródła wody.

Historycznie mętność wyrażano wg skali krzemionkowej, przyjmując za jednostkę mętność wody, która zawiera zawiesinę 1 mg/L SiO_2 o wymiarze cząstek ok. 100 m. Jest to system jednostek określany też jako JTU (*Jackson Turbidity Units*) od Jackso-

na, który wprowadził w 1900 roku pomiar polegający na obserwacji wysokości słupa mętnej wody, przez który zanika widok płomienia świecy umieszczonej poniżej. Wysokość słupa wody jest cechowana w skali krzemionkowej (mg SiO_2/L) a podawana jako JTU. Używano też płaskodennych cylindrów ze znakiem krzyża na dnie wycechowanych w JTU (Ele, 1991). Przyrządy tego typu stwarzają trudności w pomiarze mętności mniejszej od 5 JTU. W celu dokładniejszego pomiaru w tym zakresie, istotnym dla wód pitnych, wprowadzono pomiar instrumentalny turbidymetryczny lub nefelometryczny (Hach, 2012).

Pomiar turbidymetrczny polega na pomiarze absorpcji światła przechodzącego przez warstwę wody o określonej grubości (zazwyczaj przy długości fali 520 nm). Wynik podaje się w jednostkach JTU lub FNU (*Formazine Nephelometric Units*), gdy wzorcem jest koloidalny wzorzec formazynowy.

Aktualne przepisy wymagają pomiaru nefelometrycznego, określającego intensywność światła rozproszonego od cząstek wywołujących mętność (pomiar pod kątem 90° w stosunku do światła przechodzącego). Mętność oceniana jest wtedy w jednostkach NTU (*Nephelometric Turbidity Units*) lub FNU (*Formazine Nephelometric Units*). Podawanie wyników pomiaru mętności w jednostkach skali krzemionkowej (mg SiO_2/L) jest niewłaściwe, gdyż jest to tylko forma odniesienia do wzorca, a nie rzeczywista zawartość cząstek w mętnej wodzie co sugerują jednostki. Z tego powodu za najwłaściwsze uznano używanie jednostek mętności NTU jako miary przy pomiarach mętności. Wszystkie jednostki są wzajemnie wymienne, chociaż zależnie od metody pomiaru wyniki dla tej samej próbki mogą się różnić. Stąd wynika celowość podawania symbolicznie metody pomiaru (NTU) oraz wykonywanie we wszystkich porównywanych punktach pomiarów tą samą metodą i tym samym przyrządem.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wody podziemne w obrębie warstwy wodonośnej rzadko bywają mętne (efekt filtracji). Bardzo mętne wody podziemne (ponad 15 mg SiO_2/L) mogą się pojawiać:

- w ujęciach z filtracją brzegową blisko koryta rzeki w okresach powodziowych – dotyczy to szczególnie dolin rzek górskich z warstwą wodonośną w utworach grubookruchowych;
- przy złym doborze parametrów hydraulicznych studni (przekroczenie krytycznej prędkości przepływu);
- przy zanieczyszczeniu wód podziemnych substancjami wywołującymi peptyzację drobnych cząstek koloidalnych (np. jony sodowe) lub wytrącanie się z wody substancji stałych w wyniku mieszania się wód o różnym składzie;
- przy bezpośrednim, intensywnym zasilaniu (powódź, gwałtowny opad, roztopy) płytko występujących wód szczelinowych i szczelinowo-krasowych.

C Toksyczność

Mętność wywołana jest przez różne czynniki i jako parametr ogólny nie może być bezpośrednim wskaźnikiem toksyczności wody. Mimo tego jednak, że pomiar mętności wody jest parametrem ogólnym, używa się go jako bardzo ważnego wskaźnika jakości wody WHO (2011). Wynika to z faktu, że jest to łatwy do pomiaru, a jednocześnie istotny wskaźnik zmiany jakości wody. Nagła zmiana mętności wody może być sygnałem pojawienia się dodatkowego źródła zanieczyszczeń organicznych, nieorganicznych lub biologicznych. Dotyczy to szczególnie wód powierzchniowych, ale i w monitoringu wód podziemnych ma istotne znaczenie.

Mętna woda jest organoleptycznie podejrzewana o zanieczyszczenie i ludzie nie chcą pić takiej wody. Jest to często uzasadnione, gdyż cząstki koloidalne i zawieszone w wodzie mają zdolność do sorbowania i tym samym koncentracji różnych substancji,

w tym również niebezpiecznych dla zdrowia (metale ciężkie, substancje organiczne, bakterie).

Dopuszczalna mętność wód przeznaczonych do spożycia wynika z podanych wyżej przesłanek. Przepisy odwołują się także do akceptacji określonej mętności przez konsumentów. Gołym okiem zauważamy mętność powyżej 4 NTU (WHO, 2011). W stosunku do małych ujęć wód podziemnych WHO dopuszcza MPL < 5 NTU ze względu na trudności analityczne w osiągnięciu maksymalnych wymagań (1 NTU). W Unii Europejskiej wody przeznaczone do spożycia po uzdatnianiu wód powierzchniowych powinny mieć mętność poniżej 1 NTU.

- EU: akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian,
- POLSKA: akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian,
- WHO: 1 NTU/5 NTU,
- USA: 1 NTU/5 NTU.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

W celu uzyskania jednoznacznych wyników oznaczenia mętności wód podziemnych należy wskaźnik ten określać w warunkach terenowych, bezpośrednio po poborze próbki wody. Oznaczenie w laboratorium będzie przeważnie odzwierciadlało przemiany hydrogeochemiczne jakie zachodzą w próbce pod wpływem zmiany warunków środowiska (np. wytrącanie się wodorotlenków żelaza pod wpływem tlenu z powietrza). Jeśli takie cechy są istotne i oznaczenie wykonuje się również w laboratorium, należy zaznaczyć to w analizie.

W normie (PN-EN ISO 7027, 2003) „Jakość wody – Oznaczanie mętności" zamieszczone są metody oznaczania mętności w wodach:

- metody półilościowe z zastosowaniem cylindra do pomiaru przezroczystości (odpowiednie do czystej lub lekko zanieczyszczonej wody) i krążka wzorcowego (szczególnie odpowiednie do wody powierzchniowej);
- metody ilościowe z użyciem optycznych mętnościomierzy.

Pomiary mogą być zakłócane w obecności rozpuszczonych substancji absorbujących światło. Norma podkreśla, iż badania powinny być prowadzone przez odpowiednio wykwalifikowany personel.

D.1 Pomiar z zastosowaniem cylindra do pomiaru przezroczystości (PN-EN ISO 7027, 2003)

Metodą tą można oznaczyć mętność w sposób prosty w warunkach terenowych. Cylinder wykonany jest z rury z bezbarwnego szkła o długości ok. 600 mm ze skalą z działką co 10 mm. Badaną próbkę należy wymieszać i wlać do cylinda. Następnie należy powoli obniżać poziom próbki aż możliwe będzie wyraźne rozpoznanie oglądanego z góry wzorca drukowanego lub znaku wzorcowego umieszczonego pod cylindrem. Wówczas należy odczytać wysokość słupa cieczy ze skali na cylindrze i podać ją z dokładnością do 10 mm. Zmierzoną wysokość słupa cieczy podaje się w zaokrągleniu do 10 mm wraz z rodzajem użytego przyrządu (nazwy producenta).

Brak danych o precyzji metody.

D.2 Pomiar z zastosowaniem krążka wzorcowego przezroczystości (PN-EN ISO 7027, 2003)

Krążek wzorcowy przezroczystości jest wykonany z lanego brązu, pokryty białym tworzywem sztucznym i umocowany do łańcucha lub żerdzi (typowy krążek ma średnicę 200 mm i sześć otworów o średnicy 55 mm każdy, umieszczonych na okręgu o średnicy 120 mm).

Krążek opuszcza się do wody na łańcuchu lub żerdzi, do momentu aż oglądany z góry przestanie być widoczny. Wówczas należy zmierzyć długość zanurzonego łańcucha lub żerdzi i podać głębokość zanurzenia krążka (dla głębokości mniejszych od 1 m w zaokrągleniu do 10 mm, dla większych do 0,1 m).

D.3 Pomiar ilościowy z zastosowaniem mętnościomierzy optycznych (PN-EN ISO 7027, 2003)

Norma PN-EN ISO 7027 (2003) wyróżnia dwie metody ilościowe:

- pomiar promieniowania rozproszonego stosowany dla wody o mniejszej mętności (np. wody do picia) – mętność mierzoną tą metodą wyraża się w formazynowych jednostkach nefelometrycznych (FNU – formazine nephelometric unit), zwykle wyniki zawarte są w przedziale 0–40 FNU;
- pomiar osłabienia strumienia promieniowania, stosowany dla wód o większej mętności (np. ścieków lub wód zanieczyszczonych) – mętność mierzoną tą metodą wyraża się w formazynowych jednostkach osłabienia (FNU – formazine attenuation unit), zwykle wyniki zawarte są w przedziale 40–400FNU.

(Hach, 2012) oferuje mętnościomierze przystosowane do wykrywania najniższych poziomów mętności w wodach, umożliwiające wyrażaniem wyniku zarówno w NTU, jak i FNU.

Np. mętnościomierz 2100AN IS zawiera system optyczny RATIO z czterema detektorami kompensującymi czynniki zakłócające, charakteryzuje się szerokim zakresem pomiarowym do 10 000 NTU/FNU i powtarzalnością pomiarów ±1% (lub 0,01 NTU/FNU) (Hach, 2012).

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód wykorzystują metodę nefelometryczną do oznaczania mętności. Deklarują następujące zakresy oznaczeń tego parametru:

- 0,02–1000 NTU/FNU (AB 145);
- 0,1–1000 NTU/FNU (AB 918).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Według autorów katalogu zaleca się zgodnie z normą stosowanie metod półilościowych do wód czystych i słabo zanieczyszczonych, zaś metod ilościowych do wód zanieczyszczonych.

Również metody ilościowe należy stosować w monitoringu ujęć eksploatujących wodę do celów pitnych lub do celów wymagających oceny jakości wody pitnej.

E.2 Należy stosować tą samą metodę i te same przyrządy we wszystkich punktach monitoringu porównywanych ze sobą.

F Literatura

Ele, 1991: *Agronomics catalogue. Ele International*. Hemel Hempstead. England.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 7027:2003: *Jakość wody – Oznaczanie mętności*. PKN, Warszawa.

13.5 Odczyn pH

Parametr	Odczyn pH	
Jednostki	—	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	6,5–9,5	
Anomalie	ujemne: od −3,6 do 6,5 dodatnie: od 8,5 do 12,5	
Wartość progowa (TV), PL	6,5–9,5	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	6,5–9,5
	II	6,5–9,5
	III	6,5–9,5
	IV	< 6,5 lub > 9,5
	V	< 6,5 lub > 9,5
MPL	EU	6,5–9,5
	PL	6,5–9,5
	WHO	nie określono
	USA	6,5–9,5
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie w terenie
Metody analityczne	pH	++
PQL	±0,2	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Odczyn wody pH oraz potencjał utleniająco redukcyjny Eh (pe) to dwa najważniejsze wskaźniki określające warunki fizykochemiczne migracji substancji w wodach naturalnych. Wpływ tych czynników omawiany jest w poszczególnych rozdziałach katalogu. Odczyn pH wyraża zdolność roztworu do transferu protonów, natomiast Eh – elektronów (por. rozdz. 13.7). Odczyn pH wyraża aktywność jonów wodorowych $[H^+]$. Ze względu na bardzo niskie stężenia $[H^+]$, w typowych wodach naturalnych, używa się jednostek logarytmicznych, a pH oznacza ujemny logarytm aktywności jonów wodorowych ($pH = -\log[H^+]$). Z iloczynu jonowego wody wiadomo, że w temperaturze 25 °C woda ma odczyn obojętny przy pH = 7,00, a w temperaturze 0 °C ma odczyn obojętny przy pH = 7,48 (Hem, 1989).

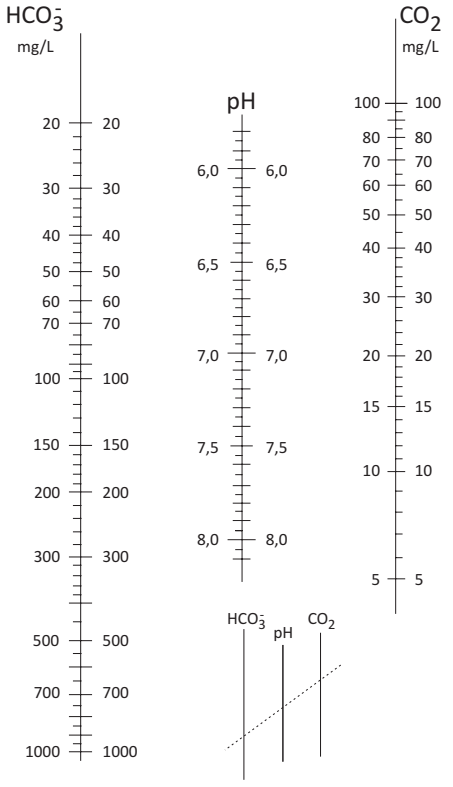
Do klasyfikacji wód podziemnych stosuje się najczęściej podział wód (tab. 13.5.1) wg (Pazdro, Kozerski, 1990).

Wody opadowe zasilające wody podziemne są z reguły kwaśne lub słabo kwaśne ze względu na rozpuszczanie CO_2 zawartego w powietrzu, a w rejonach zanieczyszczo-

Tabela 13.5.1. Podział wód podziemnych według odczynu.

pH	Odczyn wody
< 5	kwaśny
5–7	słabo kwaśny
7	obojętny
7–9	słabo zasadowy
> 9	zasadowy

nego powietrza także tlenków siarki i azotu. Wody podziemne głównych zbiorników wód podziemnych w Polsce zawierają najczęściej wody o pH 6,5–8,0. Wartość pH jest w tym przedziale kontrolowana przez równowagę węglanową zależną od stosunku stężenia wolnego CO_2 oraz HCO_3^- (rys. 13.5.1). Wody w stanie równowagi mają wartości na nomogramie ułożone na linii prostej. Ważną cechą wód o równowadze węglanowej jest zdolność do utrzymywania określonego pH mimo niewielkich dodatków substancji kwaśnych lub zasadowych (własności buforujące).



Rysunek 13.5.1. Nomogram do określania pH wody na podstawie znajomości stężenia HCO_3 (mg/L) i CO_2 (mg/L) wg (Macioszczyk, 1987).

Objaśnienia: 1 – zawartość HCO_3 (można ocenić na podstawie zasadowości – por. rozdz. 13.13), 2 – zawartość CO_2 (można obliczyć na podstawie kwasowości – por. rozdz. 13.3).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wody podziemne o odczynie kwaśnym (pH < 5) występują w strefach występowania kwaśnych deszczy (S i SW Polska) jeśli w glebie i podłożu nie ma węglanów zdolnych zobojętnić kwaśny odczyn. Źródłowe obszary rzek sudeckich mają czasem pH < 3 (Kryza, 1991). Obserwuje się również gradient wysokościowy, wynoszący np. w rejonie Śnieżnika 0,13 jednostki pH na 100 m wysokości (Staśko, Tarka, 1995). Źródła Wisły pod Baranią Górą (por. rys. 14.31.3) miały okresowo pH 3,7 (Wróbel, 1993). Kwaśne wody występują również w rejonach, gdzie minerały siarczkowe – szczególnie piryt – są dzięki pracom inżynierskim i górniczym wystawione na dostęp

tlenu. Utlenianie pirytu do kwasu siarkowego może dawać odczyn rzędu pH 1–3 (por. także rozdz. 13.3). Stwierdzane pH mogą mieć wartości mniejsze od zera. Ekstremalne zmierzone pH wynosiło minus 3,6 (Nordstrom, Alpers, 1999). Przyczyną kwaśnego odczynu może być także zanieczyszczenie wód podziemnych kwaśnymi ściekami związanymi np. z oczyszczaniem metali przed ich obróbką.

Odczyn zasadowy wód (pH > 9) bardzo rzadko wywołany jest przyczynami geogenicznymi. Odczyn taki mają czasem wody mineralne typu HCO_3-Na (woda typu Zuber w Krynicy). Najczęściej przyczyną wysokiego pH jest zanieczyszczenie wód, np. odciekami ze składowisk alkalicznych odpadów przemysłowych. Dla wielu rodzajów odpadów pH może dochodzić nawet do pH = 13 (por. np. Czop i in. (2011)).

Zmiany pH mogą być także wywołane przez błędy w procesie opróbowania wód (por. rozdz. 6 i 7).

C Toksyczność

Odczyn jest parametrem ogólnym określającym warunki migracji w wodach szeregu substancji, w tym również substancji toksycznych. Oceny pH można dokonywać ze względu na oddziaływanie samego odczynu, np. na zdrowie ludzi oraz jako wskaźnika możliwości wystąpienia w wodzie skażenia substancjami toksycznymi.

Wody zbyt kwaśne i zbyt alkaliczne są środowiskiem, w którym życie biologiczne jest niemożliwe. Dogodne warunki do życia ryb są określone np. na pH 6–9 (Hermanowicz, 1984). Wody kwaśne mają działanie korozyjne, co sprzyja np. rozpuszczaniu metali ciężkich, w tym ołowiu, w rurach wodociągowych. Stare instalacje często nadal zawierają ołowiane elementy przyłączeń (Toczyłowska, 1994; Postawa, Witczak (red.), 2011). Wody kwaśne ługują glin z gleby i ze skał (por. rozdz. 14.31) podejrzewany o wywoływanie groźnej choroby Alzheimera.

Przepisy dotyczące dopuszczalnego odczynu pH wód pitnych określają następujące przedziały:

- EU: 6,5–9,5,
- POLSKA: 6,5–9,5,
- WHO: nie określono,
- USA: 6,5–9,5.

Przepisy (WHO, 2011) nie określają wprost dopuszczalnych wartości pH. Zwracają uwagę, że niskie pH może wywoływać korozję, a wysokie niekorzystny mydlany smak wody, co może decydować o przydatności wody. Natomiast wartości odczynu spotykane w wodach stanowiących źródło wód przeznaczonych do spożycia nie stwarzają problemów zdrowotnych

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Odczyn pH należy do cech wody, które powinny być określane bezpośrednio w terenie przy poborze próbek wody. Pomiar pH wody powinien być wykonany w terenie bezpośrednio po pobraniu próbki. Pomiary wykonane na próbce przetransportowanej do laboratorium są mało miarodajne i wskutek procesów zachodzących podczas transportu i przechowywania nieraz znacznie różnią się od badań w warunkach terenowych (por. np. rys. 8.2).

Mimo pozornej prostoty i łatwości pomiaru nowoczesnymi pehametrami, ocena pH jest pomiarem trudnym do precyzyjnego wykonania z błędem mniejszym od 0,1 pH, wymaganym w analizie hydrogeochemicznej. Trzeba pamiętać, że odczyn pH oznacza wartość w skali logarytmicznej i np. różnica 0,3 jednostki oznacza dwukrotną, czyli 100% różnicę stężeń. W precyzyjnych analizach hydrogeochemicznych niezbędne

jest wykonywanie pomiaru pH dwoma niezależnymi zestawami. Pomiary nie powinny różnić się ponad ustaloną dopuszczalną wartość (zazwyczaj ±0,1), a jako wynik przyjmuje się wartość średnią.

Metoda referencyjna, która powinna być stosowana w monitoringu środowiska wodnego (wg RMŚ (2011a) – por. tab. 18.2) to w praktyce podstawowa metoda oznaczania pH (Standard methods, 2012).

D.1 Metoda elektrometryczna (PN-C-04540-01, 1990; Fishman, Friedman (red.), 1989; Fresenius i in. (red.), 1988; Globan (red.), 1987)

Metoda elektrometryczna pozwala określić pH w granicach 1–14[4]. Pomiar wykonuje się pehametrami różnych dostępnych na rynku typów. Wymagany jest przyrząd o powtarzalności 0,05 jednostek pH (Fishman, Friedman (red.), 1989). Oznaczenie polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa w układzie elektroda odniesienia (kalomelowa, chlorosrebrowa) i elektroda pomiarowa (szklana). W użyciu są również elektrody kombinowane w postaci elektrody pomiarowej z wbudowaną elektrodą odniesienia. Precyzja w dużej mierze zależy od dokładności wzorcowych roztworów buforowych, którymi kalibruje się przyrząd.

W oznaczaniu pH przeszkadzają następujące czynniki:

- przy pH > 10 zawartość Na > 0.1 mol/L wymaga poprawek zgodnych z instrukcją elektrody;
- temperatura wymaga kompensacji automatycznej lub ręcznej (temperatura wzorcowych roztworów buforowych i mierzonej wody nie powinna różnić się znacznie);
- zanieczyszczone elektrody obniżają dokładność pomiaru – do wód zanieczyszczonych dobrze jest używać oddzielnego zestawu elektrod, elektrodę szklaną zanieczyszczoną substancjami organicznymi należy przemyć detergentem i spłukać wielokrotnie wodą destylowaną;
- zanieczyszczenie elektrody odniesienia polega zazwyczaj na kolmatacji porowatej przegrody dającej kontakt elektrody z mierzoną wodą, zanieczyszczenie powoduje, że odczyt ustala się powoli i jest niestabilny a wyniki są niepowtarzalne.

Natomiast w oznaczaniu nie przeszkadzają barwa, mętność, zmienna ilość substancji rozpuszczonych,

W 2012 r. ukazała się norma (PN-EN ISO 10523, 2012) oznaczania pH metodą elektrometryczną. Instrukcje zawarte w normie nie różnią się od tych z wersji z 1990 r. (PN-C-04540-01, 1990).

W normie opisana została metoda oznaczania wartości pH w wodzie deszczowej, wodzie do picia i wodach mineralnych, wodach kąpieliskowych, powierzchniowych i podziemnych, oraz w ściekach miejskich i przemysłowych i ciekłych osadach ściekowych, w zakresie od pH 2 do pH 12 z użyciem rozpuszczalnika o sile jonowej poniżej I = 0,3 mol/kg (przewodność w temperaturze 25°C < 2000 mS/m), w zakresie temperatury od 0°C do 50°C.

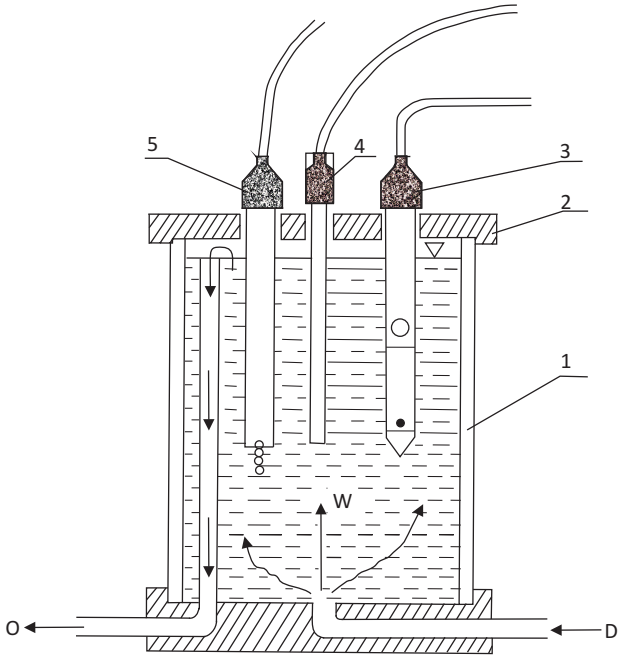
W badaniach międzylaboratoryjnych przeprowadzonych w 2006 roku uzyskano dla próbki wody pitnej o pH 7,97 uzyskano powtarzalność na poziomie 0,37%, a odtwarzalność 0,95 (w badaniach brało udział 15 laboratoriów (PN-EN ISO 10523, 2012)).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metoda referencyjna, która powinna być stosowana do oznaczania pH w monitoringu środowiska wodnego to metoda potencjometryczna D1.

[4]Wartości ujemne pH mają np. „superkwasy". W takim przypadku przy nie stosuje się skali pH, tylko stałą równowagi autodysocjacji kwasów. Szczegółów należy szukać w literaturze.

E.2 Pomiar powinien być wykonany w terenie bezpośrednio po pobraniu próbki wody. Zaleca się pomiar w naczyniu przepływowym przy ciągłym przepływie badanej wody (rys. 13.5.2).



Rysunek 13.5.2. Zasada pomiaru pH i Eh wody w naczyniu przepływowym.

Objaśnienia: D – dopływ badanej wody bez styczności z powietrzem; W – wstępujący strumień wody w komorze przepływowej; O – odpływ badanej wody; 1 – korpus komory z przeźroczystego tworzywa; 2 – pokrywa z wycięciami na kilka elektrod pomiarowych i temperaturowych (zwykle $n = 2$–6); 3, 4, 5 – przykładowe elektrody pH, t, Eh, O_2, itp.

Przy pomiarach wymagających zwiększonej dokładności pomiar należy wykonywać równolegle dwoma niezależnymi zestawami (pH-metr, elektrody, roztwory buforowe). Wynik można uznać za prawidłowy, jeśli różnica między zestawami nie przekracza wymaganej dokładności (np. 0,05 jednostki pH). Jako rezultat końcowy przyjmuje się średnią z obu pomiarów. Różnica między trzema kolejnymi pomiarami wykonywanymi w odstępach 5 minutowych nie powinna być większa od 0,1 pH.

F Literatura

Czop M., Motyka J., Sracek O., Szuwarzyński M., 2011: *Geochemistry of the hyperalkaline Gorka pit lake (*pH > *13) in the Chrzanow region, Southern Poland*. Water, Air and Soil Pollution ; vol. 214 iss. 1–4 s. 423–434

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Globan B. (red.), 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod.Tom 1. Osnownye metody s. 1-529 Tom 2. Osnovnye metody s. 593-1244 Tom 3. Metody opredelenija pesticidow*. 189 s.Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomoszczci. Moskwa

Hem J.D. 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog.Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.,

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Kryza J., 1991: *Zanieczyszczenia atmosferyczne, Karkonosze (Masyw sudecki, GZWP 344)*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publ.CPBP 04.10 z.56 s.165-166 SGGW-AR Warszawa

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Nordstrom D.K., Alpers C.N., 1999: *Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 96, pp. 3455–3462

Pazdro Z.,Kozerski B., 1990: *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol. Warszawa s. 624.

Postawa A., Witczak S. [red.], 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce.* Kraków, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, 363 s. ISBN 978-83-88927-22-5.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22st edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Staśko S., Tarka R., 1995: *Some Examples of Groundwater Acidification in the Polish Sudetes*. Internationales Symp.: Groundwater Acidification by atmospheric Deposition Causes – Effects – Rehabilitation Strategies. 26-28 Oct.1994, Bayreuth. [W:] Informationsberichte des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft. Heft 3/95 s. 329-332.

Toczyłowska B., 1994: *Wpływ procesów korozyjnych w instalacjach wodnych na jakość wody do picia*. [W:] Sozański M.M. [Ed.] Mat. Konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi", Poznań, s. 45-54. PZITS Poznań.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality* - 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978-92-4-154815-1

Wróbel S., 1993: *Aluminium in some surface waters in Poland*. Rocznik PZH, t. XLIV, Nr 1, s. 65–72.

PN-C-04540-01:1990: *Woda i ścieki – Badania* pH*, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie* pH *wód i ścieków o przewodności elektrolitycznej właściwej 10 mikrosimensów/cm i powyżej metodą elektrometryczną*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-EN ISO 10523:2012: *Jakość wody – Oznaczanie* pH. PKN, Warszawa.

13.6 Osad (zawiesiny łatwoopadające)

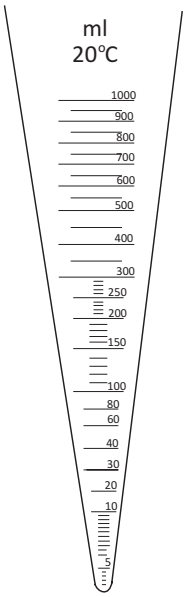
Parametr	Osad (zawiesiny łatwo opadające)	
Jednostki	mL/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0 mL/L	
Anomalie	do n·10 mL/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie w terenie
Metody analityczne	inne	+
PQL	0,2 mL/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Zawiesiny łatwo opadające mogą być określane w odniesieniu do objętości mL/L lub wagowo mg/L. Oznaczenie objętościowe może być dokonane wizualnie w leju Imhoffa (rys. 13.6.1). Oznaczenie wagowe wymaga odfiltrowania zawiesin.

Zawiesiny łatwo opadające należy oznaczać w terenie bezpośrednio po pobraniu próbki wody, gdyż w czasie transportu i przechowywania próbki może nastąpić dodatkowe wytrącanie się substancji z wody (por. rozdz. 13.4). Naturalne wody podziemne w zasadzie nie zawierają zawiesin, w tym również łatwo opadających. Obecność tego typu zawiesin jest przeważnie wskaźnikiem złego stanu technicznego ujęcia wody (piaszczenie studni) lub zanieczyszczenia wody. Zanieczyszczenie może być wprowadzone bezpośrednio do źle zabezpieczonych ujęć lub wynikać z podziemnej migracji wód zanieczyszczonych.

Oznaczanie osadu (zawiesin łatwo opadających) stosowane jest normalnie w analizie wód powierzchniowych i ścieków, rzadko w wodach podziemnych. Pojawienie się zawiesin łatwo opadających w sieci monitoringu wód podziemnych jest jednak podobnie jak pojawienie się mętności (por. rozdz. 13.4), ważnym sygnałem zanieczysz-



Rysunek 13.6.1. Lej Imhoffa do oznaczania zawiesin łatwoopadających.

czenia wody. Przyczyna pojawienia się osadu powinna być zawsze wyjaśniona, aby np. wyeliminować zanieczyszczenia bezpośrednie przez odpowiednie zabezpieczenie punktu monitoringowego lub zwrócić uwagę na procesy będące przyczyną wytrącania się osadów w procesie migracji zanieczyszczeń.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Najczęstszą przyczyną pojawienia się osadu jest bezpośrednie zanieczyszczenie źle zabezpieczonego otworu lub zły stan techniczny otworu monitoringowego.

C Toksyczność

Osad (zawiesiny łatwo opadające) są parametrem ogólnym zależnym od szeregu czynników i składników. O toksyczności może decydować dopiero skład osadu.

Wody przeznaczone do spożycia w Polsce wypowiadają się o zawiesinach pośrednio przez mętność lub własności organoleptyczne.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Oznaczanie osadu (zawiesin łatwo opadających) wykonywane jest w zasadzie metodą objętościową (D1) bezpośrednio w terenie. Oznaczanie zawiesin ogólnych i ich podziału na mineralne i lotne wykonywane jest metodą wagową (D2).

D.1 Metoda objętościowa (PN-C-04559-03, 1972; Fresenius i in. (red.), 1988)

Metoda polega na określeniu objętości zawiesin, które opadną podczas dwugodzinnego pozostawania próbki wody lub ścieków w leju Imhoffa (rys. 13.6.1). Wodę bezpośrednio po pobraniu umieszcza się w leju Imhoffa o objętości 1 litra. Co około 30 minut cylinder obraca się wokół osi w celu przeciwdziałania osadzaniu się zawiesin na ściankach cylindra. Po 2 godzinach odczytuje się objętość opadłych zawiesin na skali leja. Najmniejsza działka wynosi 0,2 mL/L. Oznaczenie ma charakter wskaźnikowy. Brak danych o precyzji.

D.2 Metoda wagowa (PN-EN 872, 2007)

Oznaczanie zawiesin metodą wagową stosowane jest do zawiesin ogólnych, tzn. substancji nierozpuszczonych w wodzie, pływających i zawieszonych wydzielonych z wody z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego, a następnie wysuszenie

w temperaturze 105 °C do stałej masy. Zawiesiny ogólne są po wysuszeniu dzielone na mineralne, tj. pozostałe po prażeniu zawiesin ogólnych w 600 °C i lotne, które ulegają rozkładowi bądź spaleniu podczas prażenia. Zależności i powiązania między różnymi formami zawiesin oraz substancji rozpuszczonych w wodach zostały podane w rozdziale 14.1.

Granica oznaczalności wynosi 2 mg/L.

Próbki wody nie zawsze są stabilne, dlatego zawartość zawiesin zależy od czasu przechowywania, sposobu transportowania, wartości pH i innych czynników. Wyniki otrzymane z oznaczania w próbkach nietrwałych należy interpretować z ostrożnością.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metoda zalecana: metoda objętościowa określania osadu (zawiesin łatwo opadających) w leju Imhoffa (D1) wykonywana bezpośrednio po pobraniu próbki w terenie. Jeśli czas różnych pomiarów wykonywanych na 1 punkcie monitoringowym jest krótszy od 2 godzin (wymaganych do oznaczenia osadu) dopuszcza się oznaczenie osadu w ciągu 24 godzin od pobrania odpowiedniej próbki.

E.2 Oznaczanie zawiesin ogólnych metodą wagową (D2) może być stosowane, ale jako podstawowe wskaźniki w monitoringu wykorzystuje się jednak mętność próbki (por. rozdz. 13.4) oraz zawiesiny łatwoopadające (D1).

F Literatura

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

PN-C-04559-01:1972: *Woda i ścieki – Badania zawartości zawiesin – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04559-03:1972: *Woda i ścieki – Badania zawartości zawiesin – Oznaczanie zawiesin łatwoopadających metodą objętościową*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-EN 872:2007: *Jakość wody – Oznaczanie zawiesin – Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego*. + PN-EN 872:2007/Ap1:2007. PKN, Warszawa.

13.7 Potencjał redox Eh

Parametr	Potencjał redox Eh	
Jednostki	mV	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	−50 do +400 mV	
Anomalie	poniżej −150 mV	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie w terenie
Metody analityczne	pH	++
PQL	±30 mV	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Potencjał redox (potencjał utleniająco-redukcyjny) Eh oraz odczyn wody pH (rozdz. 13.5) stanowią dwa najważniejsze wskaźniki określające warunki fizyczno-chemiczne migracji substancji w wodach naturalnych. O ile odczyn pH wyraża zdolność roztworu do transferu protonów, to potencjał redox wyraża zdolność roztworu do transferu elektronów. W roztworze nie ma wolnych elektronów, a w reakcjach utleniania-redukcji zachodzi tylko wymiana (transfer) elektronów między składnikiem ulegającym redukcji, a składnikiem utlenianym. W procesach tych elektrony „migrują" pod wpływem różnicy potencjałów wyrażonej w V lub mV od składnika ulegającego utlenieniu (donor elektronów) do składnika ulegającego redukcji (akceptor elektronów).

(Fresenius i in. (red.), 1988) zwracają uwagę, że wartość potencjału redox Eh w mV spełnia podobną rolę w reakcjach utleniania-redukcji, jak pH w reakcjach kwasowo-zasadowych. Podobnie jak proporcje stężeń wszystkich kwasów i zasad zawartych w roztworze wodnym są w stanie równowagi określone przez pH, tak samo Eh po-

wiązane jest ze stężeniem (aktywnością) wszystkich składników wchodzących w odwracalne reakcje utleniania-redukcji.

Posługiwanie się potencjałem Eh jako wskaźnikiem stanu warunków utleniająco-redukcyjnych roztworu wodnego jest możliwe, gdyż wszystkie obecne w roztworze pary redox w stanie równowagi powinny mieć ten sam potencjał. Transfer elektronów trwa do czasu uzyskania stanu równowagi.

Główne czynniki potencjałotwórcze decydujące o wielkości Eh wód naturalnych to tlen O_2 i substancje organiczne C_{org}.

Pomiar potencjału Eh polega na zanurzeniu do badanej wody elektrody z materiału obojętnego (najczęściej z platyny, złota, grafitu) i pomiaru jej potencjału względem elektrody odniesienia (normalna elektroda wodorowa). W technicznych pomiarach elektroda wodorowa jest zastępowana przez prostsze w użyciu elektrody odniesienia (kalomelowa, chlorosrebrowa) o znanej wartości potencjału w stosunku do elektrody wodorowej. Oznacza to że pomiar Eh jest pomiarem względnym w stosunku do przyjętego umownie za zerowy potencjału normalnej elektrody wodorowej. Nie można pomiaru względem innej elektrody odniesienia (np. elektrody chlorosrebrowej) nazywać potencjałem Eh. Aby uzyskać właściwy wynik należy do pomiaru dodać wielkość potencjału elektrody odniesienia względem normalnej elektrody wodorowej dla temperatury w jakiej wykonano pomiar. Dane takie można uzyskać od producenta elektrod lub obliczyć wg wzorów podanych w literaturze (por. Dobrzyński (2010).

Dla orientacji w tab. 13.7.1 podano wielkość potencjału elektrody chlorosrebrowej stosowanej przez WTW (2012).

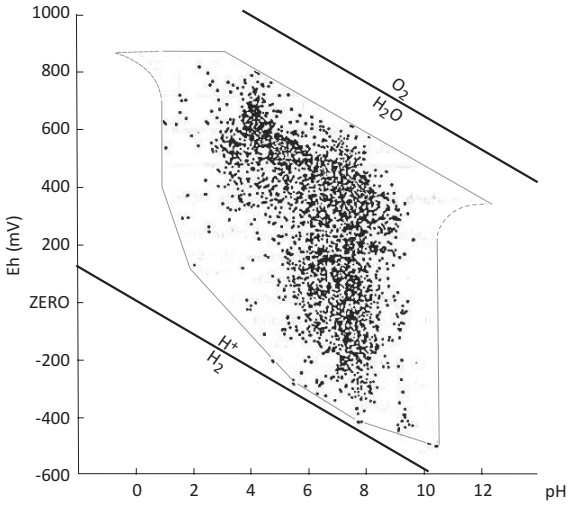
Tabela 13.7.1. Potencjał chlorosrebrowej elektrody referencyjnej stosowanej przez (WTW, 2012) w zespolonych elektrodach Redox SenTix.

Temperatura pomiaru [°C]	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Potencjał elektrody względem normalnej elektrody wodorowej [mV]	224	221	217	214	210	207	203	200	196	192	188	184	180	176	172

Niestety na skutek niedostatecznej wiedzy duża część pomiarów potencjału redox wykonywanych w praktyce nie uwzględnia opisanej poprawki, co praktycznie dyskwalifikuje te wyniki.

Uzyskanie zgodnych z teoretycznymi pomiarów potencjału Eh za pomocą elektrod jest w naturalnych roztworach wodnych często trudne (Hem, 1989; Standard methods, 2012; Stumm, Morgan, 1996). Stabilny potencjał uzyskuje się łatwo w roztworach o wysokich stężeniach składników biorących udział w reakcjach redox. W wodach zawierających niewielkie ich stężenia, co ma często miejsce, trudno uzyskać stabilny potencjał. Dodatkowo po zetknięciu tego typu roztworów z powietrzem, obecność silnie potencjałotwórczego tlenu całkowicie zniekształca mierzony potencjał Eh. Z tego powodu pomiar Eh powinien być wykonywany przy poborze próbki, bez styczności badanej wody z powietrzem (rys. 13.5.2).

Pomiar Eh w próbkach przeniesionych do laboratorium jest pozbawiony wartości ze względu na nieunikniony kontakt z tlenem powietrza. Trudności pomiaru Eh sprawiają, że czasem jest on liczony teoretycznie (Hem, 1989) na podstawie obecności w wodzie par redox mogących być wskaźnikiem aktualnych wartości potencjału redox (np. Fe(II)/Fe(III), specjacje arsenu, itp.). Możliwość takich obliczeń daje np. program komputerowy WATEQ (Bull i in., 1987) lub PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999), ale mają one sens wtedy, gdy stężenia składników tworzących pary redox są określone w sposób nie budzący wątpliwości.



Rysunek 13.7.1. Zakres pH oraz Eh wód naturalnych wg fundamentalnej pracy (Baas Becking i in., 1960).

Warunki utleniająco-redukcyjne są często współzależne od pH roztworu ze względu na udział protonów w reakcjach redox (Stumm, Morgan, 1996; Appelo, Postma, 2005). Dlatego też do oceny warunków występowania składników biorących udział w reakcjach redox używa się diagramów Eh-pH (por. np. rys. 14.18.1) lub diagramów pe-pH, kiedy jak w programie PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999) prowadzi się obliczenia z transformacją wartości Eh do parametru pe. W tym przypadku ze względów obliczeniowych zakłada się istnienie aktywności elektronów w roztworze, a aktywność elektronów wyraża się podobnie jak dla pH w postaci ujemnego logarytmu ($\mathrm{pe} = -\log[e]$). Zależność między Eh i pe jest następująca:

$$\mathrm{pe} = \frac{\mathrm{Eh}}{2{,}303\frac{R\times T}{F}}$$

$$\mathrm{Eh} = \frac{2{,}303 \times R \times T}{F} \times \mathrm{pe}$$

gdzie:

Eh – potencjał redox [V],
$\mathrm{pe} = -\log(e)$ – [bezwym.],
R – stała gazowa, $8{,}314\times10^{-3}$ [kJ×K^{-1}×mol^{-1}],
T – temperatura [K],
F – stała Faradaya, 96,42 [kJ×V^{-1}×mol^{-1}].

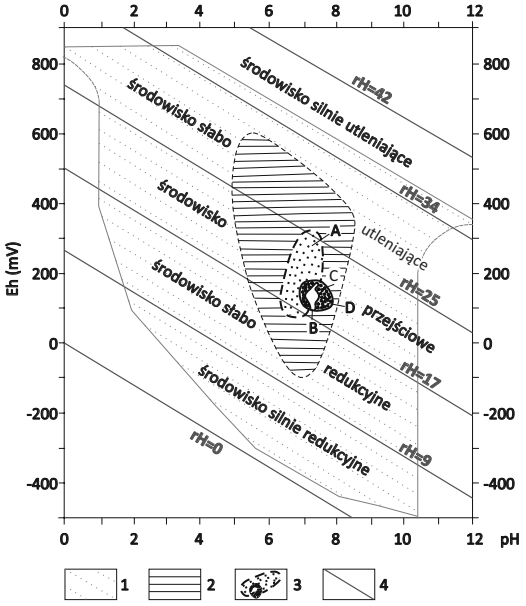
W temperaturze 25°C, $\mathrm{pe} = 16{,}9\mathrm{Eh}$, lub $\mathrm{Eh} = 0{,}059\mathrm{pe}$.

W Polsce jest jeszcze stosunkowo mało wiarygodnych pomiarów Eh, chociaż ich przydatność pokazano już dawno (Ratajczak, Witczak, 1983). Aktualny stan w tym zakresie prezentuje (Dobrzyński, 2010). Warto też spojrzeć na rozwijające się modelowanie hydrogeochemiczne, gdzie znajomość empirycznej wartości jaką daje potencjał utleniająco-redukcyjny jest praktycznie nie do zastąpienia (Dobrzyński, 2006a; Miotliński, Kowalczyk, 2006).

Klasyfikacja warunków utleniająco-redukcyjnych wymaga uwzględnienia oprócz wartości Eh także pH (udział protonów w reakcji redox). W uproszczeniu, przy tej samej wartości Eh w miarę przesuwania w kierunku mniejszych wartości pH warunki stają się coraz bardziej redukcyjne. Dogodnym sposobem jest wprowadzenie rH jako miary warunków redox (tab. 13.7.2, rys. 13.7.2).

Tabela 13.7.2. Klasyfikacja warunków utleniająco-redukcyjnych (redox) na podstawie wskaźnika „rH" za (Merkel, Sperling, 1996).

rH	Klasy warunków redox	Przybliżone granice Eh [mV] dla klas redox przy pH = 7
34–42	silnie utleniające	+590 do +830
25–34	słabo utleniające	+325 do +590
17–25	przejściowe	+90 do +325
9–17	słabo redukcyjne	−150 do +90
0–9	silnie redukcyjne	−415 do −150



Rysunek 13.7.2. Klasyfikacja warunków utleniająco-redukcyjnych (redox) na podstawie wskaźnika „rH".

Objaśnienia: 1 – obszar warunków Eh i pH środowisk naturalnych wg (Baas Becking i in., 1960); 2 – obszar warunków Eh i pH strefy aktywnej wymiany wód podziemnych wg (Baas Becking i in., 1960); 3 A, B, C, D – granice Eh i pH dla typowych wód piętra czwartorzędowego Polski wg (Ratajczak, Witczak, 1983); 4 – granice klas warunków redox wg tab. 13.7.2.

Wartość rH wprowadzona przez hydrogeologów niemieckich (por. (Merkel, Sperling, 1996)) posiada następujący związek z Eh [mV] oraz pH:

$$\mathrm{rH} = \frac{\mathrm{Eh}}{29{,}6} + 2\mathrm{pH}$$

Fizycznie rH odpowiada ujemnemu logarytmowi z ciśnienia parcjalnego wodoru. Tu należy przypomnieć, że potencjał elektrody pomiarowej zanurzonej w roztworze o pH=0 i omywanej wodorem o ciśnieniu parcjalnym $H_2 = 1$ atm, został przyjęty jako zerowa wartość Eh. Tego typu elektroda (normalna elektroda wodorowa) jest elektrodą referencyjną w pomiarach Eh.

W wodach naturalnych spotykane są wartości Eh w bardzo szerokim przedziale (rys. 13.7.1; 13.7.2), przy czym z reguły Eh obniża się w miarę wzrostu głębokości występowania wód. Wody podziemne występujące na głębokościach do 30m posiadają najczęściej Eh w granicach od +100 do +400 mV.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wody występujące w warunkach redukcyjnych z dużą zawartością siarkowodoru posiadają (przy normalnym pH 6,5–8,5) wartość Eh poniżej minus 200mV. Wody takie

w warunkach naturalnych występują w pobliżu złóż siarki, złóż węglowodorów oraz w środowiskach o dużym nagromadzeniu substancji organicznej, np. błota).

W środowisku zanieczyszczonym antropogenicznie często występują niskie wartości Eh, odpowiadające warunkom redukcyjnym. Dotyczy to zwłaszcza ognisk zanieczyszczeń gromadzących substancje organiczne, jak np. składowiska odpadów komunalnych.

Wysokie wartości Eh, rzędu 300 mV i więcej, występują w płytkich natlenionych wodach gruntowych. Nie można tego traktować jako anomalii, gdyż są to w tej strefie wartości typowe. Wody o wysokim Eh są przy pH w granicach 6,5–8,5, pozbawione żelaza (por. rys. 14.18.1), co jest pozytywne jeśli chodzi o stan chemiczny wód. Z drugiej strony w takich warunkach mogą się utrzymywać wysokie stężenia azotanów (por. rozdz. 14.4).

C Toksyczność

Potencjał redox (Eh) jest parametrem ogólnym, determinującym zawartość w wodzie różnorodnych substancji, często toksycznych. Wody o Eh poniżej minus 200mV mogą np. zawierać toksyczny siarkowodór, co jest zjawiskiem negatywnym, jednak w takich warunkach wytrącają się z wody metale ciężkie w postaci siarczków, co jest zjawiskiem przejściowo pozytywnym. Przejściowo, gdyż wzrost Eh (natlenienie) może na powrót uruchomić metale ciężkie po utlenieniu siarczków.

Przepisy dotyczące oceny stanu chemicznego wód podziemnych (RMŚ, 2008) wykorzystują do oceny warunków redox zawartość tlenu (por. rozdz. 13.11). Jest to mechaniczne przeniesienie tego wskaźnika z monitoringu wód powierzchniowych, gdzie spełnia on dobrze rolę wskaźnika zanieczyszczenia. Nie jest to najlepsze dla wód podziemnych, gdzie ponad połowa czystych wód strefy aktywnej wymiany z przyczyn całkowicie naturalnych nie należy do środowisk utleniających (por. rys. 13.7.2) i nieraz już na niewielkich głębokościach nie zawiera tlenu (rys. 13.11.2). Bardziej właściwe wydaje się wprowadzenie potencjału utleniająco redukcyjnego do zestawu wskaźników monitorujących stan chemiczny wód podziemnych, tak jak to się stało w stosunku do wód leczniczych (RMZ, 2006).

Przepisy dotyczące dopuszczalnych stężeń dla wód przeznaczonych do spożycia nie określają wartości granicznych potencjału Eh. Mówi się jedynie, że woda nie powinna mieć agresywnych własności korozyjnych.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Pomiar Eh wód podziemnych ma sens, jeśli jest wykonany in situ w terenie i bez styczności wody z powietrzem (tlen). Pomiary po dostarczeniu wody do laboratoriów dają w większości przypadków wyniki całkowicie niewiarygodne. Wyjątkiem są wody o wysokim stężeniu par redox posiadających znaczenie potencjałotwórcze (np. kwaśne wody z dużymi stężeniami Fe(II), Fe(III)).

Pomiar Eh jest pozornie łatwy, ale często drobne zanieczyszczenie elektrod może zniekształcić wyniki. Dlatego w dokładnych analizach hydrogeochemicznych zaleca się wykonywanie oznaczeń Eh dwoma niezależnymi zestawami. Pomiary uzyskane dwoma zestawami nie powinny się różnić ponad ustaloną dopuszczalną wartość. W analizach rutynowych jest to zazwyczaj ±20 mV, przy analizach specjalnych ±5 mV.

Powszechnie przyjętą metodą jest pomiar elektrometryczny. Stosowane dawniej metody kolorymetryczne praktycznie wyszły z użycia.

D.1 Oznaczanie potencjału redox metodą elektrometryczną (Cook, Miles, 1980; Fresenius i in. (red.), 1988; Rump, Krist, 1988; Standard methods, 2012)

Metoda elektrometryczna pozwala określić Eh w całym zakresie typowym dla wód podziemnych. Pomiar wykonuje się pehametrami różnych dostępnych na rynku typów, po przełączeniu przyrządu na pomiar w mV. Wymagany jest przyrząd o dokładności rzędu 1 mV, w najgorszym przypadku 5 mV. Oznaczenie polega na pomiarze siły elektromotorycznej w układzie elektroda odniesienia (kalomelowa, chlorosrebrowa) i elektroda pomiarowa, najczęściej platynowa (złota, grafitowa). W sprzedaży są także elektrody kombinowane w postaci elektrody pomiarowej z wbudowaną elektrodą odniesienia. Pomiarowi potencjału redox musi towarzyszyć pomiar temperatury niezbędny do wprowadzenia poprawki odnoszącej pomiar względem użytej elektrody odniesienia do normalnej elektrody wodorowej (por. tab. 13.7.1).

Potrzebne do oznaczenia odczynniki i roztwory: wzorcowy roztwór o znanym potencjale redox. Stosuje się najczęściej tzw. roztwór Zobella (Cook, Miles, 1980), lub nasycony roztwór chinhydronu w roztworze buforowym o znanym pH (Rump, Krist, 1988). Eh roztworu chinhydronu jest funkcją pH, np. w 25°C:

przy pH 4,62, Eh = +427 mV,
przy pH 7,00, Eh = +285 mV.

Kalibracja i pomiary: kalibracja odbywa się przez pomiar Eh roztworu wzorowego np. chinhydronu. Pomiar Eh badanej wody wykonuje się w naczyniu przepływowym (rys. 13.5.2), do którego woda doprowadzana jest bez styczności z powietrzem, np. przez przewód łączący z kurkiem probierczym studni lub z wylotu pompki głębinowej, perystaltycznej itp., użytej do opróbowania (por. rys. 8.3). Rolę komory przepływowej może spełniać zwykły pojemnik (zlewka), jeśli dopływ wody z wężyka jest umieszczony przy dnie, a elektrody umieszczone są we wznoszącym się prądzie świeżej wody.

Pomiar kontynuuje się do uzyskania stabilnych odczytów potencjału w mV. W analizach rutynowych uznaje się pomiar za stabilny, jeśli trzy kolejne odczyty dla pojedynczej elektrody w odstępach 5-minutowych nie różnią się o więcej, niż 10 mV, a różnica pomiarów między dwoma zestawami elektrod nie różni się o więcej, niż 20 mV. Wynik podaje się w mV.

Należy także pamiętać o powiększeniu wyniku o poprawkę na wielkość potencjału elektrody odniesienia względem elektrody wodorowej (por. tab. 13.7.1). Poprawka jest zależna od typu użytej elektrody odniesienia oraz temperatury pomiaru.

Interferencje: pomiar Eh jest zależny od wielu czynników, jak temperatura, siła jonowa roztworu itp. Bardzo łatwo ulegają zanieczyszczeniu powierzchnie elektrod platynowych. Przy występującej dużej różnicy odczytów między elektrodami należy je oczyścić zgodnie z instrukcją fabryczną. Przy powolnym ustalaniu się potencjału pomaga mechaniczne przetarcie powierzchni elektrod talkiem lub delikatnym (zero) papierem ściernym. Por. także rozwiązywanie kłopotów z pomiarem Eh wg (Standard methods, 2012).

Brak danych o precyzji metody, doświadczenia własne wskazują na trudność w uzyskaniu w warunkach rutynowego pomiaru, lepszych rezultatów, niż ±20 mV.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

Metoda zalecana to metoda elektrometryczna wg D1. Pomiar musi być wykonany w terenie, w naczyniu przepływowym, pozwalającym zmierzyć potencjał Eh bez styczności z atmosferą. Dla uzyskania zwiększonej dokładności, pomiar Eh należy wykonywać równolegle dwoma niezależnymi zestawami (pH-metr, elektrody, roztwór wzorcowy). Wynik można uznać za prawidłowy, jeśli różnica między zestawami nie przekracza wymaganej dokładności (zazwyczaj 20 mV). Jako rezultat końcowy bierze się

średnią z obu pomiarów. Różnica między 3 kolejnymi odczytami dla każdego zestawu w odstępach 5-minutowych nie powinna być większa, niż 10 mV.

F LITERATURA

Appelo C.A.J., Postma D., 2005: *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition. AA Balkema, Rotterdam.

Baas Becking L.G.M., Kaplan R., Moore D., 1960: *Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials*. The Journal of Geology, v.68, nr 3, p. 243-284.

Bull J.W., Nordstrom D.K., Zachman D.W., 1987: *A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base*. US Geol. Surv. Open File Rept; 87-50 Washington.

Cook J.M., Miles D.L., 1980: *Methods for the chemical analysis of groundwater*. Inst. of Geol. Sciences, Report 80/5, 55p., Ed. London Her Majesty's Stationary Office. London.

Dobrzyński D., 2006: *Modelowanie geochemiczne wód podziemnych*. [w:] Macioszczyk A. [red.]: Podstawy hydrogeologii stosowanej. Rozdz. 12, s. 280-304. Wyd. PWN Warszawa

Dobrzyński D., 2010: *Badania potencjału redoks na przykładzie sudeckich wód leczniczych*. Przegląd Geologiczny, vol. 58, nr 1, s.46-53

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Third, Fourth Ed., 264 s.

Merkel B., Sperling B., 1996: *Hydrogeochemische stoffsysteme*, DVWK Schriften. Heft 110. Bonn

Miotliński K., Kowalczyk A., 2006: *Modelowanie utleniania pirytu z wykorzystaniem programów Phreeqc i Phast*. Geologos, 10, s.189-204.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999: *User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 326 p.

Ratajczak T., Witczak S., 1983: *Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe*. Zesz. Nauk. AGH, ser. Geologia z. 29, 229.

RMZ, 2006 : *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 13.04.2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości* (Dz.U.2006.80.565).

Rump H.H., Krist H., 1988: *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*, VCH Ed. Weinheim 190 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Stumm W., Morgan J., 1996: *Aquatic chemistry*. Wyd. 3. Wiley, New York.

WTW, 2012: *Pomiar potencjału redox*. http://wtw.pl/oferta

13.8 Przewodność elektrolityczna właściwa

Parametr	**Przewodność elektrolityczna właściwa PEW_{25}, γ_{25}**	
Jednostki	μS/cm	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	200–700 μS/cm	
Anomalie	1000–100 000 μS/cm	
Wartość progowa (TV), PL	2500 μS/cm	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	700 μS/cm
	II	2500 μS/cm
	III	2500 μS/cm
	IV	3000 μS/cm
	V	$>$ 3000 μS/cm
MPL	EU	2500 μS/cm
	PL	2500 μS/cm
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie w terenie
Metody analityczne	KOND	++
PQL	10 μS/cm	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Przewodność elektrolityczna właściwa (PEW_{25}, γ_{25}) potocznie określana przewodnością wody, jest najczęściej mierzonym parametrem ogólnym wód, w tym również wód podziemnych. Wynika to z faktu ścisłej korelacji PEW z ilością substancji rozpuszczonych w wodzie oraz podobnej więzi korelacyjnej z zawartością szeregu głównych składników i cech wody (chlorki, siarczany, twardość ogólna). Praktycznie każda zmiana ilości substancji rozpuszczonych w wodzie wywołuje zmianę PEW. Jest to zatem idealny wskaźnik rejestrujący zmiany składu wód, w tym również wywołane zanieczyszczeniem wód podziemnych. Systematyczne pomiary przewodności w trakcie zdjęcia hydrogeologicznego terenu w studniach, źródłach, wodach powierzchniowych, dają nieocenione wskazówki do interpretacji dróg migracji wód w warunkach naturalnych oraz migracji zanieczyszczeń w wodach.

Ważnym elementem jest profilowanie cieków powierzchniowych pomiarami PEW, ułatwiające zlokalizowanie dopływów zanieczyszczonych wód podziemnych, łatwe zwłaszcza przy małych przepływach w cieku.

Przewodność elektrolityczna właściwa jest zależna od temperatury (rośnie wraz z jej wzrostem). Dlatego jest istotne zaznaczanie temperatury pomiaru. Jako standardowa przyjmowana jest ogólnie temperatura 25 °C (PEW_{25}). Dawniej standardowa była temperatura 20 °C. Wyniki takie należy przeliczyć mnożąc je zgodnie z tab. 13.8.1 przez 1,116.

Tabela 13.8.1. Współczynniki przeliczeniowe PEW wód naturalnych z pomiaru w temperaturze t na temperaturę standardową 25 °C wg (PN-EN 27888, 1999; Fresenius i in. (red.), 1988).

t	f_{25}									
[°C]	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	1,918	1,912	1,906	1,899	1,893	1,887	1,881	1,875	1,869	1,863
1	1,857	1,851	1,845	1,840	1,834	1,828	1,822	1,817	1,811	1,805
2	1,800	1,794	1,788	1,783	1,777	1,772	1,766	1,761	1,756	1,750
3	1,745	1,740	1,734	1,729	1,724	1,719	1,713	1,708	1,703	1,698
4	1,693	1,688	1,683	1,678	1,673	1,668	1,663	1,658	1,653	1,648
5	1,643	1,638	1,634	1,629	1,624	1,619	1,615	1,610	1,605	1,601
6	1,596	1,591	1,587	1,582	1,578	1,573	1,569	1,564	1,560	1,555
7	1,551	1,547	1,542	1,538	1,534	1,529	1,525	1,521	1,516	1,512
8	1,508	1,504	1,500	1,496	1,491	1,487	1,483	1,479	1,475	1,471
9	1,467	1,463	1,459	1,455	1,451	1,447	1,443	1,439	1,436	1,432
10	1,428	1,424	1,420	1,416	1,413	1,409	1,405	1,401	1,398	1,394
11	1,390	1,387	1,383	1,379	1,376	1,372	1,369	1,365	1,362	1,358
12	1,354	1,351	1,347	1,344	1,341	1,337	1,334	1,330	1,327	1,323
13	1,320	1,317	1,313	1,310	1,307	1,303	1,300	1,297	1,294	1,290
14	1,287	1,284	1,281	1,278	1,274	1,271	1,268	1,265	1,262	1,259
15	1,256	1,253	1,249	1,246	1,243	1,240	1,237	1,234	1,231	1,228
16	1,225	1,222	1,219	1,216	1,214	1,211	1,208	1,205	1,202	1,199
17	1,196	1,193	1,191	1,188	1,185	1,182	1,179	1,177	1,174	1,171
18	1,168	1,166	1,163	1,160	1,157	1,155	1,152	1,149	1,147	1,144
19	1,141	1,139	1,136	1,134	1,131	1,128	1,126	1,123	1,121	1,118
20	1,116	1,113	1,111	1,108	1,105	1,103	1,101	1,098	1,096	1,093
21	1,091	1,088	1,086	1,083	1,081	1,079	1,076	1,074	1,071	1,069
22	1,067	1,064	1,062	1,060	1,057	1,055	1,053	1,051	1,048	1,046
23	1,044	1,041	1,039	1,037	1,035	1,032	1,030	1,028	1,026	1,024
24	1,021	1,019	1,017	1,015	1,013	1,011	1,008	1,006	1,004	1,002
25	1,000	0,998	0,996	0,994	0,992	0,990	0,987	0,985	0,983	0,981
26	0,979	0,977	0,975	0,973	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,961
27	0,959	0,957	0,955	0,953	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942
28	0,940	0,938	0,936	0,934	0,933	0,931	0,929	0,927	0,925	0,923
29	0,921	0,920	0,918	0,916	0,914	0,912	0,911	0,909	0,907	0,905
30	0,903	0,902	0,900	0,898	0,896	0,895	0,893	0,891	0,889	0,888
31	0,886	0,884	0,883	0,881	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,871
32	0,869	0,867	0,865	0,864	0,863	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854
33	0,853	0,851	0,850	0,848	0,846	0,845	0,843	0,842	0,840	0,839
34	0,837	0,835	0,834	0,832	0,831	0,829	0,828	0,826	0,825	0,823
35	0,822	0,820	0,819	0,817	0,816	0,814	0,813	0,811	0,810	0,808

Jednostki pomiaru PEW zostały tak dobrane [μS/cm], że w przybliżeniu odpowiadają co do rzędu wielkości ilości substancji rozpuszczonych mineralnych w wodzie lub mineralizacji wody M w mg/L. Jest to bardzo użyteczne przy szybkich pomiarach terenowych. W rzeczywistości związek jest bardziej złożony i zależy od rodzaju soli rozpuszczonych w wodzie. Wielkość PEW można obliczyć znając skład wody wg analizy (np. programem WATEQ (Bull i in., 1987)), co jest podstawą kontroli analiz wody i dodatkowym pożytkiem pomiarów PEW.

Zależność korelacyjna między substancjami rozpuszczonymi a PEW może być wyrażona wzorem:

$$S_r = \mathrm{PEW}_{25} \cdot f$$

gdzie:

S_r – substancje rozpuszczone [mg/L] (definicje S_r, S_{rm} i M podano w rozdz.14.1),
PEW_{25} – PEW pomierzona lub zredukowana do 25 °C [S/cm],
f – współczynnik przeliczeniowy wyznaczony empirycznie dla badanych wód naturalnych. Wg (Dojlido, 1995) współczynnik f waha się w granicach 0,5 do 0,7. Wg (Hem, 1989) $f = 0{,}54$–$0{,}96$.

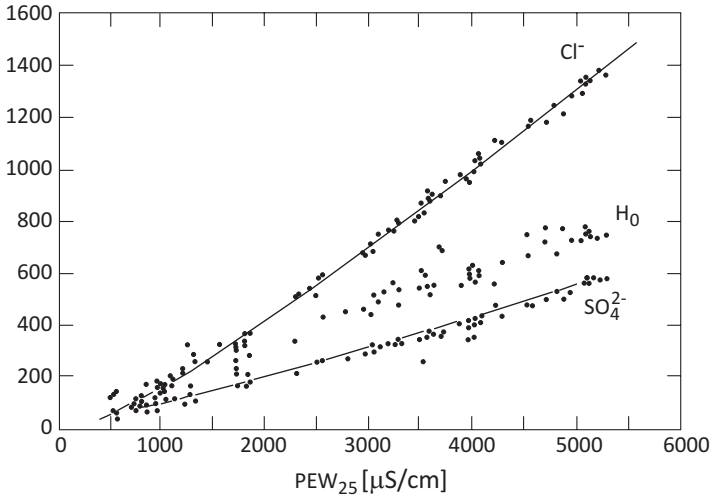
Podobny związek istnieje dla mineralizacji wody M [mg/L]:

$$M = \mathrm{PEW}_{25} \cdot f_M$$

Wg (Pazdro, Kozerski, 1990) po przeliczeniu jednostek wartość f_M wynosi 0,72 do 1,0, a dla wód niskozmineralizowanych można stosować $f_M = 0{,}92$.

Dla konkretnego regionu lub Jednolitej Części Wód Podziemnych (JCWPd) można stworzyć własną zależność na podstawie analiz archiwalnych, po przeliczeniu dla nich przewodności ww. programem WATEQ. Dodatkowe metody przeliczeń można też znaleźć w (Standard methods, 2012). Problemy z wyznaczeniem prostej zależności wynikają z faktu, że o przewodności decyduje wielkość ładunku elektrycznego zależnego od ilości równoważników anionów i kationów, a nie od ich masy. Podobny wpływ na przewodność będzie miał 1 mval HCO_3^- co 1 mval Cl^-. Proporcja wagowa będzie jednak inna – jak 61 mg/L do 35,5 mg/L. Stąd przy zmianie typu wody trzeba oczekiwać bardziej złożonego związku między PEW a mineralizacją wody.

Przykładowe zależności korelacyjne dla wybranych składników wody (rys. 13.8.1) pokazują jednak możliwości uzyskania dość ścisłej kontroli ich zawartości na podstawie pomiaru PEW.



Rysunek 13.8.1. Zależność zawartości wybranych składników wody [mg/L] od przewodności elektrolitycznej właściwej wody PEW_{25} [μS/cm] wg (Hem, 1989).

Objaśnienia: Cl^- – jon chlorkowy; H_0 – twardość ogólna; SO_4^{2-} – jon siarczanowy.

Ścisła korelacja z mineralizacją wód oznacza, że wartości PEW wyrażone w μS/cm będą podobnego rzędu, jak podane w rozdz. 14.1 dla mineralizacji i substancji rozpuszczonych. Jako typową wartość tła hydrogeochemicznego dla naturalnych wód

podziemnych, stanowiących podstawę zaopatrzenia w wodę pitną, można przyjąć dla Polski 200–700 μS/cm.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokie wartości PEW związane są z antropogenicznym lub geogenicznym zanieczyszczeniem wód podziemnych (słone wody głębinowe – por. rys. 2.4, ingresje wód morskich). Zakres wartości anomalnych będzie podobny do opisanego dla substancji rozpuszczonych (rozdz. 14.1).

Praktycznie w płytkich wodach gruntowych narażonych na zanieczyszczenie antropogeniczne, wartość PEW ponad 1000 μS/cm wskazuje na możliwość zanieczyszczenia wód. Odcieki z wysypisk komunalnych mają PEW rzędu do 20 000 μS/cm (Kempa, 1983). Inne ogniska zanieczyszczeń mogą emitować odcieki o PEW do 100 000 μS/cm lub nawet więcej.

C Toksyczność

PEW jest parametrem ogólnym, wskazującym na sumę substancji rozpuszczonych. Nie ma bezpośrednich granic toksyczności, wynikających z nadmiernej ilości substancji rozpuszczonych w wodach (por. rozdz. 14.1 punkt C). Wysokie stężenie substancji rozpuszczonych w wodach pitnych uznaje się za niepożądane i stąd dopuszczalna PEW_{25} została ograniczona w Unii Europejskiej i Polsce do 2500 μS/cm. Wg (WHO, 2011) nie ma podstaw by łączyć zagrożenie dla zdrowia z wysoką mineralizacją wody i dlatego WHO nie podaje zalecanej granicy ani dla PEW ani dla substancji rozpuszczonych (TDS). Wysokie stężenie substancji rozpuszczonych może być ograniczone przez brak akceptacji konsumentów (smak itp.).

Trzeba zaznaczyć, że również wody o niskiej PEW wskazującej na niską zawartość substancji rozpuszczonych i niską twardość wody nie powinny być używane do celów pitnych, gdyż mogą być niekorzystne dla zdrowia (por. rozdz. 14.2). Z tego założenia wynika zalecenie w Polsce (RMZ, 2010), by twardość ogólna wody była w granicach od 60 do 500 mg $CaCO_3$/L, co wpływa też na wielkość minimalnej PEW. Jest to jednak tylko zalecenie i nie ma charakteru obligatoryjnego.

Dopuszczalne wartości PEW_{25} w wodach przeznaczonych do spożycia wynoszą:

- POLSKA 2500 μS/cm,
- EU 2500 μS/cm,
- WHO nie określono,
- USA nie określono.

Wartość progowa (2500 μS/cm) dla dobrego stanu wód podziemnych (RMŚ, 2008) została oparta o dopuszczalną zawartość w wodach przeznaczonych do spożycia.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Do oznaczania przewodności elektrolitycznej właściwej PEW wykorzystuje się powszechnie dostępne konduktometry różnych typów. Ze względu na zalecenia pomiaru przewodności bezpośrednio w terenie u źródła wody, stosuje się konduktometry polowe bateryjne.

Metoda referencyjna, która powinna być stosowana w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) to w praktyce podstawowa metoda oznaczania przewodności elektrolitycznej właściwej (Standard methods, 2012).

D.1 Oznaczenie PEW konduktometrem w warunkach polowych

Pomiar PEW w warunkach polowych wykonuje się konduktometrami różnych dostępnych na rynku typów. Wymagany jest przyrząd o powtarzalności rzędu 2%. Pomiar

wykonywany jest zazwyczaj z automatyczną kompensacją temperatury, co wymaga zanurzenia w badanej wodzie elektrody pomiarowej wraz z czujnikiem temperatury. Możliwy jest także pomiar PEW w określonej temperaturze bez automatycznej kompensacji. Przeliczenie na temperaturę standardową 25 °C (starsze publikacje wymieniają temperaturę 20 °C jako standardową), odbywa się wtedy na podstawie wzoru lub tablic. Przy tym:

$$\mathrm{PEW}_{25} = \mathrm{PEW}_t \cdot f_{25}$$

przy czym:

$$f_{25} = \frac{1}{1 + \alpha(t - 25)}.$$

Wartość współczynnika temperaturowego zmienia się zależnie od rodzaju rozpuszczonych substancji (np. dla NaCl jest równy 0,023).

Pomiar konduktometrami nowoczesnych konstrukcji jest prosty i zazwyczaj dostatecznie precyzyjny. Ze względu na podstawowe znaczenie PEW jako najlepszego wskaźnika kontrolnego, charakteryzującego zmiany składu wód naturalnych szerzej potraktowano poniżej opis trudności z uzyskaniem wysokiej precyzji tych pomiarów.

Precyzja metody w terenie zależy głównie od poprawności pomiaru temperatury, czystości elektrod oraz wypełnienia przestrzeni pomiarowej badaną wodą. Zmiana temperatury o 1 °C oznacza zmianę przewodności PEW wody naturalnej o około 2–3%. Według instrukcji i norm współczynnik redukcji temperatury jest w przyrządach pomiarowych przyjmowany zazwyczaj jako stały i równy współczynnikowi dla wzorcowego roztworu KCl (0,00702 N) o PEW w 25 °C równym 1000 μS/cm. W rzeczywistości dla różnego składu wód współczynnik jest zmienny, co generuje błąd przy dużej różnicy między temperaturą pomiarową a temperaturą standardową. Przy pomiarze wód podziemnych bezpośrednio u źródła, temperatura pomiaru jest zazwyczaj bliska 10 °C, co wymaga redukcji o około 15 °C do temperatury standardowej 25 °C. Nieprecyzyjny współczynnik może przy automatycznej kompensacji generować błąd rzędu 5% w stosunku do laboratoryjnego pomiaru tej samej wody w temperaturze standardowej. Cenną była inicjatywa (Pazdro, Kozerski, 1990), by pomiary przewodności wód podziemnych odnosić do typowej temperatury wód podziemnych (10 °C), tak, jak dla współczynnika filtracji.

Drugi sposób uniknięcia błędów to odczyt PEW w określonej temperaturze bez automatycznej kompensacji. Przejście na temperaturę standardową dokonywane jest następnie za pomocą tabeli współczynników dopasowanych do składu typowych wód naturalnych (tab. 13.8.1). Nowsze wersje konduktometrów pozwalają na wprowadzenie takiej zmiennej poprawki temperaturowej w trakcie kalibracji przyrządu.

Działania powyższe są potrzebne, jeśli pomiar przewodności chcemy wykorzystywać jako wskaźnik do ścisłej kontroli zmian składu konkretnej wody lub do określania błędu analizy na podstawie obliczeń (np. programem WATEQ – por. (Bull i in., 1987)).

Czystość elektrod w sondzie pomiarowej należy kontrolować wizualnie, a także przez pomiar PEW roztworu wzorcowego. W razie odchyleń pomiarów elektrody powinny być oczyszczone, jeśli elektrody były platynowane czernią platynową należy je ponownie platynować. Sposób pokrycia czernią podaje norma (PN-EN 27888, 1999) lub (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Niecałkowite wypełnienie przestrzeni pomiarowej w sondzie konduktometrycznej to najczęstsza przyczyna błędów. Powstaje zwłaszcza, gdy sonda jest zanieczyszczona na skutek niepełnego usunięcia powietrza „przylepiającego” się do brudnych ścianek

Tabela 13.8.2. Precyzja pomiaru PEW w warunkach laboratoryjnych wg (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Liczba testowanych laboratoriów	Średnie PEW_{25} [$\mu S/cm$]	Odtwarzalność [%]
32	9	19
31	112	4
28	557	3
36	1 170	5
55	2 080	4,7

sondy. Poza kontrolą wizualną należy przeprowadzić kilkakrotny pomiar z ponownym pogrążeniem sondy. Rezultaty uznaje się za poprawne, jeśli dwa kolejne pomiary nie różnią się o więcej niż 2% od wartości średniej.

W poniższej tabeli zestawione są dane dotyczące precyzji pomiaru PEW w warunkach laboratoryjnych wg (Fishman, Friedman (red.), 1989).

D.2 Oznaczanie PEW w warunkach laboratoryjnych (PN-EN 27888, 1999; Fishman, Friedman (red.), 1989; Fresenius i in. (red.), 1988; Rump, Krist, 1988; Standard methods, 2012)

Oznaczanie PEW w laboratorium różni się od oznaczania terenowego możliwością zachowania większej czystości podczas badania oraz możliwością termostatowania próbki w temperaturze standardowej, co eliminuje konieczność wprowadzania poprawek temperaturowych. Ze względu na możliwość zmian składu badanej wody (zwłaszcza zanieczyszczonej) badanie przewodności powinno być jednak wykonane w ciągu 24 godzin.

Stała sondy konduktometrycznej [cm^{-1}] wyznaczana jest eksperymentalnie przez pomiar przewodności roztworu wzorcowego. Najdogodniejszym roztworem wzorcowym jest 0.00702 N roztwór KCl, którego przewodność w 25 °C wynosi 1000 μS/cm. Rozpuszcza się 0,5234 g KCl wysuszonego w 180 °C przez 1 godz. w wodzie zdemineralizowanej i dopełnia się do 1 litra. Można też korzystać z firmowych roztworów wzorcowych.

Postępowanie przy wyznaczaniu stałej wzorcowej i przy samym pomiarze powinno być zgodne z instrukcją stosowanego konduktometru.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metodą zalecaną jest metoda konduktometryczna wg punktu D1, konduktometrami polowymi bezpośrednio po pobraniu wody. Z konduktometrów dostępnych w dużych ilościach na rynku należy wybrać przyrząd dający powtarzalność pomiarów w granicach ±2% lub lepszą. Odczyt musi być powiązany z równoczesnym pomiarem temperatury wody i prowadzony zgodnie z instrukcją fabryczną przyrządu. Za rezultat prawidłowy uznaje się PEW po kilkakrotnym zanurzeniu sondy pomiarowej, jeśli kolejne dwa pomiary nie różnią się więcej niż o 2% od wartości średniej z poprzednich pomiarów. Wyniki podaje się w μS/cm, zredukowane do temperatury standardowej (25 °C). Poniżej 1000 μS/cm podaje się cały odczyt, powyżej 1000 μS/cm trzy cyfry znaczące.

E.2 Oznaczanie PEW w laboratorium wg D2 jest zalecane jako pomiar kontrolny, ułatwiający wyeliminowanie błędów grubych w pomiarach terenowych PEW oraz w celu kontroli analizy przez porównywanie z przewodnością obliczoną oraz dla kontro-

li związków korelacyjnych między przewodnością PEW, a oznaczanymi składnikami głównymi wody (por. rys. 13.8.1).

F LITERATURA

Bull J.W., Nordstrom D.K., Zachman D.W., 1987: *A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base*. US Geol. Surv. Open File Rept; 87-50 Washington.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter Al, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady 506 s. Warszawa.

Pazdro Z., Kozerski B., 1990: *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol. Warszawa s. 624.

RMZ, 2010: *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 20.04.2010r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przewidzianej do spożycia przez ludzi* (Dz.U.2010.72.466)

Rump H.H., Krist H., 1988: *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*, VCH Ed. Weinheim 190 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed*. 1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines. World Health Organization. Genewa. 541 p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN 27888:1999: *Jakość wody – Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej*. PKN, Warszawa.

13.9 Siarkowodór

Parametr	**Siarkowodór (H_2S)**	(CAS: 7783-06-4)
Jednostki	mg S/L	
Typowe formy występowania w wodzie	H_2S, HS^-, S^{2-}	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,01 mg S/L	
Anomalie	n–n·100 mg S/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	**S**, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie w terenie
Metody analityczne	V	+
	COL	++
	VIS	++
	ISE	+
PQL	0,5 mg S/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	32,006 (jako S)	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	f(Eh)
	rozpad/biodegradacja	trwały – war. redukcyjne, nietrwały – war. utleniające

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Siarkowodór jest gazem bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie, o silnym zapachu „zgniłych jaj", wyczuwalnym przy stężeniach rzędu dziesiątych części miligrama na 1 L. Wg WHO (2011) próg zapachowy wynosi około 0,05 do 0,1 mg/L. W wodach użytkowych niepożądany ze względu na własności organoleptyczne (zapach, smak), działanie toksyczne oraz agresywne działanie w stosunku do konstrukcji metalowych i betonowych.

Siarkowodór jest wskaźnikiem redukcyjnych warunków środowiska, przy czym sam jest również silnym czynnikiem obniżającym potencjał utleniająco-redukcyjny wód (Eh). Pojawia się w wodach o typowym pH przy potencjale utleniająco redukcyjnym Eh poniżej około minus 200 mV (rys. 14.9.1). Rozpuszczając się w wodzie ulega dysocjacji z utworzeniem jonów wodoro-siarczkowych HS^- i siarczkowych S^{2-}. W wodach

kwaśnych dominuje niezdysocjowany H_2S w wodach alkalicznych HS^-. Jony S^{2-} pojawiają się dopiero w wodach silnie zasadowych. Mówiąc o siarkowodorze w niniejszym rozdziale rozumie się łączną zawartość wszystkich związków siarczkowych w wodzie (H_2S, HS^-, S^{2-}) przeliczonych na siarkę (S).

Źródłem siarkowodoru w wodach podziemnych jest zazwyczaj beztlenowy rozkład substancji organicznych w warunkach redukcyjnych, a także redukcja rozpuszczonych w wodzie siarczanów (SO_4) do siarkowodoru. Jest to proces, w którym pośredniczą bakterie desulfatyzujące.

Wody ze strefy utleniającej nie zawierają siarkowodoru. W warunkach naturalnych siarkowodór występuje w wodach bagiennych w ilości rzędu kilku mg/L i w wodach wgłębnych przy dużym nagromadzeniu substancji organicznych. W wodach głębinowych towarzyszących złożom węglowodorów może osiągać stężenia rzędu kilkuset do kilku tysięcy mg/L. Wody towarzyszące złożom siarki w Polsce mają stężenie H_2S do kilkuset mg/L. Siarkowodór jest ważnym składnikiem swoistym szeregu wód leczniczych (Rajchel i in., 2002; Paczyński, Sadurski (red.), 2007; Lisik (red.), 2010).

Wody w zetknięciu z atmosferą szybko wydzielają siarkowodór (zerowe ciśnienie parcjalne H_2S w powietrzu), a jony siarczkowe utleniają się do siarczanów. Szybkie przemiany siarkowodoru i siarczków (por. np. rys. 8.2) wymagają specjalnego postępowania przy analizie wody (por. punkt D).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokim stężeniom siarkowodoru i jonów siarczkowych w wodach podziemnych sprzyjają redukcyjne warunki środowiska. Mogą to być warunki naturalne, związane np. z nagromadzeniem substancji organicznej (wody bagienne, wody towarzyszące złożom ropy i gazu, itp.). Warunki redukcyjne towarzyszą bardzo często zanieczyszczeniom wód podziemnych (np. odciekom ze składowisk odpadów komunalnych). W takich warunkach może generować się również siarkowodór.

C Toksyczność

Siarkowodór jest składnikiem toksycznym już przy niewielkich stężeniach. Poza działaniem toksycznym, obecność siarkowodoru zdecydowanie pogarsza własności organoleptyczne wody – jej zapach i smak. Z tych powodów przepisy dotyczące wód używanych do spożycia wymagają praktycznej nieobecności H_2S. (WHO, 2011) mimo stwierdzenia toksyczności siarkowodoru nie podaje zalecanej dopuszczalnej zawartości, uznając że wystarczy przestrzegać zapachu wody na poziomie akceptowalnym przez konsumentów (tak jak jest to podane w odniesieniu do zapachu w przepisach dla wód przeznaczonych do spożycia).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

(RMŚ, 2011a) nie podaje metod referencyjnych dla siarkowodoru. Można go oznaczać różnymi metodami, np. (Standard methods, 2012) wymieniają metody kolorymetryczne, potencjometryczne, czy jodometryczną.

Siarkowodór i siarczki (H_2S, HS^-, S^{2-}) są oznaczane łącznie, a wyniki przeliczane są na siarkowodór (H_2S) lub częściej na siarkę (S). Oznaczenie siarkowodoru powinno być wykonywane bezpośrednio w terenie przy poborze próbek wody. W czasie transportu i przechowywania siarkowodór utlenia się, a siarczki również szybko i łatwo utleniają się w zetknięciu z powietrzem.

Dopuszcza się utrwalanie próbki wody przez związanie siarkowodoru octanem cynku (PN-EN ISO 5667-3, 2005) i oznaczenie w laboratorium w ciągu 24 godzin.

D.1 Metody kolorymetryczne

Oznaczenie sumy siarkowodoru i siarczków (jako S) można wykonać w warunkach polowych u źródła wody, z zastosowaniem metod kolorymetrycznych.

Np. (Hach, 2012) proponuje oznaczanie siarczków metodą spektrofotometryczne, za pomocą spektrofotometru DR 2800 w zakresie 5–800 μg/L, lub metodą kolorymetryczną z błękitem metylenowym w zakresach: 0,01–0,55 μg/L, 0,5–2,25 μg/L, 2,5–11,25 μg/L.

W przypadku siarkowodoru istotne jest stwierdzenie jego obecności, w czym pomaga ocena organoleptyczna oraz pomiary Eh i pH. Należy sobie zdawać sprawę, że precyzja oznaczeń w obszarze stężeń $n\times10^{-2}$ do $n\times10^{-4}$ mg/L jest w prostszych metodach terenowych mało zadowalająca.

Najczęściej stosowaną metodą kolorymetrycznego i spektrofotometrycznego oznaczenia siarki siarczkowej w terenie jest reakcja barwna z błękitem metylenowym, opisana przez (Fresenius i in. (red.), 1988).

Siarkowodór w środowisku kwaśnym tworzy z paraaminodimetyloaniliną związek przejściowy, który pod wpływem dodanych jonów żelaza trójwartościowego przechodzi ostatecznie w błękit metylenowy. Intensywność zabarwienia mierzy się w przypadku spektrofotometru przy długości fali 670 nm. Przy pomiarze spektrofotometrycznym metoda daje dobre rezultaty w przedziale 0,005–5 mg/L, a pomiędzy 0,01–0,06 mg/L błąd nie przekracza ±1% (Fresenius i in. (red.), 1988).

W oznaczeniu przeszkadzają: jodki w stężeniu ponad 1 mg w próbce (bardzo rzadki przypadek), azotyny >10 mg/L, żelazo Fe(II) >25 mg/L, siarczyny >10 mg/L, w wodach o dużym stężeniu HCO^{3-} i CO_3^{2-} dodany kwaśny odczynnik (dimetylo-p-fenylenodiamina) generuje CO_2, który może wydzielać się z roztworu łącznie z H_2S.

Interferencje azotynów można eliminować np. przez dodatek trzech kropli 5% roztworu mocznika, a efekt CO_2 przez właściwe dodanie odczynnika i zamknięcie próbki w czasie mieszania i wiązania H_2S. Pozostałe interferencje są rzadko spotykane.

D.2 Oznaczanie sumy siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych z użyciem elektrody jonoselektywnej (PN-C-04566-05, 1981)

Metoda ta jest aktualnie najczęściej wykorzystywana do oznaczania siarkowodoru przez laboratoria wykonujące badania jakości wód, jednak rzadko jest akredytowana.

Metodę stosuje się do oznaczania sumy siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych w wodzie w stężeniach 0,02 do 20 mg/L. Oznaczenie polega na pomiarze potencjału jonoselektywnej elektrody siarczkowej względem elektrody odniesienia w silnie alkalicznej próbce. Metoda, z założenia możliwa do stosowania w terenie, posiada procedurę trudną do realizacji w warunkach terenowych. Brak danych o precyzji metody.

D.3 Oznaczanie jodometryczne siarki siarczkowej (Fresenius i in. (red.), 1988; Fishman, Friedman (red.), 1989; Globan (red.), 1987)

Oznaczanie jodometryczne siarki siarczkowej możliwe jest w laboratorium i w terenie jednak dla wysokich stężeń (ponad 1 mg/L). Polega na związaniu siarki siarczkowej jako siarczku cynku, który po utlenieniu roztworem jodu przechodzi w siarkę elementarną. Ilość zużytego jodu mierzy się przez miareczkowanie roztworem tiosiarczanu sodowego.

Trzeba pamiętać, że jodometrycznie oznacza się nie tylko dwuwartościową siarkę, ale ogólną zawartość substancji redukcyjnych w wodzie. Stąd interferencje siarczynów i metali ciężkich generują błąd dodatni, a dostęp tlenu i innych utleniaczy generuje błędy ujemne. Brak danych o precyzji metody.

D.4 Oznaczanie siarkowodoru i siarczków metodą merkurymetryczną (PN-C-04566-03, 1982; PN-C-04566-13, 1985)

Zgodnie z wytycznymi zawartymi w normach (PN-C-04566-03, 1982; PN-C-04566-13, 1985) można oznaczyć siarkowodór w wodzie w stężeniach powyżej 0,04 mg/L bez zagęszczania oraz w zakresie 0,001–0,025 mg/L ze wstępnym zagęszczeniem w postaci siarczku tributylocynowego.

Oznaczenie polega na miareczkowaniu siarczków roztworem soli kwasu o-hydroksyrtęciobenzoesowego (HMB) wobec ditizonu jako wskaźnika. Po związaniu siarczków nadmiar HMB tworzy z ditizonem purpurowy kompleks.

W oznaczaniu przeszkadzają: mętność >50 mg SiO_2/L; barwa >50 mg Pt/L; cyjanki kompleksowe.

W przypadku niskich stężeń (0,001–0,025 mg/L) miareczkowanie prowadzi się ze wstępną ekstrakcją siarkowodoru związanego tribulcyną w heksanie w postaci siarczku. Ekstrakt miareczkuje się HMB wobec ditizonu do zmiany barwy żółtej w purpurową. Dodanie do próbki siarczynu sodowego i wersenianu sodowego eliminuje typowe interferencje. Metoda tiomerkurometryczna została wprowadzona w Polsce w zastępstwie oznaczania jodometrycznego (D2).

Brak danych o precyzji metody.

D.5 Metoda z tiofluoresceiną i kwasem o-hydroksyrtęciobenzoesowym (PN-C-04566-02, 1982)

Metoda opisana w normie (PN-C-04566-02, 1982) pozwala oznaczyć siarkę siarczkową (przeliczenie na S) w stężeniach 0,005–0,04 mg/L. Oznaczenie polega na wprowadzeniu nadmiaru soli kwasu o-hydroksyrtęciobenzoesowego (HMB), który wiąże się z siarczkami. Nadmiar HMB odmiareczkowuje się tiofluoresceiną do słaboniebieskiego zabarwienia.

W oznaczeniu przeszkadzają: mętność >50 mg SiO_2/L, barwa >50 mg Pt/L, cyjanki. Cyjanki eliminuje się przez dodatek formaliny.

Brak danych o precyzji metody.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Autorzy katalogu zalecają do stosowania metodę spektrofotometryczną (D1) z wykorzystaniem sprzętu specjalnego do badań terenowych, gwarantującego dostateczną precyzję wyników lub metodę z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych.

Oznaczenie sumy siarkowodoru i rozpuszczalnych siarczków (H_2S, HS^-) powinno być obligatoryjnie wykonane u źródła wody z poborem próbek możliwie bez kontaktu z atmosferą. W przypadku odstępstwa od tej zasady musi to być wyraźnie zaznaczone przy wyniku analizy.

E.2 Metody kolorymetryczne (D1) z wykorzystaniem prostych komparatorów są równoprawne do stosowania, jeśli nie potrzeba wysokiej precyzji wyników. Pozwala to na wielokrotne obniżenie kosztu analizy.

F Literatura

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments.* Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer VerlagBerlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Globan B. (red.), 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod*. Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomości. Moskwa.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl

Lisik R., 2010: *Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju* (praca zbiorowapod red. Ryszarda Lisika). – Kielce : Wydawnictwo XYZ, ISBN 978-83-930668-1-0

Paczyński B., Sadurski A. [red.], 2007: Hydrogeologia Regionalna Polslski. T.II – Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane. Państwowy Instytut Geologiczny Warszawa 204s.

Rajchel L., Rajchel J., Wołowski K., 2002: *Microorganisms in selected sulphuric springs of the Polish Carpathians.* Geological Quarterly; vol. 46 no. 2 s. 189–198.

Standard Methods, 2012:*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*.(Editors:Closceri L.S.,Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011:*Guidelines for drinking-water quality - 4th ed*.1.Potable water - standards. 2.Water - standards. 3.Waterquality - standards.4.Guidelines.WorldHealth Organization. Genewa. 541 p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-C-04566-02:1982: *Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą kolorymetryczną z tiofluoresceiną i kwasem o-hydroksyrtęciobenzoesowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04566-03:1982: *Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą tiomerkurymetryczną*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04566-05:1981: *Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie sumy siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych z użyciem elektrody jonoselektywnej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04566-13:1985: *Woda i ścieki – Badanie zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą merkurymetryczną ze wstępnym zagęszczaniem w postaci siarczku tributylocynowego*.PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-EN ISO 5667-3:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*. PKN, Warszawa.

13.10 Temperatura

Parametr	Temperatura	
Jednostki	°C	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	4–20 °C	
Anomalie	> 20 °C	
Wartość progowa (TV), PL	16 °C	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	<10 °C
	II	12 °C
	III	16 °C
	IV	25 °C
	V	>25 °C
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie obowiązkowo w terenie
Metody analityczne	inne	++
PQL	±0,2 °C	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Temperatura wód podziemnych jest uznawana za podstawowy czynnik wpływający na przebieg procesów hydrogeochemicznych. Szerokie rozważania tego wpływu można znaleźć w podręcznikach hydrogeochemii (Macioszczyk, 1987; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

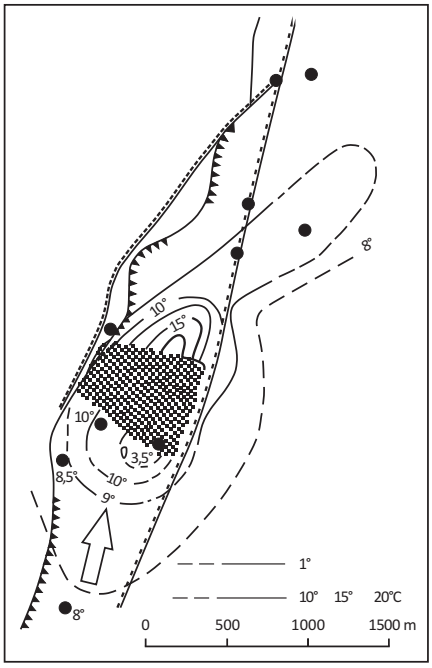
Temperatura decyduje o stanach równowagi roztworu wodnego, np. rozpuszczalność większości substancji w wodzie może wzrastać ze wzrostem temperatury, rozpuszczalność gazów maleje, co ma szczególny wpływ na zawartość tlenu w wodach powierzchniowych zależnych od wód podziemnych itp. Temperatura wody musi być uwzględniona przy szeregu pomiarach cech wody zależnych od temperatury (przewodnictwo PEW, pH, Eh itp.).

Płytkie wody podziemne posiadają średnią temperaturę roczną zbliżoną do średniej rocznej temperatury powietrza (w Polsce około 5 do 8,5 °C). Temperatura wód płytkich jest zmienna poddając się w pewnym stopniu wahaniom dobowym i sezonowym.

Głębsze wody znajdują się pod wpływem strumienia cieplnego litosfery, a ich temperatura wzrasta zgodnie ze stopniem geotermicznym (w Polsce średnio co 33 m o 1 °C).

Temperatura jest istotna przy wykorzystaniu wody do celów gospodarczych i pitnych (zalecana jest temperatura około 8 °C). Temperatura wskazuje także na możliwość odzysku ciepła z wód podziemnych, zarówno termalnych, jak i zwykłych.

Temperatura wody może być wskaźnikiem zanieczyszczeń antropogenicznych, np. wzrost temperatury wód podziemnych w otoczeniu składowiska odpadów komunalnych następuje w wyniku egzotermicznych procesów rozkładu materii organicznej (rys. 13.10.1). Szczegółowo przeprowadzone profilowanie termiczne cieków, zwłaszcza w górach, pozwala zlokalizować dopływy wód zasilających ciek (Macioszczyk, 1987).



Rysunek 13.10.1. Zmiany temperatury wód podziemnych pod wpływem dużego składowiska odpadów komunalnych wg (Exlera, 1972) za (Kleczkowski (red.), 1984).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Jako granice anomalnie wysokich temperatur wód podziemnych traktuje się granicę 20 °C (na wypływie), powyżej której są to wody termalne. Z punktu widzenia monitoringu zwykłych wód podziemnych istotniejsze są anomalie w stosunku do tła płytkich wód podziemnych. Anomalie takie mogą wynikać z zanieczyszczeń antropogenicznych. Dlatego wartość progową temperatury (TV) ustalono na poziomie 16 °C, pośrednim między temperaturą płytkich wód podziemnych a granicą wód termalnych (RMŚ, 2008). Bardzo istotne przy prowadzeniu monitoringu wód podziemnych jest zwrócenie uwagi na zmiany temperatury mogące świadczyć o antropogenicznym zanieczyszczeniu wód.

C Toksyczność

Temperatura wód nie ma bezpośredniego związku z toksycznością wody. Pośrednio, na przykład w wodach powierzchniowych, wysoka temperatura (>25 °C), zmniejszając rozpuszczalność tlenu, wywołuje warunki powodujące śnięcie ryb. Wyższa temperatura zwiększa też toksyczność szeregu substancji (Dojlido, 1995).

Woda o wysokiej temperaturze jest niesmaczna, dlatego temperatura pośrednio jest uwzględniona w przepisach przez własności organoleptyczne wody akceptowalne dla konsumentów.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

(RMŚ, 2011a) podaje metodę termometryczną jako metodę referencyjną pomiaru temperatury.

Temperatura jest cechą wody podziemnej, którą można oznaczyć wyłącznie bezpośrednio w terenie u źródła. Pomiaru dokonuje się termometrami rtęciowymi, spirytusowymi lub elektronicznymi o dokładności wskazań co najmniej 0,2 °C i czasie ustalania wskazań nie dłuższym, niż 2 minuty (PN-C-04584, 1977).

D.1 Bezpośredni pomiar temperatury wód podziemnych

Pomiaru temperatury dokonuje się bezpośrednio w miejscu wypływu wody podziemnej (źródła, samowypływy, studnie eksploatacyjne) przez zanurzenie termometru w strumieniu wody lub pobraniu próbki o objętości ponad 1 litra do naczynia, przez które poprzednio przez 10 minut przepuszczano badaną wodę lub do naczynia, które przez 5 minut było umieszczone w badanej wodzie.

W otworach obserwacyjnych pomiarów dokonuje się na głębokości zafiltrowania oraz około 1–2 m poniżej zwierciadła wody.

W studniach kopanych termometr zanurza się do dna studni. Pomiaru dokonuje się najłatwiej sondą z elektronicznym czujnikiem temperatury z bezpośrednim odczytem na przyrządzie pomiarowym.

Do studni kopanych i pomiaru pod zwierciadłem wody w otworach obserwacyjnych można stosować klasyczny termometr czerpakowy (Macioszczyk, 1987), zaopatrzony w zbiorniczek utrzymujący temperaturę wody do momentu odczytu.

Przy braku sondy temperaturowej umożliwiającej pomiar temperatury na dowolnej głębokości w otworze obserwacyjnym, pomiaru można dokonać próbnikiem do poboru próbek wody na głębokości zafiltrowania otworu (Garret, 1988). Próbnik opuszcza się do żądanej głębokości, a pobraną próbkę bezpośrednio po wydobyciu wylewa się do termosu. Pobór powtarza się drugi raz, ponownie napełnia się termos, i temperaturę odczytuje się po 2 minutach z termometru zanurzonego w badanej wodzie w termosie.

Równolegle z pomiarem temperatury wód podziemnych powinno się rejestrować temperaturę powietrza suchym termometrem, umieszczonym w cieniu około 1 m nad powierzchnią gruntu (Fresenius i in. (red.), 1988).

Na wynik pomiaru ma wpływ szereg czynników, np. pomiar na wypływie ze studni może być zniekształcony przez grzanie się silnika pompy. Dotyczy to także specjalnych pompek stosowanych w monitoringu do poboru próbek wody.

Woda z samowypływu może schładzać się przy powolnym wznoszeniu, zwłaszcza przy wypływie z dużej głębokości. Temperatura wody stagnującej w otworze obserwacyjnym wykazuje stratyfikację itp.

Uniknięcie interferencji zależy od celu pomiarów temperatury. Najczęściej temperatura ma odwzorowywać warunki fizyczno-chemiczne próbki wody poddawanej analizie w badaniach monitoringowych. W tym przypadku pomiar powinien być wykonany w punkcie poboru próbki wody (na wypływie, próbnikiem z określonej głębokości itp.). Konieczny jest zawsze zapis w protokole, w jakich warunkach pomierzono temperaturę wody podziemnej.

Brak danych dotyczących precyzji pomiarów temperatury. Rezultaty pomiarów powinny być podawane z dokładnością do 0,1 °C.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metoda zalecaną jest pomiar temperatury sondą z elektronicznym czujnikiem temperatury, pozwalającym wykonać pomiar na głębokości zafiltrowania otworu monitoringowego, przy dnie studni kopanej i na wypływie źródeł. Czujnik powinien zapewniać odczyt do 0,1 °C.

E.2 Metoda równoprawna polega na pomiarze temperatury termometrem klasycznym lub elektronicznym w punkcie poboru próbki wody do analizy fizykochemicznej (wypływ źródła, samowypływ, kurek probierczy studni eksploatacyjnej, pobór próbnikiem). Pomiaru dokonuje się zgodnie z zasadami podanymi w punkcie D1. Protokół pomiaru temperatury powinien zawierać informacje o metodzie pomiaru. Zaleca się, aby kolejne pomiary w tym samym punkcie monitoringu były wykonywane tą samą metodą.

F Literatura

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Garret P., 1988: *How to sample ground water and soils*. US National Water Well Association. 48 p. Laconia.

Kleczkowski A. i in., 1984: *Ochrona wód podziemnych*. 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

PN-C-04584:1977: *Woda i ścieki – Pomiar temperatury*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

13.11 Tlen rozpuszczony O_2

Parametr	Tlen rozpuszczony (O_2)	
Jednostki	mg O_2/L	
Typowe formy występowania w wodzie	O_2	
Pochodzenie	N	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–5 mg O_2/L	
Anomalie	>5 mg O_2/L	
Wartość progowa (TV), PL	<5 mg O_2/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	>1 mg O_2/L
	II	0,5–1 mg O_2/L
	III	<0,5 mg O_2/L
	IV	<0,5 mg O_2/L
	V	<0,5 mg O_2/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	**S**, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie obligatoryjnie w terenie
Metody analityczne	V	++
	inne	++
PQL	0,5 mg O_2/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	31,999	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	
	rozpad/biodegradacja	zużywany w wielu reakcjach redox

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Tlen jest gazem rozpuszczonym w wodzie. Jego zawartość, podobnie jak innych gazów, rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalnego, natomiast spada ze wzrostem temperatury. Tlen rozpuszczony w wodzie pochodzi najczęściej z atmosfery i przenika do wód podziemnych wraz z infiltrującymi wodami opadowymi i powierzchniowymi oraz na drodze dyfuzji ze strefy aeracji. W wodach wgłębnych i głębinowych pewne znaczenie może mieć pojawienie się tlenu w wyniku radiolizy wody pod wpływem substancji promieniotwórczych.

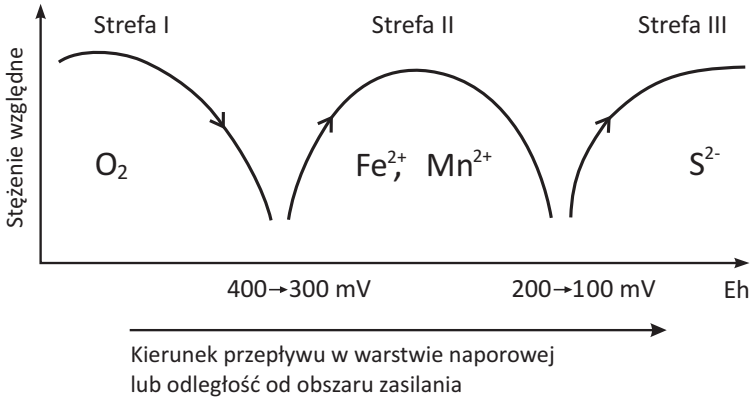
Atmosferyczne pochodzenie tlenu powoduje, że największe zawartości obserwujemy w płytkich wodach podziemnych. Wraz z głębokością i odległością od obszarów zasilania ilość tlenu maleje.

Tlen jest silnym czynnikiem potencjałotwórczym, tworząc środowisko utleniające o wysokim Eh (ponad +200 mV). Przypisane do nazwy działanie utleniające oznacza

pośrednictwo tlenu w wielu reakcjach redox zachodzących w wodach podziemnych, zarówno na drodze fizykochemicznej, jak i biochemicznej z udziałem bakterii.

W układzie zamkniętym, jaki tworzą zbiorniki wód podziemnych poza obszarem zasilania, tlenu rozpuszczonego stopniowo ubywa, gdyż jest najaktywniejszym uczestnikiem reakcji utleniania substancji organicznych, związków siarki, azotu, żelaza, manganu itp. (Stumm, Morgan, 1996). Na drodze przepływu wody podziemnej ubywa zatem rozpuszczonego tlenu i spada stopniowo potencjał redox (Eh).

Zmianie warunków redox towarzyszą charakterystyczne przekształcenia składu wód naturalnych. W wodach natlenionych praktycznie nie ma żelaza (por. rozdz. 14.18). Wśród związków azotowych dominuje forma utleniona – jon azotanowy (NO_3^-) por. rys. 14.4.1 itp. Po zaniku tlenu (poniżej tzw. granicy tlenowej) w reakcjach redox zaczynają uczestniczyć inne czynniki, w wodzie pojawia się mangan, żelazo, zanikają azotany, w warunkach silnie redukcyjnych pojawiają się siarczki. Klasyczne strefy związane z tymi przemianami pokazali (Edmunds i in., 1982; Jackson, Patterson, 1982; Domenico, Schwartz, 1990) – por. też rys. 13.11.1 (Stumm, Morgan, 1996; Appelo, Postma, 2005).

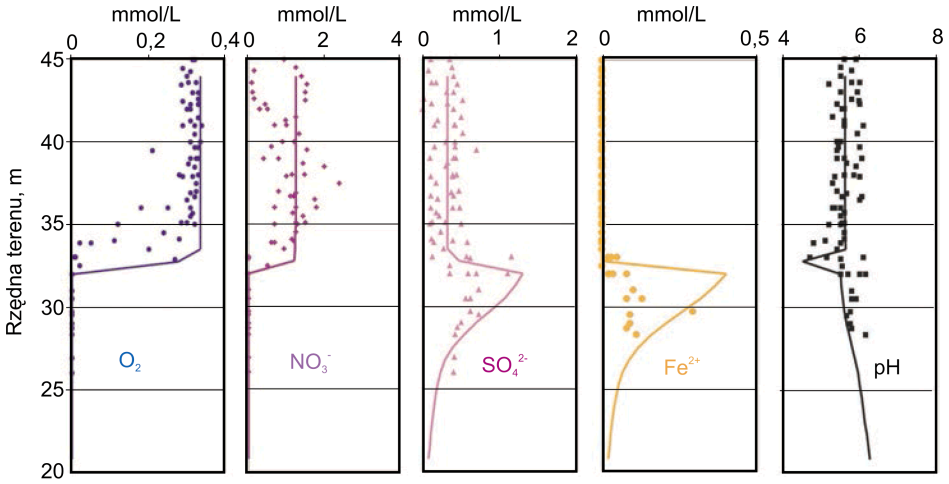


Rysunek 13.11.1. Charakterystyczne strefy redox występujące w naporowej warstwie wodonośnej wg (Domenico, Schwartz, 1990).

Oznaczanie tlenu w wodach podziemnych z różnych powodów nie stało się standardowym elementem analizy, co powoduje, że hydrogeolodzy powszechnie uważają, iż tlenu w wodach podziemnych nie ma lub prawie nie ma. W rzeczywistości wody infiltracyjne zawierają podobną ilość tlenu, jak wody powierzchniowe, a w wielu wodach podziemnych stwierdza się obecność tlenu w ilości 2 do 5 mg/L (Hem, 1989).

Strefa wód natlenionych może sięgać dość głęboko, jeśli warstwa wodonośna ani woda nie zawiera znacznego ładunku substancji podatnych na utlenianie takich jak substancje organiczne, siarczki itp. (Edmunds i in., 1982) rejestrują w wodach wgłębnych, krążących w piaskowcach czas 500 lat jako czas niezbędny do obniżenia stężenia rozpuszczonego tlenu poniżej 0,1 mg/L. Z drugiej strony wg rzeczywistych pomiarów (Postma i in., 1991) potwierdzonych modelowaniem hydrogeochemicznym (Miotliński, Kowalczyk, 2006) tlen w utworach czwartorzędowych w Danii zanika już na głębokości kilkunastu metrów (rys. 13.11.2).

Zanieczyszczenia wód, zwłaszcza substancjami organicznymi, np. odcieki ze składowisk odpadów komunalnych, szybko zużywają tlen i tworzą strefę redukcyjną, pozbawioną tlenu. Przy dużym ładunku zanieczyszczeń ilość tlenu rozpuszczona w wodzie jest zużywana bardzo szybko. Dużo zasobniejsze w tlen mogą być wody strefy aeracji, gdzie dyfuzyjny dopływ tlenu z fazy gazowej jest o wiele efektywniejszy. Stąd tak



Rysunek 13.11.2. Stężenia niektórych składników wód w profilu pionowym dla obszaru rolniczego (zanieczyszczonego azotanami). Punkty oznaczają wartości pomierzone z 7 otworów obserwacyjnych wg (Postma i in., 1991), linie – model Phreeqc za (Miotliński, Kowalczyk, 2006).

ważne jest utrzymywanie strefy aeracji pod ogniskami zanieczyszczeń z substancjami organicznymi.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

W przypadku tlenu gazowego trudno mówić o anomalnie wysokich stężeniach, skoro ilość O_2 jest ograniczona rozpuszczalnością w wodzie (np. 11,25 mg/L dla temperatury 10°C w kontakcie z atmosferą i ciśnieniem 1013 hPa – (Dojlido, 1995). Istnieją jednak sytuacje, w których można mówić o wysokiej konsumpcji tlenu przez środowisko wód podziemnych, co wywołuje bardzo istotne skutki hydrogeochemiczne. Sytuacje takie to np.:

- sztuczne natlenianie wody w procesach podziemnego uzdatniania wody lub usuwania z niej zanieczyszczeń;
- zwiększone naturalne natlenienie wód strefy aeracji.

W pierwszym przypadku wytwarza się sztucznie strefa utleniająca, w której następuje np. usuwanie żelaza i manganu z wody bezpośrednio w warstwie wodonośnej (Błaszyk, Górski, 1979; Hallberg, Martinell, 1976).

Zwiększone naturalne natlenienie wód przy powiększeniu się strefy aeracji pod wpływem odwodnienia może generować procesy geochemiczne, związane z utlenianiem substancji redukujących, np. siarczków żelaza. Prowadzi to często do generowania wód silnie kwaśnych (por. rozdz. 14.18, pkt. B).

C Toksyczność

Tlen rozpuszczony w wodzie nie jest elementem toksycznym. W przypadku przenikania zanieczyszczeń (głównie organicznych), ułatwia procesy samooczyszczania się wód. Możliwy jest pośredni niekorzystny wpływ natlenienia, jeśli prowadzi do generowania wód silnie kwaśnych, jak wspomniano wyżej. Wtedy ułatwiona jest migracja toksycznych metali ciężkich.

W przypadku obecności agresywnego CO_2 tlen przyspiesza proces korozji (Dojlido, 1995; Gray, 2008).

Przepisy dla wód przeznaczonych do celów pitnych na ogół nie ograniczają ilości tlenu. Zwraca się przy tym uwagę, by woda nie miała własności korozyjnych (WHO, 2011).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Tlen rozpuszczony w wodach podziemnych powinien być oznaczany wyłącznie w trakcie poboru próbek wody. W czasie transportu i przechowywania trudno zachować warunki, uniemożliwiające przenikanie do próbki tlenu z powietrza. Według norm dopuszcza się utrwalenie próbki przez związanie tlenu przy poborze i oznaczenie w laboratorium w ciągu 4 dni (PN-EN ISO 5667-3, 2005). Nie zaleca się stosowania tej procedury, gdyż przy stężeniach poniżej 1 mg O_2/l wyniki są niepewne.

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania tlenu rozpuszczonego (Standard methods, 2012).

D.1 Metoda elektrochemiczna (PN-EN 25814, 1999)

Norma (PN-EN 25814, 1999) opisuje metodę elektrochemiczną oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie za pomocą elektrochemicznego ogniwa, oddzielonego od próbki membraną przepuszczalną dla gazów.

Metoda ta jest odpowiednia do pomiarów w terenie i do ciągłego monitorowania tlenu rozpuszczonego, jak również do pomiarów w laboratorium. Jest to metoda zalecana do badania wód silnie zabarwionych i mętnych, jak również wód zawierających żelazo i substancje wiążące jod, które mogą przeszkadzać w metodzie jodometrycznej (D2).

W oznaczeniu mogą przeszkadzać gazy i pary, takie jak chlor, dwutlenek siarki, siarkowodór, aminy, amoniak, dwutlenek węgla, brom i jod, które dyfundują przez membranę wpływając na prąd pomiarowy. Inne substancje zawarte w próbce mogą oddziaływać na prąd pomiarowy blokując lub niszcząc membrany, czy powodując korozję elektrod. Do grupy tej można zaliczyć rozpuszczalniki, oleje, siarczki, węglany i glony.

Metoda ta może być zastosowana do badania wód naturalnych, ścieków i wód słonych. W przypadku stosowania metody do wód słonych, takich jak wody morskie lub wody estuariów, konieczne jest uwzględnienie poprawki na zasolenie.

Oznaczenie zawartości tlenu oparte jest na metodzie amperometrycznej. Czujnik tlenomierza zanurza się do wody w komorze przepływowej (rys. 13.5.2). Woda doprowadzana musi być do komory bez styczności z powietrzem (możliwość rozpuszczenia dodatkowej ilości tlenu) przez przewód łączący z kurkiem probierczym lub z wylotu pompki głębinowej, perystaltycznej lub z wodą ze źródła. Rolę komory przepływowej może spełniać zwykły pojemnik (zlewka o niewielkiej średnicy), jeśli dopływ wody jest przy dnie, a czujnik umieszczony jest we wznoszącym się prądzie świeżej wody. Sonda składa się z dwu elektrod: katody i anody. Tlen rozpuszczony dyfunduje przez półprzepuszczalną membranę i redukuje się na katodzie (Dojlido, 1995). Mierzy się natężenie prądu proporcjonalne do ilości tlenu zredukowanego na katodzie. Wyniki podaje się w mg O_2/L lub przez podanie procent nasycenia tlenem dla temperatury i ciśnienia w momencie pomiaru. Wg (PN-EN 25814, 1999) metodę można stosować efektywnie przy zawartości powyżej 0,5 mg O_2/L, chociaż możliwe jest określenie stężeń mniejszych.

Istnieje szereg przyrządów, produkowanych przez znane firmy, umożliwiających pomiar podaną metodą bezpośrednio w warunkach terenowych, np. Miernik HQD (Hach, 2012). Pomiary i kalibrację wykonuje się zgodnie z instrukcją fabryczną.

Interferencje wywołuje głównie obecność siarkowodoru, powodującego zanieczyszczenie katody i membrany, które muszą być oczyszczane lub wymieniane.

Brak danych o precyzji metody.

D.2 Metoda jodometryczna miareczkowa (PN-EN 25813, 1997)

W normie (PN-EN 25813, 1997) opisano metodę jodometryczną oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie, zwaną procedurą Winklera, zmodyfikowaną pod kątem eliminacji niektórych czynników przeszkadzających.

Metoda jodometryczna jest zalecaną metodą oznaczania tlenu rozpuszczonego w wodzie. Jest ona stosowana do wszystkich rodzajów wód zawierających tlen rozpuszczony w stężeniach większych niż 0,2 mg/L, aż do podwójnego nasycenia tlenem (w przybliżeniu 20 mg/L), wolnych od substancji przeszkadzających.

W oznaczaniu przeszkadzają łatwo utleniające się substancje organiczne, takie jak taniny, kwasy humusowe i ligniny. Przeszkadzają również podatne na utlenianie związki siarki i tiomocznik oraz czynnie oddychające układy, które łatwo zużywają tlen. W obecności takich substancji zaleca się stosować metodę elektrochemiczną podaną (D1).

Tlen rozpuszczony w wodzie reaguje z wprowadzonymi jonami manganawymi Mn^{2+} utleniając je do jonów manganowych Mn^{4+}, które po zakwaszeniu próbki utleniają obecny jodek z jodku potasowego do wolnego jodu w ilości równoważnej do zawartości tlenu w próbce wody. Wydzielony jod odmiareczkowuje się roztworem tiosiarczanu sodowego.

Oznaczanie mniejszych stężeń 0,02–0,5 mg O_2/L jest możliwe, ale przy zawartości żelaza ogólnego poniżej 0,05 mg/L, co praktycznie jest bardzo rzadkie w wodach podziemnych (PN-EN 25813, 1997).

Interferencje: w metodzie podstawowej interferuje żelazo(II) powyżej 1 mg/L, NNO_2 ponad 0,1 mg/L i inne związki utleniające i redukujące. Usuwanie interferencji przez zastosowanie metody różnicowej (PN-EN 25813, 1997).

Brak danych o precyzji metody.

Modyfikacje metody miareczkowej są także wykorzystywane w specjalnych zestawach polowych np. (Hach, 2012). Rezultaty metod miareczkowych przy małych stężeniach tlenu zależą w zasadniczy sposób od tego, czy poboru i obróbki próbki dokonano bez styczności z atmosferą.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania tlenu rozpuszczonego w monitoringu środowiska wodnego to metody D1 i D2.

E.2 Metoda zalecana przez autorów katalogu to metoda elektrometryczna z zastosowaniem sondy tlenowej (D1) z wykorzystaniem tlenomierzy polowych renomowanych firm. Oznaczanie obligatoryjnie u źródła wody w komorze przepływowej, w sposób uniemożliwiający styczność badanej próbki z atmosferą.

F Literatura

Appelo C.A.J., Postma D., 2005: *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2^{nd} edition. AA Balkema, Rotterdam.

Błaszyk T., Górski J., 1979: *Odżelazianie i odmanaganianie wody podziemnej w warstwie wodonośnej*. Człowiek i Środ.nr 3/1,2

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Domenico P.A., Schwartz F.W., 1990: *Physical and chemical hydrogeology*. J. Wiley & Sons Inc., New York, USA.

Edmunds W.M., Bath A.H., Miles D.L., 1982: *Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England.* Geochim. Cosmochim. Acta Vol. 46 p. 2069-2081.

Gray N. F., 2008: *Drinking water quality. Problems and solutions*. 2^{nd} ed. Cambridge University Press, 520 p.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl.

Hallberg R.O., Martinell R., 1976: *Vyderox – in situ purification of ground water*. Ground Water Vol. 14 no 2.

Hem J.D.,1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Jackson R.E., Patterson R.J., 1982: *Interpretation of pH and Eh trends in a fluvial-sand aquifer system.* Water Resource Res. Vol. 18 no 4/5 p. 1255-1268.

Miotliński K., Kowalczyk A., 2006: *Modelowanie utleniania pirytu z wykorzystaniem programów Phreeqc i Phast*. Geologos, 10, s.189-204.

Postma D., Boesen C., Kristansen H., Larsen F., 1991: *Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes and geochemical modeling*. Water Resour. Res. 27: 2027–2045.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation,

Stumm W., Morgan J., 1996: *Aquatic chemistry*. Wyd. 3. Wiley, New York.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality* - 4th ed.1.Potable water - standards. 2.Water - standards. 3.Water quality - standards.4.Guidelines.World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1

PN-EN 25813:1997: *Jakość wody – Oznaczanie tlenu rozpuszczonego – Metoda jodometryczna*. PKN, Warszawa.

PN-EN 25814:1999: *Jakość wody – Oznaczanie tlenu rozpuszczonego – Metoda z czujnikiem elektrochemicznym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-3:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*. PKN, Warszawa.

13.12 Zapach

Parametr	Zapach	
Jednostki	skala 0–5	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–1	
Anomalie	3–5	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian
	PL	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian
	WHO	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian
	USA	poniżej 3. stopnia
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, KK
	obróbka w terenie	—
	transport	oznaczenie obligatoryjnie w terenie
Metody analityczne	inne	++
PQL	1	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Zapach należy do cech wody oznaczanych organoleptycznie. Jest więc oceną subiektywną, zależną od wrażliwości osoby oceniającej, stężenia substancji zapachowych i od temperatury. Z tego powodu zaleca się oznaczanie zapachu przez zespół składający się z trzech osób na zimno (20 °C) i na gorąco (60 °C). Zwykle wyróżnia się intensywność i rodzaje zapachu. Skala intensywności obejmuje stopnie od 0 do 5:

- 0 – brak zapachu,
- 1 – zapach bardzo słaby,
- 2 – zapach słaby,
- 3 – zapach wyraźny,

- 4 – zapach silny,
- 5 – zapach bardzo silny.

Rodzaje zapachu dzieli się na 3 grupy wg (PN-C-04557, 1972):

1) Zapach roślinny (R) – np. ziemisty, trawiasty, ogórkowy, kwiatowy, aromatyczny, rybny itp.;
2) Zapach gnilny (G) – np. stęchły, pleśni, chlewu, fekalii, siarkowodoru;
3) Zapach specyficzny (S) – np. fenolu, smoły, nafty, benzyny.

Wg (PN-EN 1622, 2006) wyróżniamy 4 grupy zapachu:

1) ziemisty,
2) gnilny,
3) aromatyczny,
4) plastyfikatorowy.

Większość wód naturalnych wykorzystywanych do zaopatrzenia w wodę nie wykazuje zapachu lub ma na zimno zapach bardzo słaby, roślinny. Zapachy roślinne i część gnilnych uznaje się za naturalne. Siarkowodór i chlor, jeśli są obecne w wodzie, mogą maskować inne zapachy.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Silny i bardzo silny zapach towarzyszy czasem przyczynom naturalnym (siarkowodór), ale najczęściej łączy się z zanieczyszczeniem wód podziemnych wywołującym przeważnie zapach specyficzny. Zapach jest bardzo często istotnym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód (WHO, 2011; Standard methods, 2012), stąd ważne jest jego rejestrowanie w analizie wody. Przy ocenie zapachu silnie toksycznych zanieczyszczeń należy zachować odpowiednią ostrożność.

C Toksyczność

Zapach jest parametrem ogólnym i nie może być oceniany jako wskaźnik toksyczności wody. Zapach specyficzny jest jednak czynnikiem pomocniczym przy wykrywaniu wielu zanieczyszczeń w wodach.

Dopuszczalny poziom zapachu wód przeznaczonych do celów pitnych wyznaczony jest głównie ze względów estetycznych:

- POLSKA: akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian,
- WHO: akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian,
- EU: akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian,
- USA: intensywność poniżej 3-go stopnia.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

(RMŚ, 2011a) określa jako referencyjną procedurę badawczą opartą na metodzie oznaczania zapachu opisanej w normie (PN-EN 1622, 2006). Laboratoria bardzo często stosują jednak nadal metodę opisaną w normie (PN-C-04557, 1972).

D.1 Oznaczanie zapachu zgodnie z normą (PN-EN 1622, 2006)

W normie (PN-EN 1622, 2006) podane są metody oznaczania tzw. liczby progowej zapachu (TON – *Threshold Odour Number*).

Liczba progowa zapachu to stopień rozcieńczenia, powyżej którego rozcieńczona próbka nie ma wyczuwalnego zapachu:

$$\mathrm{TON} = \frac{(A+B)}{A},$$

gdzie: A – objętość próbki, B – objętość wody odniesienia.

Norma dotyczy głównie ilościowego pomiaru zapachu wody o temperaturze 25 °C, opisuje dwie metody: metodę uproszczoną, stosowaną do próbek bez zapachu, lub gdy zapach ma być porównany z określoną liczbą progową i metodę pełną, stosowaną do oznaczania liczby progowej próbki.

Obie metody można stosować do ilościowego oznaczania zapachu wody do picia lub wód, które pozostawały w kontakcie z różnymi materiałami.

Zasada metody polega na tym, że zespół oceniający ocenia zapach próbki wody i/lub próbki wody rozcieńczonej, porównując ją z wodą odniesienia (wodą nie mającą zapachu).

Ocena powinna być dokonywana w pomieszczeniu, w którym nie ma dokuczliwego przeciągu ani hałasu. W pomieszczeniu tym nie należy używać odświeżaczy powietrza ani dezodorantów. Oceniający nie powinien być obserwowany, a pozostali oceniający nie powinni na niego oddziaływać.

Norma zatem zakłada oznaczanie zapachu w laboratorium, nie bezpośrednio w terenie. Próbki należy pobierać do czystych szklanych butelek, dobrze zamykanych korkami szklanymi lub politetrafluoroetylenu (PTFE). Stosowane butelki do pobierania próbek oraz szklane naczynia pomiarowe należy myć odpowiednimi bezzapachowymi środkami, niewpływającymi na wynik oceny. Próbki wody należy pobierać bez pęcherzyków powietrza. Jeśli konieczne jest przechowywanie lub transport próbek, powinno ono odbywać się w temperaturze (4±2) °C. Czas przechowywania powinien być jak najkrótszy i nie przekraczać 72 godzin. Czas ten należy podawać wraz z wynikiem.

Badaną wodę oraz wodę odniesienia należy utrzymywać w temperaturze 25 °C. 100 mL próbki, próbki rozcieńczonej oraz wody przenosi się do kolb o pojemności 250 mL i średnicy szyjki co najmniej 45 mm i zamyka się korkiem.

Oceniający powinni być przeszkoleni i powinni charakteryzować się odpowiednią wrażliwością na specyficzne substancje. Skład zespołu oceniającego powinien składać się z co najmniej trzech osób o ile stosuje się metodę wyboru niewymuszonego (jeżeli oceniający nie jest w stanie wskazać próbki odróżniającej się zapachem, w metodzie uproszczonej powinien to odnotować, w metodzie pełnej za wynik analizy przyjmuje się wartość TON dla ostatniej rozcieńczonej próbki, dla której oceniający wyczuł różnicę, a takie pojedyncze wartości TON są mniejsze od wynikających z proponowanego rozcieńczenia) oraz ośmiu osób dla metody wyboru wymuszonego (oceniający musi wskazać próbkę o wyraźniejszym zapachu nawet jeśli nie wyczuwa różnicy pomiędzy dwiema lub trzema próbkami, a taki wynik włącza się do oceny statystycznej wraz z wynikami pozostałych oceniających). Jeżeli oceny dokonuje tylko trzech ekspertów ich wyniki muszą być zgodne. Gdy liczba oceniających jest większa, zgodność wyniku powinna wynosić 70%. Precyzja wyniku zależy od liczby osób wchodzących w skład zespołu oceniającego.

W metodzie uproszczonej przygotowuje się tylko jedno rozcieńczenie.

W metodzie pełnej przygotowuje się i ocenia serie kolejnych rozcieńczeń próbek (wartości stężeń tworzą postęp geometryczny, aby zmiana wyczuwalnego poziomu zapachu między kolejnymi próbkami była jednakowa). Na początku wykonywana jest wstępna ocena TON, a następnie ocenia się zapach co najmniej pięciu próbek rozcieńczonych.

Test zapachu można wykonywać metodą trójkątową (każdy oceniający dostaje jednocześnie trzy próbki – dwie zawierają wodę odniesienia, a trzecia jest badaną próbką lub jej rozcieńczeniem) lub metodą parzystą (każdy oceniający dostaje jednocześnie dwie próbki – jedną stanowi wodę odniesienia, a drugą jest badana próbka lub jej rozcieńczenie).

W metodzie uproszczonej TON wyraża się jako mniejszy, większy lub równy w porównaniu z daną liczba progową, natomiast w metodzie pełnej wynik podaje się w zaokrągleniu do najbliższej liczby całkowitej.

D.2 Oznaczanie zapachu zgodnie z normą (PN-C-04557, 1972)

Zapach można ocenić zgodnie z normą (PN-C-04557, 1972). Ocena ta jest dokonywana subiektywnie, a podstawową „aparaturę" stanowi nos i zmysły oceniającego. Zapach ocenia się na zimno (20 °C) i na gorąco (60 °C). Oznaczenie jakościowe zapachu polega na organoleptycznym określeniu rodzaju zapachu i następnie zakwalifikowaniu go do jednej z trzech grup podanych w punkcie A.

Oznaczenie ilościowe zapachu polega na organoleptycznym określeniu wyczuwalności zapachu a następnie odpowiednim zakwalifikowaniu go według sześciostopniowej skali intensywności (podanej wyżej w punkcie A) oraz oznaczeniu tzw. liczby progowej zapachu.

Liczba progowa informuje ile razy trzeba badaną wodę rozcieńczyć, aby zapach stał się bardzo słabo wyczuwalny.

Oznaczanie zapachu wykonuje się obligatoryjnie w terenie, bezpośrednio u źródła wody. Wyniki badań zapachu podaje się symbolami określającymi:

- sposób wykonania oznaczenia: z – na zimno; g – na gorąco,
- intensywność zapachu: liczbami 0–5,
- grupę zapachu: R, G, S (w nawiasie opisowa ocena zapachu),
- wartość liczb progowych: Lp_{20} – na zimno; Lp_{60} – na gorąco.

Przykład zapisu: z2S (nafta); g3S (nafta); Lp_{20} – 1; Lp_{60} – 1,5.

Oznaczenie należy wykonywać w naczyniach szklanych. Naczynia z tworzyw sztucznych posiadają własny zapach, przeszkadzający w oznaczaniu.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

Autorzy katalogu zalecają oznaczanie zapachu zgodnie z metodą D2, w terenie, bezpośrednio u źródła wody. Standardowo zaleca się oznaczanie zapachu na zimno, jakościowo oraz ilościowo bez określania progu zapachowego. W przypadku wykorzystywania zapachu jako jednego ze wskaźników narastającego zanieczyszczenia wody (np. w monitoringu lokalnym w pobliżu istniejących ognisk zanieczyszczeń) zaleca się wykonanie oznaczenia ilościowego (z, g) łącznie z określeniem progu zapachowego.

F Literatura

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 22nd edition. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality* - 4th ed. 1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines.World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1

PN-EN ISO 5667-3:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*. PKN, Warszawa.

PN-EN 1622:2006: *Jakość wody – Oznaczanie liczby progowej zapachu (TON) i liczby progowej smaku (TFN)*. PKN, Warszawa.

PN-C-04557:1972: *Woda i ścieki – Oznaczanie zapachu, smaku i posmaku*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN 1622:2002).

13.13 Zasadowość

Parametr	Zasadowość	
Jednostki	mval/L ($mmol_r$/L)	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	1–6 mval/L	
Anomalie	10–n·100 mval/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	oznaczenie obowiązkowo w terenie
Metody analityczne	V	++
PQL	0,1 mval/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Zasadowość jest określana jako zdolność wody do zobojętnienia silnego kwasu. Wg polskich norm zasadowość oznacza się przez miareczkowanie próbki wody silnym kwasem (HCl lub H_2SO_4) do pH 8,3 (zasadowość mineralna) i następnie dalej do pH 4,5 (zasadowość ogólna). Jest to cecha odwrotna do kwasowości (por. rozdz. 13.3). Precyzyjnie pojęcie to definiuje (Domenico, Schwartz, 1990). Zasadowość typowych naturalnych wód podziemnych wywołana jest głównie przez obecność jonów kwasu węglowego HCO_3^- i CO_3^{2-}. Przy tym w wodach o pH < 8,3 zasadowość wynika z obecności wodorowęglanów (HCO_3^-). Jest to podstawą określania ilości wodorowęglanów (HCO_3^-) w wodach naturalnych (tab. 13.13.1).

Zasadowość wywoływana jest również przez obecność innych substancji reagujących zasadowo, a więc jonów innych słabych kwasów (poza węglanami) oraz (w wodach zanieczyszczonych antropogenicznie) wodorotlenków i niektórych substancji organicznych. Wśród tego typu substancji występujących normalnie w dużo mniejszych

Tabela 13.13.1. Przybliżone przeliczenie zasadowości na HCO_3^-, CO_3^{2-} i OH^- (nazwy różnych form zasadowości podano wg (PN-C-04540-03, 1990)

Odczyn pH badanej wody	Proporcje między zasadowością ogólną Z_{og} i zasadowością mineralną Z_m badanej wody [$mmol_r/L$]*	Obliczona przybliżona zawartość głównych jonów wywołujących zasadowość wody [$mmol_r/L$]		
		HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
4,5–8,3	$Z_m = 0$, a $Z_{og} > 0$	Z_{og}	0	0
8,3–9,5	$2\,Z_m < Z_{og}$	$Z_{og} - 2\,Z_m$	$2\,Z_m$	0
8,3–9,5	$2\,Z_m = Z_{og}$	0	$2\,Z_m$	0
> 9,5	$2\,Z_m > Z_{og}$	0	$2(Z_{og} - Z_m)$	$2Z_m - Z_{og}$
> 9,5	$Z_m = Z_{og}$	0	0	Z_m

*$mmol_r/L = mval/L$

ilościach niż węglany, można wymienić: krzemiany, borany, fosforany, siarczki, wodorotlenki oraz ligandy organiczne, reagujące zasadowo.

Poza wodami o bardzo wysokim pH (pH ponad 9,5) i niektórymi wodami o niezwykłym składzie (wody zanieczyszczone, wody złóż węglowodorów) można bez większego błędu przeliczyć zasadowość na zawartość jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} (Hem, 1989). Biorąc pod uwagę pH i różne stosowane nazwy zasadowości mineralnej i ogólnej, uporządkowano te przybliżone obliczenia w tabeli 13.13.1 (Fresenius i in. (red.), 1988). W tabeli dodano także obliczenie jonów OH^-, co ma charakter orientacyjny.

Zasadowość mineralną określa się często symbolem „p" (Z_p) od wskaźnika, wobec którego miareczkuje się wodę silnym kwasem do pH 8,3 (fenoloftaleina = phenoloft.). Podobnie zasadowość ogólna określana jest jako zasadowość „m" (Z_m) od metyloranżu. W normie międzynarodowej PN-EN ISO9963-1 wprowadzono określenia, różniące się od podanych w tabeli, jednak będące ich odpowiednikami:

- „zasadowość ogólna Z_{og}" to „zasadowość ogólna" lub też „zasadowość węglanowa",
- „zasadowość mineralna Z_m" to „zasadowość wobec fenoloftaleiny" lub „zasadowość złożona".

W dalszej części tekstu stosujemy określenia zgodne z tabelą 13.13.1.

Aktualnie w praktyce analitycznej miareczkowanie potencjometryczne często zastępuje tradycyjne.

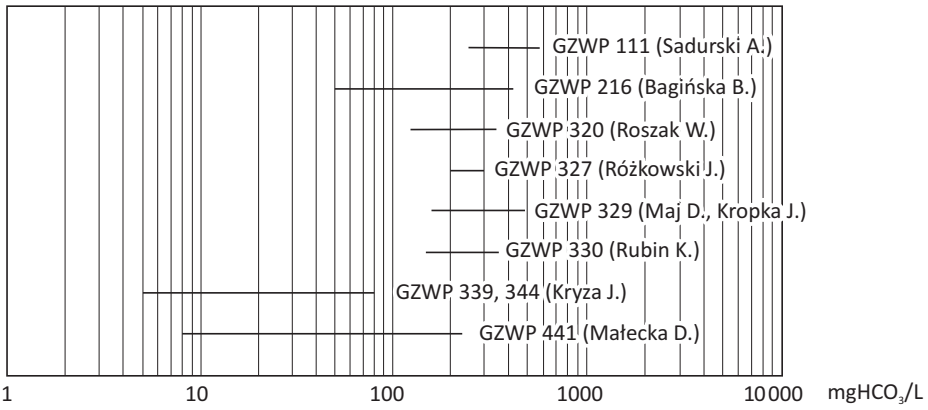
W typowych wodach o pH < 8.3, zasadowość odzwierciedlająca zawartość HCO_3^-, kwasowość odpowiadająca zawartości rozpuszczonego CO_2 oraz pH, powiązane są systemem równowagi węglanowej, która określa proporcje między tymi składnikami (rys. 13.5.1).

Układ węglanowy ma ogromne znaczenie dla środowiska wodnego, buforuje naturalne wody wpływając na ich odczyn (Dojlido, 1995; Stumm, Morgan, 1996). Niestabilność tego układu może powodować pojawienie się dwutlenku węgla agresywnego (por. rozdz. 13.2) lub wytrącanie się osadów węglanów (por. rozdz. 14.3).

W wodach naturalnych użytkowanych do zaopatrzenia ludności w wodę pitną dominują w składzie jony HCO_3^-. Są to najczęściej wody typu HCO_3-Ca-Mg lub HCO_3-Ca. Kwaśne węglany stanowią bardzo często ponad połowę oznaczonych w analizie substancji mineralnych. Wynika stąd waga jaką należy przypisywać oznaczeniu zasadowości, na której opiera się obliczanie zawartości węglanów (tab. 13.13.1) i bilansu jonowego analizy (PN-C-04638-02, 1989).

Obliczenie przeprowadzone zgodnie z powyższym opisem jest arbitralne i może być obarczone błędem, wynikającym z definicji zasadowości. Jest jednak powszechnie

stosowane. Dotychczas nie prowadzi się szerzej innych metod oznaczania specjacji kwasu węglowego. Alternatywą może być oznaczenie tzw. rozpuszczalnego węgla nieorganicznego (RWN – por. rys. 15.5.1), rozumianego jako suma CO_2 (wolnego i związanego w HCO_3^- i CO_3^{2-}). Znając rozpuszczony węgiel nieorganiczny RWN (jako CO_2), pH i inne składniki wody, można zawartość poszczególnych specjacji (HCO_3^-, CO_3^{2-}, CO_2) obliczyć – np. programem PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999). Sposoby oznaczania rozpuszczonego węgla nieorganicznego podaje norma (PN-EN 1484, 1999) oraz (Fresenius i in. (red.), 1988). Oznaczanie ogólnego i rozpuszczonego węgla nieorganicznego (OWN, RWN) stanowi także element uboczny oznaczania ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego (OWO, RWO) – por. rozdz. 15.5.



Rysunek 13.13.1. Tło hydrogeochemiczne wodorowęglanów (mg HCO_3^-/L) dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 216 – Q-piaski sandrowe, GZWP 320 – Q-pradolina Odry, GZWP 327 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika, GZWP 329 – Trias – niecka bytomska, GZWP 330 – Trias gliwicki, GZWP 339, 344 – krystalnik masywu Sudetów, GZWP 441 – Tatry (serie wierchowe i reglowe).

Wodorowęglany HCO_3^- mogą być także oznaczane chromatograficznie (HPLC).

Niezależnie od powyższych uwag zasadowość jest dla wód podziemnych wskaźnikiem podstawowym, który powinien być obligatoryjnie oznaczany we wszystkich analizach wody.

Zakres wartości zasadowości naturalnych wód podziemnych zawiera się najczęściej w przedziale 1–6 $mmol_r$/L (mval/L). O wielkości zasadowości wód występujących w głównych zbiornikach wód podziemnych w Polsce informuje zawartość wodorowęglanów (rys. 13.13.1), określonych zgodnie z tabelą 13.13.1 właśnie na podstawie zasadowości.

W analizie wody stosuje się czasem termin zasadowość alkaliczna, odnoszący się do wód, w których zasadowość jest większa od twardości ogólnej. Wtedy w równoważeniu zasadowości biorą udział nie tylko jony Ca^{2+} i Mg^{2+} (twardość ogólna), ale również metale alkaliczne (Na^+, K^+) i stąd nazwa tej części zasadowości (alkaliczna). Wody tego typu mają także odczyn alkaliczny.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Dużą zasadowość mogą uzyskiwać wody z przyczyn naturalnych, bądź pod wpływem zanieczyszczeń antropogenicznych. Pierwsze dotyczą występowania naturalnych wód alkalicznych typu HCO_3-Na, o wysokim pH, np. wody mineralne typu Zuber w Krynicy.

Zanieczyszczenia wód mogą podwyższać zasadowość przez wprowadzenie silnych zasad, np. $Ca(OH)_2$, NaOH itp. Są to typowe zanieczyszczenia np. przy cementacji otworów wiertniczych, filtracji płuczki wiertniczej, zanieczyszczenia w rejonie składowisk odpadów przemysłu chemicznego itp. Zasadowość zwiększa się także przez wprowadzenie substancji organicznych, które powiększają zasadowość bezpośrednio lub przez rozkład zwiększają ilość dwutlenku węgla i pośrednio węglanów w wodach. (Kempa, 1983) podaje np. dla odcieków ze składowisk odpadów komunalnych zasadowość do około 120 $mmol_r$/L (mval/L).

C Toksyczność

Zasadowość jest parametrem ogólnym i jako taka nie może być wskaźnikiem toksyczności wód. W typowych warunkach o zasadowości decydują kwaśne węglany (HCO_3^-) dominujące w naturalnych wodach słodkich i nie będące składnikiem toksycznym. Przepisy sanitarne dotyczące wód pitnych w Polsce, WHO, EU i USA nie normują zasadowości.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

(RMŚ, 2011a) nie określa metod referencyjnych do oznaczania zasadowości. Zasadowość powinno się oznaczać u źródła wody, bezpośrednio po poborze próbki wody. Równowaga węglanowa, której elementem jest zawartość jonów HCO_3^- i CO_3^{2-}, decydujących normalnie o zasadowości, ulega przy wypływie wody zachwianiu na skutek zmiany ciśnienia, degazacji itp. Stąd oznaczenia w laboratorium są z reguły nieco niższe od oznaczeń u źródła.

Polska norma (PN-EN ISO 9963-1, 2001) opisująca metody oznaczania zasadowości sugeruje analizę próbki bezpośrednio po pobraniu, chociaż dopuszcza przechowywanie próbki schłodzonej (podobnie jak (PN-EN ISO 5667-3, 2005)).

Regułą jest wykonywanie oznaczenia zasadowości metodą miareczkową z rejestracją punktów końcowych miareczkowania tradycyjnie za pomocą wskaźników barwnych lub przez potencjometryczną rejestrację pH końca miareczkowania. Na rynku są dostępne przyrządy ułatwiające czyste i precyzyjne miareczkowanie w warunkach terenowych np. (Hach, 2012).

W niektórych zestawach stosuje się podawanie zasadowości w przeliczeniu na mg $CaCO_3$/L. Aby uzyskać zasadowość w $mmol_r$/L należy wynik w mg $CaCO_3$/L podzielić przez 50 (dokładnie 50,05).

D.1 Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny (PN-EN ISO 9963-1, 2001)

Norma (PN-EN ISO 9963-1, 2001) opisuje metodę miareczkowego oznaczania zasadowości. Metoda przeznaczona jest do analizy wód naturalnych, wód uzdatnionych oraz ścieków; można ją bezpośrednio stosować w badaniu wód o zasadowości do 20 mmol/L.

W przypadku próbek o wyższych stężeniach zasadowości do oznaczania można stosować mniejszą próbkę analityczną. Zalecana dolna granica wynosi 0,4 mmol/L.

W analizie przeszkadzać może obecność zawiesiny w formie węglanu. Wpływ przeszkadzający można zmniejszyć, przesączając próbkę przed miareczkowaniem.

Próbkę miareczkuje się mianowanym roztworem kwasu do ustalonych punktów końcowych, przy wartościach pH 8,3 i 4,5. Ustalanie punktu końcowego miareczkowania może się odbywać potencjometrycznie lub wizualnie.

Metoda miareczkowania potencjometrycznego polega na miareczkowaniu badanej próbki mianowanym roztworem kwasu solnego lub siarkowego (Fishman, Friedman

(red.), 1989) do pH 8,3 (zasadowość mineralna), a następnie do pH 4,5 (zasadowość ogólna) mierzonego za pomocą pehametru. Odczyn wody mierzy się za pomocą pehametru zestawem elektrod, które, jak przy pomiarze pH, należy sprawdzić zestawem roztworów buforowych.

W przeszłości jako wskaźniki do oznaczania zasadowości ogólnej powszechnie stosowano oranż metylowy i czerwień metylową. W praktyce używanie różnych układów wskaźników powoduje nieco różniące się wyniki miareczkowania zasadowości . Do oznaczania zasadowości według normy (PN-EN ISO 9963-1, 2001) zaleca się używanie roztworu wskaźnika zieleń bromokrezolowa-czerwień metylowa. Miareczkowanie prowadzi się do zaniku zielonkawo-niebieskiego zabarwienia roztworu.

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania wód do oznaczania zasadowości. Przykładowe akredytowane laboratoria deklarują następujące zakresy oznaczeń zasadowości metodą miareczkową:

- 0,4–200 mmol/L (AB 145);
- 0,4–20 mmol/L (AB 176);
- 0,3–100 mmol/L (AB 918);
- 0,4–20,0 mmol/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne tło hydrogeochemiczne tego wskaźnika.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metoda zalecana przez autorów katalogu to metoda miareczkowa z użyciem wskaźników, jako prostsza do realizacji w warunkach terenowych. Oznaczenie zasadowości wykonuje się obligatoryjnie u źródła wody. W przypadku odstępstwa od tej zasady musi to być zaznaczone w raporcie z badań.

Metoda miareczkowania potencjometrycznego (D1) jest równoprawna do stosowania, ale ze względu na bardziej złożoną procedurę należy się liczyć z możliwością błędów w trudnych warunkach terenowych.

E.2 Zaleca się kontrolę oznaczenia zasadowości, kwasowości i pH w celu uniknięcia błędów grubych i ewentualne powtórzenie oznaczeń terenowych w celu sprawdzenia ich prawidłowości. Kontrola jest możliwa dla naturalnych wód infiltracyjnych, w których o zasadowości decydują jony HCO_3^- i CO_3^{2-}, a o kwasowości zawartość CO_2 rozpuszczonego w wodzie. W takim przypadku prawidłowo wykonane wyniki zasadowości układają się na diagramie (rys. 13.5.1) w postaci linii prostej.

F Literatura

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Domenico P.A., Schwartz F., 1990: *Physical and chemical hydrogeology*. 824 pp. John Wiley and Sons Inc., New York.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. [Red.], 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56 s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999: *User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.* U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 326 p.

Stumm W., Morgan J., 1996: *Aquatic chemistry*. Wyd. 3. Wiley, New York.

PN-C-04540-03:1990: *Woda i ścieki – Badania pH, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania wobec wskaźników*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN ISO 9963-1:2001).

PN-C-04638-02:1989: *Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Sposób obliczania bilansu jonowego wody*. PKN, Warszawa.

PN-EN 1484:1999: *Analiza wody – Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-3:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 9963-1:2001 + PN-EN ISO 9963-1:2001/Ap1:2004: *Jakość wody – Oznaczanie zasadowości – Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny*. PKN, Warszawa.

14 Parametry nieorganiczne

Parametry nieorganiczne ogólne

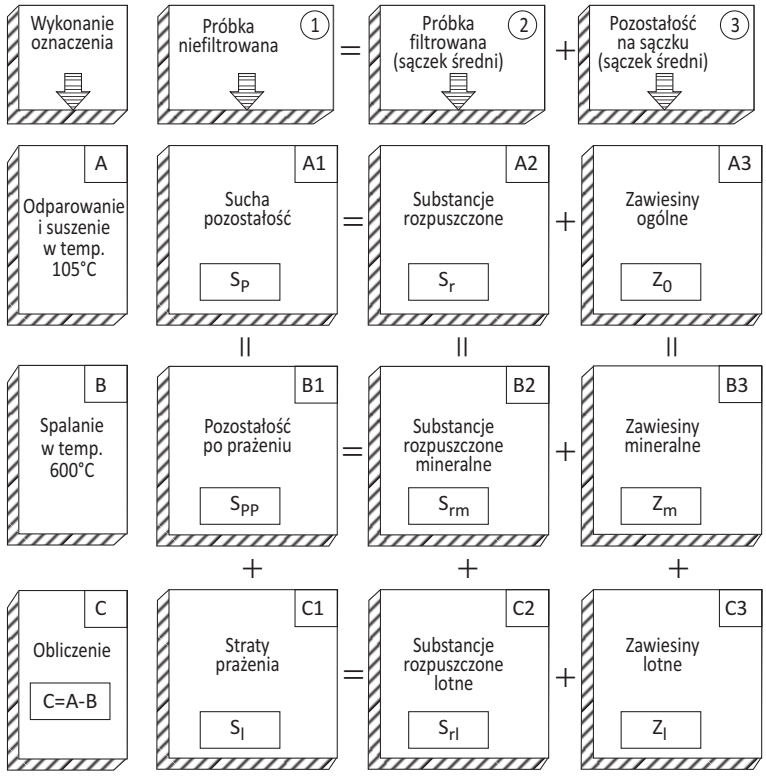
14.1 Sucha pozostałość

Parametr	**Sucha pozostałość**	
Jednostki	mg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	200–500 mg/L	
Anomalie	700–200 000 mg/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji		
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	500 mg/L (jako TDS)
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja
	transport	+1–5°C, 24 h
Metody analityczne	WAG	++
	KOND	+
PQL	30 mg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Sucha pozostałość jest to ilość substancji pozostałych po odparowaniu wody i wysuszeniu w określonej temperaturze. Zgodnie z normami (PN-C-04618-03, 1975; PN-C-04541, 1978; PN-C-04559-02, 1972) w analizie wyróżnia się dziewięć różnych form występowania substancji w wodach (rys. 14.1.1).

Oddzielenie substancji rozpuszczonych i zawiesin ma charakter przybliżony, gdyż zależy od średnicy por sączka. Przez średni sączek może np. przenikać drobna zawiesina. Niektóre procedury przewidują użycie sączka membranowego 0,45 μm (Fresenius i in. (red.), 1988). Z kolei, ilość zawiesin może ulec zwiększeniu jeśli przed filtracją nastąpi wytrącenie się z roztworu substancji niestabilnych (np. wodorotlenków żelaza). Różnica między ilością substancji wysuszonej w 105 °C i wyprażonej w 600 °C jest wskaźnikiem obecności substancji organicznych ale jedynie przybliżonym. Oprócz substancji organicznych uwolniona zostaje bowiem woda krystalizacyjna i rozkładające się niektóre substancje nieorganiczne (związki azotowe, siarczki, sole boru).



Rysunek 14.1.1. Powiązania między różnymi formami wyrażenia ogólnej ilości substancji zawartych w wodach (nazewnictwo wg (PN-C-04618-03, 1975))

Ważnym wskaźnikiem zawartości rozpuszczonych substancji mineralnych używanym w hydrogeochemii jest mineralizacja wody (Macioszczyk, 1987). Mineralizację wody M oblicza się jako sumę oznaczonych w analizie substancji mineralnych. Praktycznie sumuje się zawartość wagową (mg/L) tych składników, które zgodnie z normami (PN-C-04638-01, 1988) oraz (PN-C-04638-02, 1989) są podstawą bilansu jonowego wody. Minimalna ilość oznaczeń to: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-}. Porównanie mineralizacji wody z substancjami rozpuszczonymi mineralnymi S_{rm} wg (rys. 14.1.1) pozwala na przybliżoną ocenę błędu analizy wody.

$$\mathrm{B} = \frac{(M - 0{,}5\,\mathrm{HCO_3}) - S_{\mathrm{rm}}}{S_{\mathrm{rm}}} \cdot 100\% \tag{14.1.1}$$

gdzie:

M – mineralizacja wody mg/L,
$\mathbf{HCO_3}$ – zawartość wodorowęglanów w wodzie mg/L,
$S_{\mathbf{rm}}$ – substancje rozpuszczone mineralne mg/L.

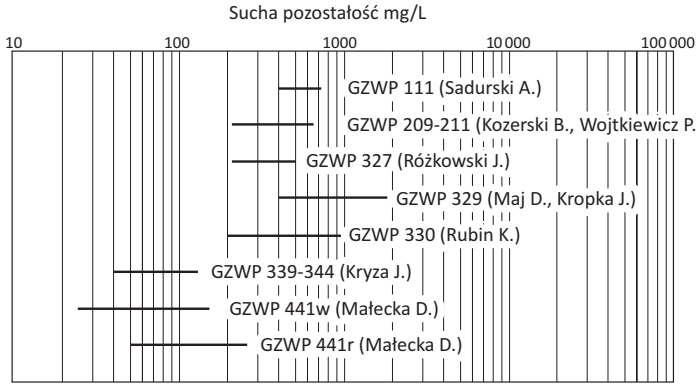
Jak widać przy porównywaniu należy mineralizację pomniejszyć o połowę zawartości wodorowęglanów HCO_3, które w czasie odparowywania tylko w około 50% przechodzą w postaci węglanów do suchej pozostałości uwalniając dodatkowo H_2O i CO_2:

$$2\,HCO_3^- = CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$$

Użycie substancji rozpuszczonych mineralnych do porównań z mineralizacją wynika z faktu, że substancje rozpuszczone jako suszone w 105 °C zawierają często uwodnione sole oraz substancje organiczne, co zawyża wyniki. Należy podkreślić, że w wielu podręcznikach oraz instrukcjach metodycznych stosowane jest różne nazewnictwo

odmienne od pokazanego na rysunku 14.1.1. Stosowane są różne temperatury suszenia i prażenia pozostałości. Staje się to źródłem częstych nieporozumień. Klasycznym przykładem jest utożsamianie suchej pozostałości z mineralizacją, co jest w przybliżeniu zgodne (z poprawką na HCO_3) tylko w wodach klarownych bez zawiesiny. Takie utożsamianie wynika z faktu, że wody podziemne przeważnie są klarowne i sucha pozostałość jest w nich w przybliżeniu równa substancjom rozpuszczonym. Jeżeli w monitoringu wód podziemnych stosujemy filtrację wody w terenie (co jest zalecane) to wtedy praktycznie będziemy oznaczali substancje rozpuszczone i utożsamianie ich z mineralizacja (z poprawką na HCO_3) jest w przybliżeniu uprawnione. Najwłaściwiej jest jednak porównywać mineralizację z substancjami rozpuszczonym mineralnymi.

Dla wód słodkich stanowiących główną podstawę zaopatrzenia w wodę pitną tło hydrogeochemiczne wyrażone w postaci suchej pozostałości przedstawia rysunek 14.1.2.



Rysunek 14.1.2. Tło hydrogeochemiczne suchej pozostałości* dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce według zestawienia (Macioszczyk, 1991a). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). (W nawiasach podano autorów opracowań cząstkowych).

Objaśnienia: GZWP 111 – kreda gdańska; GZWP 209-211 – Q – Pojezierze Iławskie; GZWP 327 – J – Południowa część Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej; GZWP 329 – Trias-Niecka bytomska, GZWP 330 – trias gliwicki; GZWP 339-344 – Krystalinik Sudetów, GZWP 441 w, r – Tatry serie wierchowe (w) i reglowe (r).
* Suchą pozostałość można dla tego typu czystych wód przyjąć jako równoważną substancjom rozpuszczonym.

W literaturze anglosaskiej (WHO, 2011; Hem, 1989; Standard methods, 2012) odpowiednikiem mineralizacji M jest TDS (*Total Dissolved Solids*). Termin ten jest używany również jako odpowiednik substancji rozpuszczonych mineralnych. Aby uniknąć nieporozumień trzeba sprawdzić, której definicji używa autor publikacji.

Ostatnio używa się częściej przewodnictwa elektrolitycznego właściwego wody (PEW_{25}) jako miary mineralizacji i/lub substancji rozpuszczonych. Powiązania wzajemne tych parametrów podano w rozdz. 13.8.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Sucha pozostałość i jej pochodne wg rysunku 14.1.1 służą jako syntetyczne wskaźniki obecności różnorodnych substancji w roztworze wodnym. Podobnym wskaźnikiem ściśle skorelowanym z substancjami rozpuszczonymi mineralnymi jest przewodność elektrolityczna właściwa wody (PEW) (por. rozdz. 13.8.).

W typowych wodach podziemnych pozbawionych zawiesiny i o nieznacznej z reguły zawartości substancji organicznych sucha pozostałość jest zbliżona do substancji rozpuszczonych mineralnych. Ilość substancji rozpuszczonych mineralnych zmienia się

w wodach naturalnych w bardzo szerokich granicach od kilkunastu mg/L w niektórych typach wód opadowych po około 640 000 mg/L (Krajnow, Szwiec, 1980) w stężonych solankach występujących w wodach głębinowych niektórych basenów artezyjskich Syberii.

W Polsce największe stężenia substancji rozpuszczonych mineralnych występują w wodach reliktowych złóż solnych (300–400 g/L). Mineralizacja wód M, a tym samym ilość substancji rozpuszczonych mineralnych, rośnie wraz z głębokością ich występowania (por. rys. 2.4). W typowych wodach wraz ze wzrostem mineralizacji M zmienia się w sposób charakterystyczny typ wody od wód z przewagą wodorowęglanów przez wody z dominacją siarczanów po wody chlorkowe (por. rys. 3.1).

C Toksyczność

Nie ma granic określających toksyczność wynikającą z nadmiernej ilości substancji rozpuszczonych. Toksyczność wynika z obecności konkretnych substancji i jest rozpatrywana przy omawianiu poszczególnych składników wody. Wysoka zawartość substancji rozpuszczonych wywołuje nieprzyjemne wrażenia smakowe (smak gorzkawy, słonawy). Szereg osób korzysta jednak z wód o zawartości substancji rozpuszczonych dużo ponad 1000 mg/L bez negatywnych skutków dla zdrowia. Wysokie stężenie substancji rozpuszczonych w wodach pitnych uznaje się w szeregu krajach za niepożądane i stąd przepisy ograniczające ich nadmiar w wodach przeznaczonych do spożycia. W Unii Europejskiej i Polsce to ograniczenie jest realizowane nie bezpośrednio przez mineralizacje wody tylko przez przewodność PEW25 poniżej 2500 μS/L co odpowiada w przybliżeniu mineralizacji M około 2 g/L. Wg (WHO, 2011) nie ma podstaw by łączyć zagrożenie dla zdrowia z wysoką mineralizacją wody i dlatego WHO nie podaje zalecanej granicy ani dla PEW ani dla substancji rozpuszczonych (TDS). Wysokie stężenie substancji rozpuszczonych może być ograniczone także przez brak akceptacji konsumentów (smak itp.). Przepisy USA ograniczają zawartość substancji rozpuszczonych jako TDS do 500 mg/L. TDS jest tu równoważne substancjom rozpuszczonym mineralnym.

Trzeba podkreślić, że wody o bardzo niskiej zawartości substancji rozpuszczonych i niskiej twardości (por. rozdz. 14.2) nie powinny być używane do celów pitnych, gdyż są uznawane przez szereg autorytetów za niekorzystne dla zdrowia. Dotyczy to szczególnie wód demineralizowanych. Z tego założenia wynika zalecenie w Polsce by twardość wody była w granicach od 60 do 500 mg $CaCO_3$/L (RMZ, 2007). Jest to niestety tylko zalecenie i nie ma charakteru obligatoryjnego.

Przepisy dotyczące dopuszczalnej zawartości substancji rozpuszczonych w wodach przeznaczonych do spożycia są w konsekwencji dość zróżnicowane:

- POLSKA: przez PEW_{25} $< 2500\,\mu$S/cm,
- EU: przez PEW_{25} $< 2500\,\mu$S/cm,
- WHO: nie określono,
- USA: 500 mg/L (standard drugorzędny, jako TDS).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Do oznaczania suchej pozostałości i pochodnych (rys. 14.1.1) używa się z reguły metody wagowej.

Mineralizację wody określa się na podstawie obliczenia (por. pkt A). Przewodność elektrolityczna właściwa wody służy jako wskaźnik mineralizacji i substancji rozpuszczonych mineralnych w wodach, niezastąpiony zwłaszcza w badaniach terenowych (por. rozdz. 13.8). Przewodność wyrażona w μS/cm odpowiada w przybliżeniu mineralizacji wody wyrażonej w mg/L.

D.1 Metoda wagowa z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego (PN-EN 872, 2007)

W normie (PN-EN 872, 2007) opisano metodę oznaczania zawiesin w wodach surowych, ściekach surowych, w odpływach z oczyszczalni, polegającą na filtracji przez sączki z włókna szklanego. Dolna granica oznaczalności wynosi około 2 mg/L. Górna granica zakresu oznaczeń nie jest ustalona.

Na zawartość zawiesin w próbce mają wpływ: czas przechowywania, sposób transportowania, wartość pH i inne czynniki. Wyniki otrzymane w badaniach próbek nietrwałych należ interpretować z ostrożnością.

W oznaczaniu przeszkadzają pływające oleje i inne, nie mieszające się z wodą, ciecze organiczne.

Próbki zawierające więcej niż około 1000 mg/L substancji rozpuszczonych mogą wymagać specjalnego postępowania.

Ponieważ wynik oznaczania zależy w pewnym stopniu od typu stosowanego sączka, norma zaleca podawanie wraz z wynikiem typu stosowanego sączka.

Zasad metody polega na tym, że próbkę filtruje się przez sączek z włókna szklanego, stosując aparaturę do filtracji ciśnieniowej lub próżniowej. Sączek następnie suszy się w temperaturze 105 °C ±2 °C, a masę zatrzymanej na nim pozostałości oznacza się wagowo.

Analizę należy wykonywać jak najszybciej po pobraniu próbek; najlepiej w ciągu 4 h. Jeżeli jest to niemożliwe, próbki należy przechowywać w ciemności, w temperaturze między 1 °C a 5 °C, nie dopuszczając do ich zamrożenia. Wyniki otrzymane dla próbek przechowywanych dłużej niż 2 dni należy interpretować ostrożnie. Próbek przeznaczonych do oznaczania zawiesin nie należy utrwalać przez dodanie do nich jakichkolwiek składników.

Jeżeli czas od pobrania próbki do wykonania analizy przekracza 2 dni, fakt ten oraz warunki przechowywania należy odnotować w protokole badań.

Precyzja wyników oznaczania zawartości zawiesin zależy przede wszystkim od właściwości próbki, a w mniejszym stopniu od samej metody. Ponadto, wg normy nie można wykluczyć pewnego wpływu stosowanego sączka.

Norma nie podaje danych dotyczących odtwarzalności, gdyż nie jest możliwe przeprowadzenie badań międzylaboratoryjnych, z zastosowaniem odpowiednich próbek rzeczywistych rodzajów wód, z gwarancją, że ich podpróbki po dostarczeniu do różnych laboratoriów będą identyczne.

D.2 Metody opisane w normie (PN-C-04541, 1978)

Wcześniej stosowane były dodatkowo metody opisane w wycofanej już normie (PN-C-04541, 1978), „Woda i ścieki – Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych”:

- Oznaczenie suchej pozostałości po prażeniu – w przypadku wód niezanieczyszczonych polega na spaleniu suchej pozostałości w temperaturze 600 °C, ochłodzeniu jej, dodaniu wody nasyconej CO_2 w celu przeprowadzenia powstałych tlenków w węglany, wysuszeniu w temperaturze 105 °C do stałej masy i zważeniu, w przypadku silnie zanieczyszczonych wód (ścieków) pozostałość waży się po spaleniu w 600 °C bez dalszych operacji.
- Oznaczenie straty przy prażeniu – polega na obliczeniu różnicy między suchą pozostałością i pozostałością po prażeniu.

- Oznaczenie substancji rozpuszczonych – polega na odparowaniu próbki przesączonej wody, wysuszeniu pozostałości do stałej masy w temperaturze 105 °C i zważeniu. Sączenie odbywa się z reguły przez średni sączek. W niektórych procedurach stosowany jest sączek membranowy 0,45 μm (Fresenius i in. (red.), 1988). Zróżnicowane są także temperatury suszenia pozostałości. Zalecana jest często metoda suszenia w 180 °C (Fresenius i in. (red.), 1988; Fishman, Friedman (red.), 1989) oraz dodatek węglanu sodu (Chabło i in., 1986) jako warunki eliminujące wodę krystalizacyjną.
- Oznaczanie substancji rozpuszczonych mineralnych – polega na spaleniu substancji rozpuszczonych w temperaturze 600 °C, ochłodzeniu, dodaniu wody nasyconej CO_2 w celu przeprowadzenia tlenków powstałych przy prażeniu w węglany, wysuszeniu w 105 °C do stałej masy i zważeniu. W wodach zanieczyszczonych (ścieki) pozostałość waży się po spaleniu w 600 °C bez dalszych operacji.
- Oznaczanie substancji rozpuszczonych lotnych – polega na obliczeniu różnicy między zawartością substancji rozpuszczonych i substancji rozpuszczonych, mineralnych.

(Standard methods, 2012) do oznaczania TDS podaje metodę wagową polegającą na suszeniu przefiltrowanej przez filtr z włókna szklanego próbki w temperaturze 180 °C. Procedura może też być przydatna w innych temperaturach.

Laboratorium stosujące tę metodą do analizy 77 próbek o znanej zawartości TDS na poziomie 293 mg/L uzyskało odchylenie standardowe wyników 21,20 mg/L.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metodą zalecana jest metoda wagowa opisana w normie (PN-EN 872, 2007) do oznaczenia suchej pozostałości (D1), lub metody wagowe omówione w normie (PN-C-04541, 1978) pozwalające ocenić zawartość substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych (D2).

Odpowiada to poborowi do oznaczenia próbki przefiltrowanej przez filtr średni. Zaleca się także stosowanie filtrów membranowych 0,45 μm. Jako kontrolę pozwalającą uniknąć grubych błędów oznaczenia należy w każdym przypadku stosować pomiar przewodności elektrolitycznej właściwej wody. Przewodność wyrażona w μS/cm odpowiada w grubym przybliżeniu zawartości substancji rozpuszczonych w mg/L (por. także 16.2.4).

Oznaczenie substancji rozpuszczonych mineralnych w analizach zawierających co najmniej oznaczenia składników głównych K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- należy konfrontować z obliczoną mineralizacją wody. Błąd obliczony według wzoru 14.1.1 podanego w punkcie A nie powinien przekroczyć wartości podanej w tabeli 16.3.

F Literatura

Chabło i in., 1986: *Analiza chemiczna wód naturalnych. Oznaczanie składników podstawowych*. IG Instrukcje i Met. Badań Geologicznychz. 46, 68s. Wyd. Geologiczne Warszawa.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New Yooork, London, Paris, Tokio 804 pp.

Kleczkowski A. (Red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Krajnow S.R., Szwiec W.M., 1980: *Osnowy geochimii podzemnych wod*. Izd. Nedra. Moskwa.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z. 56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition.* (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-C-04638-01:1988: *Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa.

PN-C-04638-02:1989: *Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Sposób obliczania bilansu jonowego wody*. PKN, Warszawa.

PN-EN 872:2007: *Jakość wody – Oznaczanie zawiesin – Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego*. PKN, Warszawa.

PN-C-04541:1978: *Woda i ścieki – Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych.* PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04559-02:1972: *Woda i ścieki – Badania zawartości zawiesin – Oznaczanie zawiesin ogólnych, mineralnych i lotnych metodą wagową*. PKN, Warszawa (norma wycofana zastąpiona przez PN-EN 872:2002).

PN-C-04618-03:1975: *Woda i ścieki – Nazwy i określenia – Analiza fizyczna i chemiczna.* PKN, Warszawa (norma wycofana zastąpiona przez wycofaną również normę PN-ISO 6107-1:2001,Jakość wody – Terminologia – Lista 1).

14.2 Twardość ogólna

Parametr	Twardość ogólna	
Jednostki	mg $CaCO_3$/L (mval/L)	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	100–400 mg $CaCO_3$/L	
Anomalie	700–10 000 mg $CaCO_3$/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	60–500 mg $CaCO_3$/L
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	V	++
	AAS	+
	ICP-OES	+
	ICP-MS	+
PQL	20 mg $CaCO_3$/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	—	
Toksyczność	O – parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	trwałe

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Twardość ogólna jest cechą określającą zawartość w wodzie metali ziem alkalicznych, a więc spośród składników głównych będzie to zawartość wapnia i magnezu (Ca i Mg) a z mikroelementów – strontu i baru (Sr i Ba). Twardość była jedną z historycznie najwcześniej oznaczanych cech wody, ocenianą na podstawie zużycia mydła bez wytwarzania piany. Zjawisko takie wywołują także inne składniki niż wymieniono wyżej, jednak współcześnie jako twardość ogólną rozumie się zawartość metali ziem alkalicznych. Praktycznie jest to suma wapnia i magnezu w wodzie i tak są ustalone procedury analityczne (por. pkt D). Obecność innych metali ziem alkalicznych jest w porównaniu z zawartością Ca i Mg tak niska, że mieści się w granicach błędu oznaczeń.

Twardość ogólna wody ma ważne znaczenie w monitoringu wód podziemnych gdyż w przeszłości cecha ta była powszechnie oznaczana nawet w analizach wskaźniko-

wych, co pozwala na porównanie jakości wód współczesnych ze starymi nawet XIX-wiecznymi analizami Kleczkowski (1967). Jest to istotne przy ocenie zmian jakości wody w dłuższym czasie. W przepisach dotyczących oceny stanu chemicznego wód podziemnych (RMŚ, 2008) do klasyfikacji użyto odrębnie stężenia wapnia i magnezu.

Twardość ogólna jest dzielona na tę część jonów wapnia i magnezu, które mogą być związane z kwaśnymi wodorowęglanami (HCO_3^-) i węglanami (CO_3^{2-}) czyli twardość węglanową oraz pozostałą część wapnia i magnezu związaną z siarczanami, chlorkami, azotanami itp., jako twardość niewęglanową. Podział twardości ma charakter umowny i jest określony na drodze przeliczeń (por. rozdz. 14.3). Wyróżnia się także twardość wapniową oraz twardość magnezową.

Twardość wyraża się w kilku rodzajach jednostek. W monitoringu wód podziemnych najrozsądniejsze wydaje się użycie miligramorównoważników na litr (mval/L) w których wyrażany jest bilans wód (por. część IV). Aktualne rozporządzenie w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia (RMZ, 2010) stosuje jako jednostkę mg $CaCO_3$/L. W tej konwencji twardość oblicza się mnożąc zawartość Ca i Mg wyrażoną w miligramorównoważnikach na litr (mval/L) przez 50. Wyrażenie twardości w mg $CaCO_3$/L (dawniej tzw. stopnie amerykańskie) powstało w celu wyrażniea przybliżonej ilości węglanu wapnia, który może się wytrącić z wody przy jej ogrzewaniu. Ma to istotne znaczenie dla instalacji technicznych, ale niepotrzebnie utrudnia bilansowanie wód w monitoringu.

$$1\,\text{mval/L} = 50{,}05\,\text{mg } CaCO_3\text{/L} \cong 50\,\text{mg } CaCO_3\text{/L}$$

Tradycją, jeszcze XIX wieczną, jest wyrażanie twardości w przeliczeniu na mg CaO/L (tzw. stopień niemiecki). Jest to pozostałość z czasu, kiedy wyniki analiz wody podawano w formie tlenkowej, a nie jonowej. Umiejętność przeliczania ww. jednostek (tab. 14.2.1) jest ważna przy wykorzystywaniu analiz archiwalnych.

Tabela 14.2.1. Tablica przeliczeń twardości ogólnej wg (PN-C-04554-01, 1971).

	1 mg $CaCO_3$/L	1 mval/L	1 ° niemiecki
1 mg $CaCO_3$/L	1,00	0,02	0,056
1 mval/L	50,00	1,00	2,804
1 ° niemiecki	17,9	0,357	1,00

W typowych wodach pitnych jony wapnia przeważają nad magnezem, a oba jony występują głównie w formie wodorowęglanów. Wyrażenie twardości jako $CaCO_3$ pozwala zorientować się jaką część substancji rozpuszczonych (suchej pozostałości) charakteryzuje twardość wody.

Twardość ogólna wód naturalnych górnej strefy hydrogeochemicznej zmienia się w szerokich granicach od kilkudziesięciu do ponad 500 mg $CaCO_3$/L. Do klasyfikacji wód podziemnych w Polsce stosuje się najczęściej podział wód (tab. 14.2.2) wg (Pazdro, Kozerski, 1990).

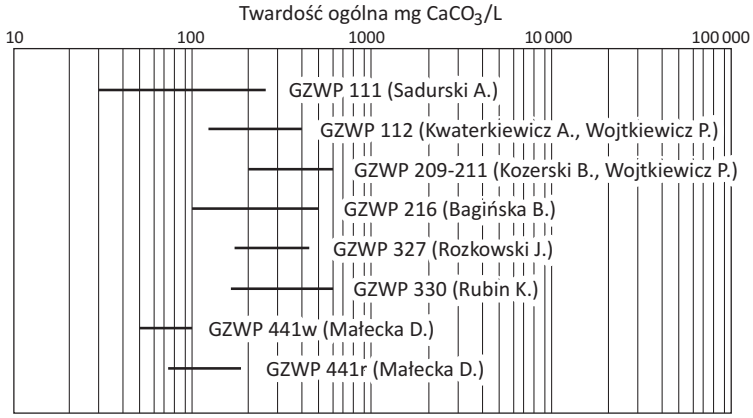
Wody opadowe i wody stref zasilania zbiorników wód podziemnych są zazwyczaj miękkie. Wody głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (Kleczkowski (red.), 1990) zawierają najczęściej wody średniotwarde i twarde (rys. 14.2.1).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Twardość ogólna jest wskaźnikiem dobrze rejestrującym wzrost zanieczyszczenia wód podziemnych. Występuje ścisła zazwyczaj korelacja przyrostu twardości ze wzrostem

Tabela 14.2.2. Podział wód podziemnych wg twardości ogólnej.

Woda	mval/L	mg $CaCO_3$/L
bardzo miękka	$<1{,}5$	<75
miękka	1,5–3,0	75–150
średnio twarda	3,0–6,0	150–300
twarda	6,0–10,0	300–500
bardzo twarda	$>10{,}0$	>500



Rysunek 14.2.1. Twardość ogólna dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce według zestawienia (Macioszczyk, 1991a). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). (W nawiasach podano autorów opracowań cząstkowych).

Objaśnienia: GZWP 111 – kreda gdańska; GZWP 112 – Q – Żuławy Gdańskie; GZWP 209-211 – Q – Pojezierze Iławskie; GZWP 216 – Q – Piaski sandrowe w zlewni Omulwii; GZWP 327 – J – Południowa część Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej; GZWP 330 – trias gliwicki; GZWP 441 w, r – Tatry: serie wierchowe (w) i reglowe (r).

substancji rozpuszczonych, przewodności elektrolitycznej właściwej wody oraz wzrostu zawartości poszczególnych zanieczyszczeń nieorganicznych (Standard methods, 2012). Dzieje się tak, gdyż wiele ognisk zanieczyszczeń emituje oprócz składników specyficznych (często toksycznych) również związki wapnia i magnezu (Twardowska i in., 1988).

Zakres zmian twardości w wodach zanieczyszczonych może być bardzo zróżnicowany. Najczęściej blisko ognisk zanieczyszczeń takich jak składowiska odpadów komunalnych, stałych odpadów górnictwa węglowego, popiołów elektrownianych, odpadów poflotacyjnych, twardość wzrasta do kilku razy względem tła, osiągając maksymalne wartości rzędu kilkuset do kilku tysięcy mg $CaCO_3$/L. Powodem wzrostu stężeń jest ługowanie związków wapnia i magnezu z odpadów oraz bardzo często wprowadzanie na składowiska lub do obiegu hydrotransportu ścieków zawierających Ca i Mg lub substancje ułatwiające ługowanie Ca i Mg z odpadów (ścieki kwaśne).

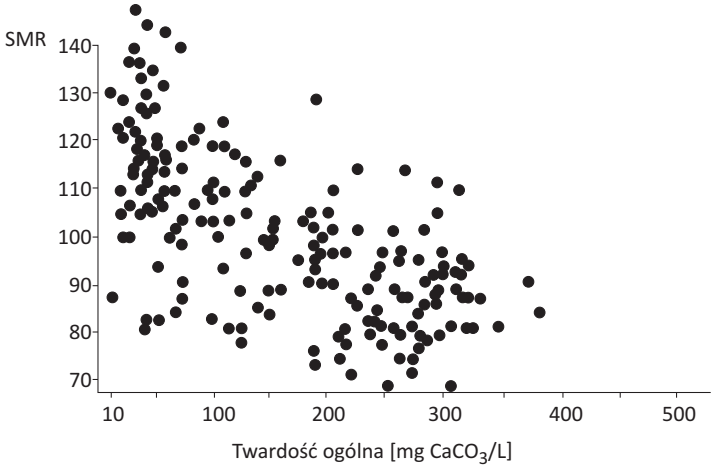
C Toksyczność

Twardość ogólna wyraża w typowych wodach zawartość wapnia i magnezu a więc elementów nietoksycznych. Poziom twardości wody oddziaływuje jednak na zdrowie ludzi oraz może być uciążliwy przy użytkowaniu w gospodarstwach domowych i w przemyśle. Wielu autorów stwierdziło wyraźną statystyczną korelację między piciem wody miękkiej i wzrostem zachorowań na wieńcową chorobę serca i miażdżyce (van Lelyveld, Zoeteman (red.), 1981). Przykład takiego zestawienia dla Anglii (rys. 14.2.2) wskazuje na około 10–15% wzrost zachorowań przy piciu wody bardzo

miękkiej. Jest to wskaźnik statystycznie istotny, chociaż niższy np. od wpływu palenia tytoniu czy małej aktywności fizycznej (Pocock i in., 1981). Ze wzrostem twardości niekorzystny wpływ maleje, chociaż wzrost twardości ponad 170 mg $CaCO_3$/L (1,7 mmol/L) już w zasadzie nie wywołuje poprawy.

W związku z negatywnym oddziaływaniem wód miękkich przepisy polskie (RMZ, 2010) zalecają minimalną wymaganą twardość wód na poziomie 60 mg $CaCO_3$/L. Jest to niestety tylko zalecenie i nie ma charakteru obligatoryjnego.

Uciążliwość podwyższonej twardości wody używanej w gospodarstwach domowych i przemyśle polega głównie na wzroście zużycia mydła i detergentów przy myciu i praniu oraz tworzeniu się kamienia kotłowego, szczególnie przy wysokiej twardości węglanowej (por. rozdz. 14.3). Wody miękkie, oprócz negatywnego oddziaływania na zdrowie, wykazują często własności korozyjne, co sprzyja np. rozpuszczaniu metali ciężkich w tym ołowiu w rurach wodociągowych, a stare instalacje często nadal zawierają ołowiane elementy przyłączeń (Toczyłowska, 1994; Postawa, Witczak (red.), 2011).



Rysunek 14.2.2. Twardość ogólna wody a śmiertelność ludzi w wieku 35–74 lat na choroby sercowo-naczyniowe dla 234 miast Zjednoczonego Królestwa. SMR – względny współczynnik śmiertelności wg (Pocock i in., 1981).

Przepisy dotyczące dopuszczalnej twardości wód pitnych nie określają maksymalnej dopuszczalnej zawartości. W Polsce wartość 60-500 mg $CaCO_3$/L określana jest jako zalecana ale nie obligatoryjna. (WHO, 2011) nie zaleca dopuszczalnej twardości ogólnej istotnej ze względów zdrowotnych.

- POLSKA: 60–500 mg $CaCO_3$/L,
- EU: nie określona,
- WHO: nie określona,
- USA: nie określona.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Twardość ogólna oznaczana jest najczęściej kompleksometrycznie przez miareczkowanie metodą wersenianową (D1) lub przez obliczenie na podstawie indywidualnego oznaczenia wapnia i magnezu najczęściej metodami instrumentalnymi (ICP-MS, ICP-OES) (D2). W analizach szczegółowych do sumy włącza się także Sr i Ba.

Metody referencyjne wg (RMŚ, 2011a) to metoda miareczkowa lub obliczeniowa (D1, D2). Są to podstawowe metody oznaczania twardości ogólnej podane w (Standard

methods, 2012). Można też wykorzystać metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej (D3).

D.1 Metoda miareczkowa z EDTA (PN-ISO 6059, 1999)

W normie (PN-ISO 6059, 1999): „Jakość wody – Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu – Metoda miareczkowa z EDTA" opisana jest metoda miareczkowa oznaczania sumy stężeń wapnia i magnezu w wodach podziemnych, wodach powierzchniowych i wodach do picia, za pomocą kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA).

Metoda nie jest przeznaczona do badania ścieków i wód zawierających duże stężenia soli, takich jak wody morskie. Ma zastosowanie do oznaczania twardości ogólnej w granicach od około 20 do 500 mg $CaCO_3$/L.

Zasad metody polega na kompleksometrycznym miareczkowaniu wapnia i magnezu wodnym roztworem soli dwusodowej EDTA przy pH 10. Jako wskaźnik używana jest czerń eriochromowa T, która w obecności jonów wapnia i magnezu tworzy ciemnoczerwone lub fioletowe zabarwienie.

Podczas miareczkowania EDTA reaguje najpierw z wolnymi jonami wapnia i magnezu w roztworze. Następnie, w punkcie równoważnikowym, reaguje z jonami wapnia i magnezu związanymi ze wskaźnikiem, uwalniając wskaźnik. Powoduje to zmianę zabarwienia roztworu z ciemnoczerwonego lub fioletowego na niebieskie.

W oznaczaniu mogą przeszkadzać jony metali: glinu, baru, ołowiu, żelaza , kobaltu, miedzi, manganu, cyny i cynku, ponieważ są miareczkowane razem z wapniem i magnezem, albo dlatego że utrudniają uchwycenie zmiany zabarwienia w punkcie końcowym. Przy pH miareczkowania jony ortofosforanowe i węglanowe mogą strącać wapń. W oznaczaniu mogą również przeszkadzać niektóre substancje organiczne.

Przeszkadzający wpływ jonów żelaza przy stężeniach 10 mg/L lub mniejszych można zamaskować, dodając do próbki analitycznej 250 mg cyjanku sodu[1]. Cyjanki także minimalizują przeszkadzający wpływ cynku, miedzi i kobaltu. Przed dodaniem cyjanku sodu należy upewnić się, czy roztwór jest alkaliczny.

Precyzja metody kształtuje się na poziomie ok. 4% (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Metoda ta jest powszechnie stosowana (podobnie jak metoda obliczeniowa) do oznaczania twardości ogólnej. Przykładowe akredytowane laboratoria badawcze deklarują następujące zakresy oznaczeń twardości ogólnej metodą miareczkową:

- 5–50 000 mg $CaCO_3$/L (AB 145),
- 5–1000 mg $CaCO_3$/L (AB 176),
- 5–500 mg $CaCO_3$/L (AB 918).

Zakresy te pozwalają na oznaczenie naturalnego tła twardości ogólnej w wodach podziemnych.

D.2 Metoda obliczeniowa (Standard methods, 2012; Fishman, Friedman (red.), 1989)

Metoda obliczeniowa może być zastosowana do każdej próbki wody, w której zostały oznaczone metale ziem alkalicznych (Mg, Ca, Sr, Ba) a co najmniej magnez i wapń (Mg, Ca) gdyż w większości przypadków udział strontu i baru jest nieistotny.

Obliczenie wg (Fishman, Friedman (red.), 1989):

Twardość ogólna $= \Sigma$ mval/L (Mg+Ca+Sr+Ba) $\cdot$ 50,05 [mg $CaCO_3$/L].

[1] Należy zachować szczególną ostrożność przy posługiwaniu się cyjankiem sodu! Jest on trucizną! Roztworów zawierających cyjanek sodu nie wolno zakwaszać.

Dokładność oznaczenia twardości tą metodą wynika z dokładności oznaczeń indywidualnych.

Wzór podany w (Standard methods, 2012):

Twardość [mg $CaCO_3$/L] = 2,497 [Ca, mg/L] + 4,118 [Mg, mg/L].

D.3 Atomowa spektrometria absoprcyjna (ASA) (PN-EN ISO 7980, 2002)

W normie (PN-EN ISO 7980, 2002): „Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej" opisano metodę płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej, przeznaczoną do analiz wody surowej i wody do picia, zawierających do 50 mg/L wapnia i do 5 mg/L magnezu. Analiza wód o wyższych stężeniach wapnia i magnezu, jest możliwa przy zastosowaniu mniejszej objętości próbki.

Pomiar odbywa się techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej, po dodaniu chlorku lantanu (w przypadku stosowania płomienia powietrze/acetylen) lub chlorku cezu (w przypadku stosowania płomienia podtlenek azotu/acetylen), w celu zmniejszenia wpływów przeszkadzających. Dla wapnia pomiar absorbancji wykonuje się przy 422,7 nm, a dla magnezu przy 285,2 nm.

Odchylenia standardowe otrzymane w jednym laboratorium, w wyniku analizy wody destylowanej z dodatkiem wapnia o stężeniach 9,0 mg/L i 36 mg/L wyniosły odpowiednio 0,3 mg/L i 0,6 mg/L Na obydwu poziomach stężeń odzysk wyniósł 99% (PN-EN ISO 7980, 2002).

W badaniach międzylaboratoryjnych, w których uczestniczyło ponad 30 laboratoriów precyzja w warunkach odtwarzalności (analizowano cztery wody o zawartości wapnia 100–300 mg/L oraz magnezu 7–85 mg/L) wahała się od 3,5% do 4,6% dla wapnia i od 2,9% do 6,9% dla magnezu.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód.

Jest ona zalecana do stosowania jeśli nie można usunąć wpływu czynników przeszkadzających oznaczeniom miareczkowym (PN-ISO 6059, 1999).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metodą zalecaną wg (RMŚ, 2011a) i polecaną przez autorów katalogu jest metoda miareczkowa (D1).

E.2 Metoda obliczeniowa (D2) może być zastosowana jako równoważna jeśli oznaczenia indywidualnych składników (Ca, Mg oraz ewentualnie Sr i Ba) są wykonane zgodnie z zaleceniami dla potrzeb monitoringu (por. rozdz. 14.12 i 14.16).

E.3 Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (D2) jest zalecana do stosowania jeśli nie można usunąć wpływu czynników przeszkadzających oznaczeniom miareczkowym opisanym w normie (PN-ISO 6059, 1999).

F Literatura

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Kleczkowski A.S., 1967: *Seasonal and secular variations in chemical composition of the groundwaters within the Cracow city limits*. Bull. Acad. Polon. Sc. Ser. geol., geogr., v.15, No 3, pp 149-159.

Kleczkowski A.S. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) wymagających szczególnej ochrony*. CPBP 04.10. Ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczego. Wyd. Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Pazdro Z., Kozerski B., 1990: *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa, 624 s.

Pocock S.J., Shaper A.G., Packham R.F., 1981: *Studies of water quality and cardiovascular disease in the United Kingdom*. [In:] Lelyveld, Zoetman, 1981 Sud Environ. Sci., vol.12 p.25-34. Elsevier. Amsterdam.

Postawa A., Witczak S. [red.], 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce*. Kraków, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, 363 s. ISBN 978-83-88927-22-5.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Toczyłowska B., 1994: *Wpływ procesów korozyjnych w instalacjach wodnych na jakość wody do picia*. [W:] Sozański M.M. [Ed.] - Mat. Konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi", Poznań 1994 r., s. 45-54. PZITS Poznań.

Twardowska I., Szczepańska J., Witczak S., 1988: *Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie*. PAN, Inst. Podstaw Inż. Środ. Prace i Studia 35. Wyd. Ossolineum Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Łódź, 251 s.

van Lelyveld H., Zoeteman B.C.J. [Ed.], 1981: *Water Supply and Health*. Proc. of Intern. Symp., Noordwijkerhout 27-29 August 1980, Studies in Environm. Science. v. 12, 397p. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-ISO 6059:1999: *Jakość wody – Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu – Metoda miareczkowa z EDTA*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7980:2002: *Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-C-04554-01:1971: *Woda i ścieki – Badania twardości – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-ISO 6059:1999).

14.3 Twardość węglanowa

Parametr	Twardość węglanowa	
Jednostki	mg $CaCO_3$/L (mval/L)	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	50–300 mg $CaCO_3$/L	
Anomalie	—	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	wskaźnik obliczany na podstawie innych
	transport	—
Metody analityczne	inne	++
PQL	20 mg $CaCO_3$/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

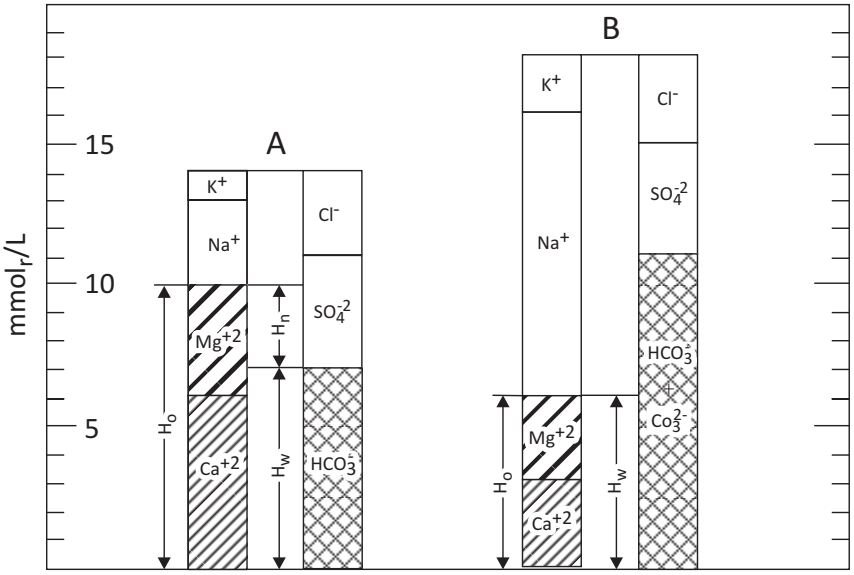
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Twardość węglanowa wywołana jest obecnością w roztworze dwuwęglanów metali ziem alkalicznych, praktycznie wapnia i magnezu, gdyż pozostałe metale ziem alkalicznych (stront, bar) występują w wielokrotnie mniejszych stężeniach. Rozróżnia się 3 rodzaje twardości (Hermanowicz, 1984; Macioszczyk, 1987): ogólną, węglanową i niewęglanową.

Twardość ogólna jest sumą wapnia i magnezu w wodzie (por. rozdz. 14.2). Suma jonów wapnia i magnezu odpowiadająca równoważnej ilości anionów HCO_3^- i CO_3^{2-} określana jest jako twardość węglanowa. Jeśli twardość ogólna jest większa od zawartości HCO_3^- i CO_3^{2-} (rys. 14.3.1A), to ten nadmiar nazywany jest twardością niewęglanową.

Jednostki twardości węglanowej są identyczne jak twardości ogólnej (tab. 14.2.1). W wodach naturalnych o niewielkiej mineralizacji, poniżej 500 mg/L, twardość wody jest w przewadze twardością węglanową. W wodach o mineralizacji wyższej od 1000 mg/L zazwyczaj przeważa twardość niewęglanowa. Wyjątkiem są wody typu

HCO_3-Na, występujące w środkowej strefie hydrogeochemicznej, gdzie zazwyczaj cała twardość jest węglanowa (rys. 14.3.1B).



Rysunek 14.3.1. Rodzaje twardości wody w typowych wodach naturalnych.

Objaśnienia: H_o – twardość ogólna, H_w – twardość węglanowa, H_n – twardość niewęglanowa; Woda A: $H_o = H_w + H_n$; Woda B: $H_o = H_w$, $H_n = 0$.

Typowe stężenia w wodach można zatem odnosić do twardości ogólnej (por. rys. 14.3.1), z którą twardość węglanowa jest porównywalna lub mniejsza.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Twardość węglanowa jest częścią twardości ogólnej i naturalnie wysokie zawartości osiąga w wodach twardych o wysokim stężeniu dwutlenku węgla w wodzie (np. wody mineralne typu szczaw).

Zanieczyszczenia antropogeniczne, a szczególnie wprowadzanie do wód substancji organicznych łatwo ulegających biodegradacji z wydzieleniem CO_2 sprzyja podwyższeniu twardości węglanowej.

C Toksyczność

Twardość węglanowa jest parametrem ogólnym łączącym się z występowaniem w wodzie składników nietoksycznych. Stosuje się go, gdyż wiąże się z nim niekorzystna cecha polegająca na wytrącaniu się „kamienia kotłowego" pod wpływem ogrzewania wody. Kamień kotłowy tworzą głównie węglany wapnia i magnezu wydzielające się dzięki rozkładowi kwaśnych węglanów. Dla wapnia reakcja przebiega:

$$Ca^{2+} + 2\,HCO_3^- = CaCO_3\ osad + H_2O + CO_2\cdot$$

Przepisy sanitarne dotyczące wód pitnych w Polsce, UE, WHO i USA nie normują twardości węglanowej.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Twardość węglanową oblicza się na podstawie twardości ogólnej oraz zawartości HCO_3^- i CO_3^{2-}.

Twardość wyraża się w mg $CaCO_3$/L. Do przeliczeń używa się mmol$_r$/L (milimol równoważnika/L). Jest to jednostka porównywalna używana do obliczania bilansu jono-

wego (PN-C-04638-01, 1988). Jednostka ta ilościowo odpowiada mval/L. Zależność między mg $CaCO_3$/L a mval/L podano w tabeli 14.2.1.

D.1 Metoda obliczeniowa (Globan (red.), 1987; Hermanowicz, 1984)

Twardość węglanową obliczamy zależnie od stosunku w mval/L ($mmol_r$/L): $r(HCO_3^- + CO_3^{2-})$ do $r(Ca^{2+} + Mg^{2+})$. W typowych wodach $r(HCO_3^- + CO_3^{2-})$ odpowiada zasadowości ogólnej wody (por. rozdz. 13.13), a $r(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ – twardości ogólnej wody.

Rozróżniamy dwa przypadki (por. rys. 14.3.1):

a) $r(Ca^{2+} + Mg^{2+}) > r(HCO_3^- + CO_3^{2-})$.
Twardość węglanowa H_w odpowiada wtedy ilości wapnia i magnezu związanej z dwuwęglanami i węglanami:

$$H_w = r(HCO_3^- + CO_3^{2-}) \quad [mmol_r/L][mval/L],$$

czyli

$$H_w = r(HCO_3^- + CO_3^{2-}) \cdot 50 \quad [mg\ CaCO_3/L].$$

Pozostała część wapnia i magnezu tworzy twardość niewęglanową (rys. 14.3.1a):

$$H_n = H_o + H_w$$

b) $r(Ca^{2+} + Mg^{2+}) < r(HCO_3^- + CO_3^{2-})$.
Cała ilość wapnia i magnezu jest wtedy związana z dwuwęglanami i węglanami (rys. 14.3.1B). Twardość węglanową obliczamy jako równą twardości ogólnej:

$$H_w = H_o \quad [mg\ CaCO_3/L].$$

Twardość niewęglanowa:

$$H_n = 0$$

Uwaga: ponieważ z reguły zawartość HCO_3^- i CO_3^{2-} oblicza się wg zasadowości wody (por. rozdz. 13.13), należy się liczyć z błędem w określeniu twardości węglanowej jeśli zasadowość wynika z obecności innych słabych kwasów niż HCO_3^- i CO_3^{2-}. Błąd będzie proporcjonalny do stężenia innych słabych kwasów.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metodą zalecaną jest metoda obliczeniowa wg D1.

F Literatura

Globan B. (red.), 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod*. Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomości. Moskwa

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

PN-C-04638-01:1988: *Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa.

Parametry nieorganiczne. Aniony

14.4 Azotany

Parametr	**Azotany jako NO_3^-**	(CAS: 84145-82-4)
Jednostki	mg NO_3/L (mg NNO_3/L)	
Typowe formy występowania w wodzie	NO_3^-	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–5 mg NO_3/L	
Anomalie	50–n·100 mg NO_3/L	
Wartość progowa (TV), PL	50 mg NO_3/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	50 mg NO_3/L (EQS)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	10 mg NO_3/L
	II	25 mg NO_3/L
	III	50 mg NO_3/L
	IV	100 mg NO_3/L
	V	> 100 mg NO_3/L
MPL	EU	50 mg NO_3/L
	PL	50 mg NO_3/L
	WHO	50 mg NO_3/L
	USA	44 mg NO_3/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	+4°C, 24 h (7 dni)
Metody analityczne	VIS	++
	COL	++
	CFA/FIA	+
	IC	++
	inne	+
PQL	0,4 mg NO_3/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	62,005	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	C, $t_{1/2} \approx 20$ lat (red.)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

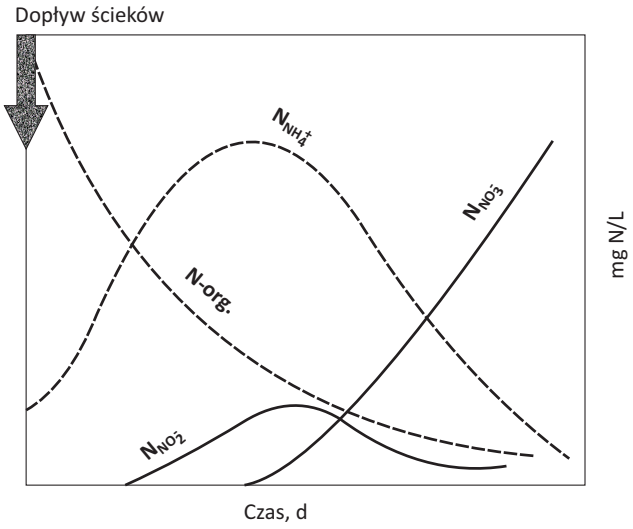
Anion azotanowy NO_3^- jest jedną z podstawowych form migracji azotu w wodach podziemnych. Azot jest elementem biogennym ulegającym licznym przemianom związanym z procesami tworzenia się i rozkładu substancji organicznych. Na całkowitą zawartość związków azotu w wodach składają się zazwyczaj organiczne związki azotu (por. 15.2) naturalne i syntetyczne oraz formy mineralne:

- jon amonowy NH_4^+,
- azotyny NO_2^-,
- azotany NO_3^-,
- jak również azot gazowy N_2.

W zanieczyszczonych wodach mogą występować cyjanki proste (CN^-) i kompleksowe (por. 14.27).

Proporcje między głównymi formami azotu stwierdzone w monitoringu wód podziemnych na obszarze Polski pokazano na rys. 14.12.1. Występowanie różnych form azotu w wodach podziemnych zależy w istotny sposób od warunków utleniająco-redukcyjnych oraz aktywności mikroorganizmów pośredniczących w reakcjach utleniania-redukcji.

W glebie, strefie aeracji i w płytkich odkrytych warstwach wodonośnych mamy najczęściej do czynienia ze środowiskiem utleniającym. Przebiegają wtedy procesy biochemicznego utleniania i rozkładu (mineralizacji) substancji organicznej. W wyniku rozkładu azotu organicznego w wodach pojawia się jon NH_4^+, który bakterie nitryfikacyjne utleniają dalej do azotynów i azotanów. Są to procesy podobne do zachodzących w wodach powierzchniowych (rys. 14.4.1).



Rysunek 14.4.1. Przemiany związków azotowych w wodzie w strefie dopływu ścieków zawierających substancje organiczne (Dojlido, 1995). Czas (d) w strumieniu wód oznacza jednocześnie odległość od ogniska zanieczyszczeń.

W głębszych warstwach wodonośnych, gdzie panują warunki bardziej redukcyjne, utlenione formy azotu NO_3^- i NO_2^- praktycznie nie występują. W strefach tych, wskutek braku tlenu rozpuszczonego w wodzie najważniejszym procesem mikrobiologicznym jest denitryfikacja. W trakcie procesu utleniania substancji organicznej następuje jednoczesny proces redukcji NO_3^- do azotu gazowego N_2 i zaniku azotanów w wodzie. Możliwa jest także chemiczna denitryfikacja połączona z utlenianiem żelaza Fe_2^+ do $Fe(OH)_3$ (Koelle i in., 1983). W warunkach silnie redukcyjnych możliwy jest proces redukcji NO_3^- do NH_4^+ (Lowrance, Pionke, 1989). Możliwa jest także chemiczna denitryfikacja połączona z utlenianiem żelaza Fe^{2+} do $Fe(OH)_3$ (Keeney, 1989).

Przebieg denitryfikacji w warstwie wodonośnej może być ograniczony ze względu na warunki utleniająco-redukcyjne, zbyt małą zawartość substancji organicznych i aktywność mikroorganizmów. Cześć hydrogeologów podważa możliwość samoczynnego oczyszczania się głębszych warstw wodonośnych z azotanów przez denitryfikację (Howard, 1985). Obecność substancji organicznych może również w płytkich wodach tworzyć lokalnie warunki redukcyjne sprzyjające denitryfikacji. Denitryfikacja w płytkich warstwach wodonośnych przy dostatecznej ilości substancji organicznych jest zjawiskiem udowodnionym i wykorzystywanym praktycznie do usuwania azotanów w trakcie uzdatniania wody w warstwie wodonośnej (Smith, Duff, 1988). Dodanie substancji organicznych w postaci alkoholu etylowego generuje efektywny proces denitryfikacji w naziemnych stacjach uzdatniania wód o wysokiej zawartości azotanów.

Proces realizują bakterie zawarte w wodzie podziemnej, które rozwijają się intensywnie po dodaniu alkoholu etylowego (Żurek i in., 2010, 2013).

Azotany NO_3^- są powszechnie spotykaną formą migracji azotu w płytkich wodach gruntowych, gdzie ich stężenie waha się z reguły od ułamków mg NO_3/L do kilkudziesięciu mg NO_3/L. Azotany mogą pochodzić z opadów atmosferycznych, rozkładu i mineralizacji naturalnych substancji organicznych oraz substancji wprowadzanych przez człowieka(np. nawozy mineralne i organiczne).

Stężenia azotanów w opadach atmosferycznych zależą od stopnia zanieczyszczenia powietrza. W południowej Polsce średnie miesięczne stężenie azotanów w opadzie całkowitym w latach 1987–1989 wynosiło dla 5 stacji od około 1,3 do 2,8 mg NO_3/L Turzański, 1991. W warunkach naturalnych nie przekracza zwykle 1–2 mg NO_3/L (Macioszczyk, 1987).

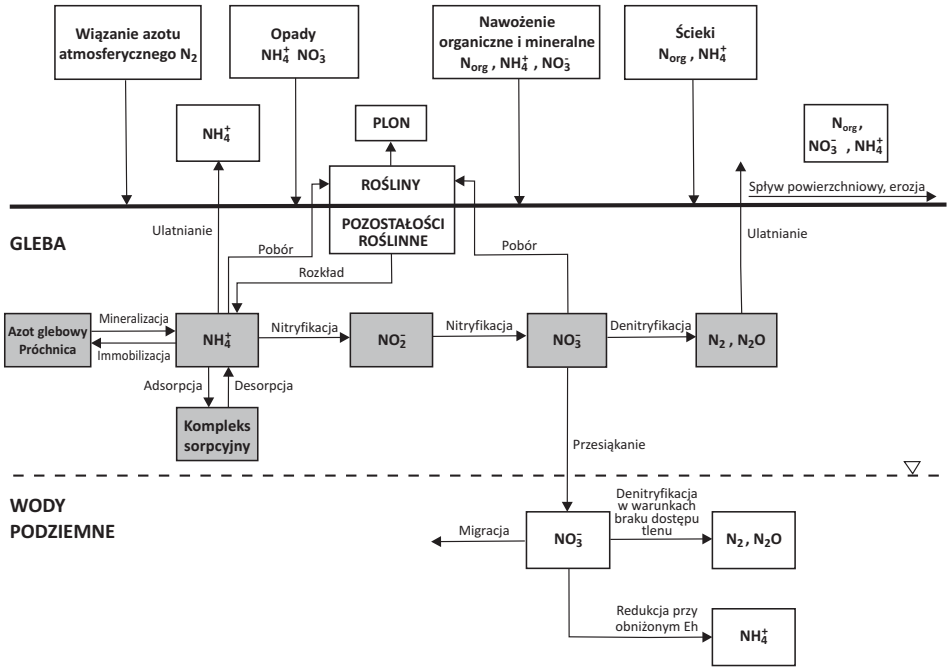
Zanieczyszczenia wód podziemnych związkami azotowymi mogą się łączyć z bardzo różnorodną działalnością człowieka (Kleczkowski (red.), 1984). Najważniejsze łączą się z rolnictwem i gospodarką komunalną. Część ma charakter obszarowy, wielkoprzestrzenny, jak np. stosowanie nawozów azotowych, odpadów z produkcji zwierzęcej (szczególnie gnojowica), odpadów z produkcji roślinnej (np. soki kiszonkowe), rolnicze wykorzystanie ścieków i kompostowanych odpadów komunalnych. Do obszarowych ognisk można coraz częściej zaliczyć obszar zabudowy wiejskiej i podmiejskiej ze względu na nieuporządkowaną gospodarkę ściekową, nienadążającą za rozbudową wodociągów. Do ognisk małopowierzchniowych i średniopowierzchniowych należą np. składowiska odpadów komunalnych i przemysłu rolno-spożywczego, niewłaściwie zabezpieczone magazyny nawozów itp. Najważniejsze ze względu na obszar oddziaływania jest wymywanie związków azotu głównie azotanów z obszarów upraw rolnych (Żurek, Wątor, 2010).

O ilości związków azotowych wymywanych ze strefy glebowej do wód podziemnych decyduje zazwyczaj cały zespół czynników związanych z obiegiem azotu w glebie (rys. 14.4.2). Emisję azotanów do wód podziemnych można ocenić stosując badania empiryczne lub programy komputerowe typu programu CREAMS (Sapek, 1991) oraz (SWAT, 2012). Z przeglądu badań empirycznych (Benes i in., 1989) oraz innych) wynika, że chcąc ocenić przybliżone stężenie azotu w płytkich wodach można w wielu przypadkach posługiwać się regułą, iż stężenie azotu azotanowego w wodzie w mg NNO_3/L jest cyfrowo równe 1/10 użycia nawozów azotowych wyrażonego w kg N/ha. Wg danych GUS, w ostatnim dziesięcioleciu zużycie nawozów azotowych w Polsce wynosiło 35–100 kg N/ha.

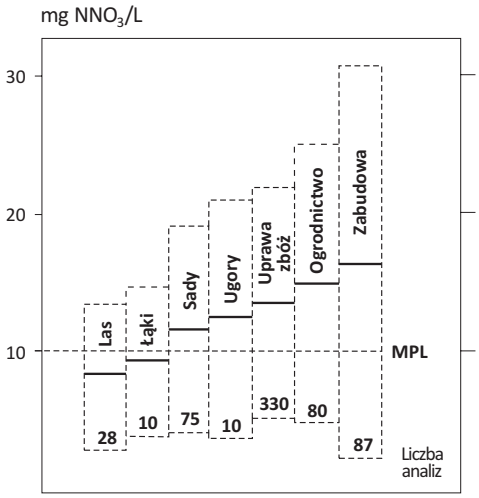
Orientacyjne stężenia azotanów w wodach wynikające z różnego zagospodarowania powierzchni terenu (rys. 14.4.3) odzwierciedlają oddziaływanie ww. wielkoprzestrzennych ognisk zanieczyszczeń. Najniższe wartości rzędu 2–4 mg NNO_3/L (8,8–17,7 mg NO_3/L) odpowiadają warunkom zbliżonym do naturalnych. Podobną granicę dla wód niezanieczyszczonych antropogenicznie na podstawie badań 124 000 ujęć w USA podają (Madison, Brumett, 1985). W USA w latach 80. XX wieku wzrost stężenia NNO_3 w wodach gruntowych obszarów rolniczych zwiększał się w tempie 0,1–1 mg NNO_3/L rocznie. Przegląd bardziej aktualny można znaleźć w pracach (Burow i in., 2010) oraz (Gurdak, Qi, 2012).

Wody wybranych GZWP w Polsce (rys. 14.4.4) zawierają najczęściej poniżej 4 mg NNO_3/L (17,7 mg NO_3/L).

(Górski, 1989) podaje także podobne zawartości NNO_3 zróżnicowane zależnie od zagospodarowania terenu, pokazując jednocześnie przenikanie zanieczyszczeń antropogenicznych do wód wgłębnych pokrytych grubymi warstwami utworów izolujących (rys. 14.4.5). Warto przy tym zwrócić uwagę na duże opóźnienie – od kilku do kilku-



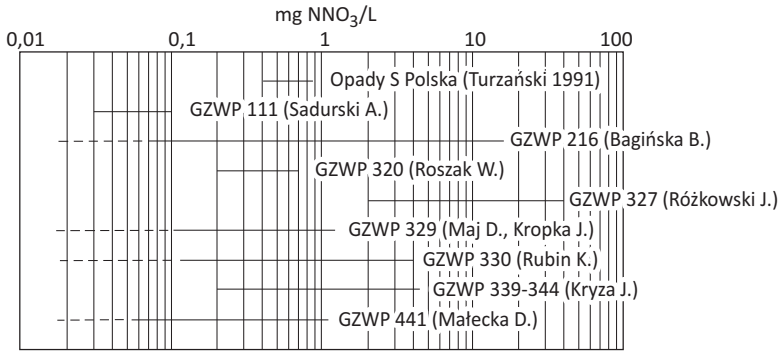
Rysunek 14.4.2. Obieg azotu w glebie, strefie aeracji i w wodach podziemnych wg (Freeze, Cherry, 1979) z uzupełnieniami.



Rysunek 14.4.3. Zawartość azotu azotanowego (NNO_3) w wodach podziemnych doliny Garonny zależnie od użytkowania powierzchni terenu (Juergens-Gschwind, 1989). Średnie zużycie nawozów azotowych 100 do 200 kg N/ha.

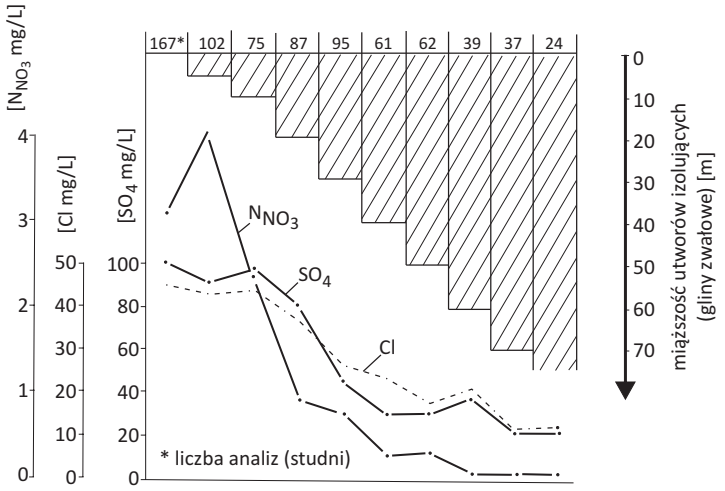
dziesięciu lat – z jakim mogą reagować na migrację zanieczyszczeń warstwy wodonośne pokryte utworami słaboprzepuszczalnymi (por. rozdz. 3.2).

Podobnie opóźniona będzie reakcja na zmniejszenie się ilości azotanów emitowanych do wód podziemnych pod wpływem programów działań związanych z realizacją Unijnej dyrektywy azotanowej (Dyrektywa Azotanowa, 1991; Żurek i in., 2004; Witczak i in., 2005). Przybliżoną ocenę w tym zakresie dla Polski daje „Mapa wrażliwości wód podziemnych na zanieczyszczenie" (Duda i in., 2011). W wodach podziemnych mamy zatem wody o zróżnicowanym wieku liczonym od momentu infiltracji. W takiej sytuacji prawidłowym podejściem do powiązania stężeń azotanów ze zróżnicowaną



Rysunek 14.4.4. Tło hydrogeochemiczne azotu azotanowego NNO_3 dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska; GZWP 216 – Q-piaski sandrowe; GZWP 320 – Q-pradolina Odry; GZWP 327 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika; GZWP 329 – Trias – niecka bytomska; GZWP 330 – Trias gliwicki; GZWP 339, 344 – krystalinik masywu Sudetów; GZWP 441 – Tatry serie wierchowe i reglowe.



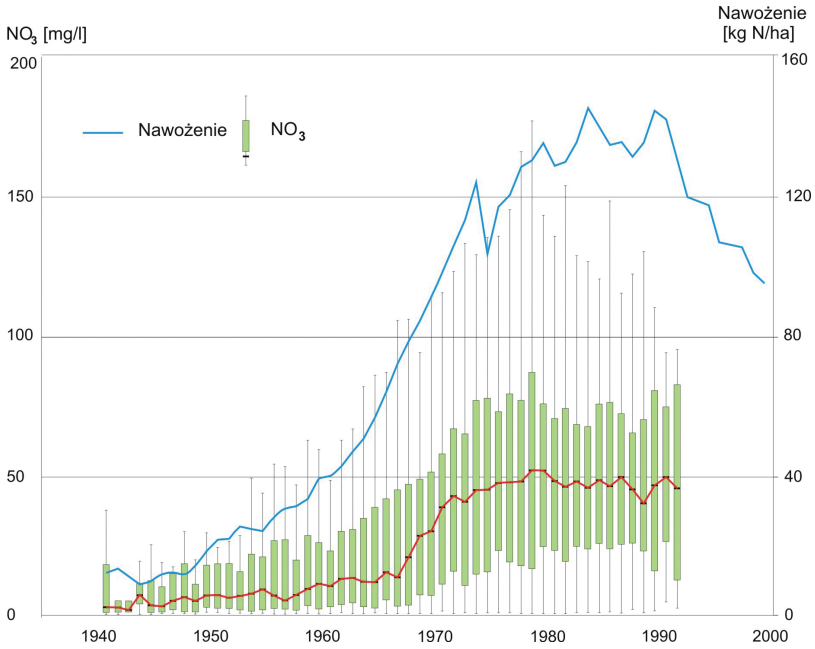
Rysunek 14.4.5. Zmiany zawartości (średnia arytmetyczna) wybranych wskaźników hydrochemicznych w zależności od warunków izolacji warstwy wodonośnej (środkowa Wielkopolska: czwartorzęd). Według (Górski, 1989).

w czasie antropopresją jest zastosowanie korelacji uwzględniającej opóźnienie, jakie wynika z wieku wód podziemnych. Dla przykładu, właściwą relację między poziomem użycia nawozów azotowych w Danii, a zawartościami azotanów (NO_3) w wodach podziemnych, uzyskano dopiero po określeniu wieku wód podziemnych metodą CFC i przesunięciu skali czasowej tak, aby poziom nawożenia odpowiadał okresowi, kiedy badana woda wnikała do wód podziemnych (rys. 14.4.6).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Zawartość azotanów obserwowana w wodach podziemnych praktycznie nie jest limitowana ich rozpuszczalnością w wodzie. Wysoka rozpuszczalność, anionowa forma ulegająca tylko w niewielkim stopniu sorpcji (opóźnienie migracji R poniżej 2) powoduje że azotany łatwo migrują w wodach podziemnych. Najwyższe stężenia są obserwowane:

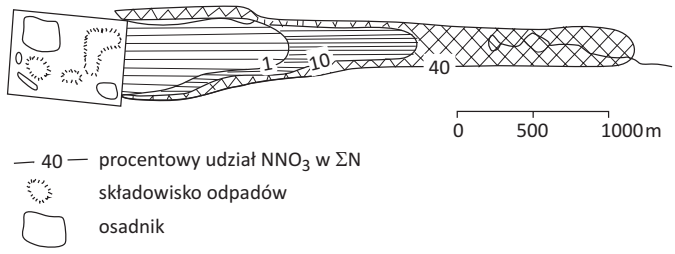
- w płytkich wodach gruntowych obszarów rolniczych wody najpłytsze odprowadzane drenami mogą zawierać stężenia azotanów do kilkuset mg NO_3/L;



Rysunek 14.4.6. Porównanie rocznej intensywności nawożenia [kg N/ha] z zawartością azotanów (NO_3) w wodach podziemnych w oparciu o wyniki duńskiego monitoringu wód (Stockmarr, 2001) za (Duda i in., 2011). Zestawienie uwzględnia opóźnienie, jakie wynika z wieku wód podziemnych. Datowanie wód metodą CFC pozwoliło odnieść zawartość azotanów w wodzie do nawożenia, które miało miejsce w czasie, kiedy dana porcja wody przenikała przez profil glebowy, infiltrując do wód podziemnych. Brak analiz wody z lat 1992–2000 wynika z braku wód o wieku krótszym niż 8 lat. Objaśnienia: czerwona linia łączy zawartości NO_3 odpowiadające medianie (50%), zielone słupki obejmują zakres percentyli 25%–75%.

- w studniach kopanych w zabudowie wiejskiej o nieuregulowanej gospodarce ściekowej – mogą one zawierać azotany od kilkudziesięciu do kilkuset mg NO_3/L;
- w strefie spływu zanieczyszczeń ze składowisk odpadów komunalnych i odpadów przemysłu rolno-spożywczego – kilkadziesiąt do ponad tysiąca mg NO_3/L.

W ostatnim przypadku wysokie stężenia NO_3^- mogą wystąpić dopiero w pewnej odległości od składowiska (rys. 14.4.7). W odciekach bezpośrednio pod składowiskiem dominują (zgodnie z zasadami opisanymi w punkcie A) azot organiczny i amonowy.



Rysunek 14.4.7. Mapa prezentująca procentowy wzrost zawartości NNO_3 w stosunku do sumy związków azotowych w wodach podziemnych w rejonie składowisk odpadów komunalnych (Domenico, Schwartz, 1998). Niskie wartości blisko składowisk wynikają z obecności NNH_4 i N_{org} jako dominujących składników.

Migrację NO_3^- ograniczają procesy denitryfikacji, dające się opisać kinetyką reakcji pierwszego rzędu. W warunkach naturalnych azotany są wolno degradowane. Czas

połowicznej eliminacji w strefie saturacji można wg dostępnych publikacji ocenić na $t_{1/2} \cong 20$ lat (Kozlowsky (red.), 1988).

C Toksyczność

Należy brać pod uwagę toksyczność samych azotanów, ale także fakt, że bardzo często są one wskaźnikiem antropogenicznego zanieczyszczenia wód i może im towarzyszyć wiele innych niebezpiecznych substancji.

Nadmierna ilość związków azotowych w wodach przeznaczonych do spożycia może stwarzać zagrożenie dla zdrowia, przyczyniając się do zachorowań na methemoglobinemię i raka żołądka (Follet (red.), 1989; WHO, 2011). Nadmiar azotanów w wodzie pitnej może wywołać u niemowląt sinicę (methemoglobinemia). Azotany są szkodliwe dla niemowląt, gdyż ich układ pokarmowy zawiera bakterie zdolne redukować NO_3^- do trujących azotynów NO_2^-. Azotyny przechodzą do krwi, tworząc z hemoglobiną methemoglobinę niezdolną do przenoszenia tlenu. Wywołuje to niedotlenienie i nawet śmierć. W wieku powyżej 3–6 miesięcy stężenie kwasów w układzie pokarmowym zwiększa się, co ogranicza działalność bakterii redukujących NO_3^-. Dopuszczalna zawartość azotanów w wodach przeznaczonych do spożycia (Polska, EU, WHO – 50 mg NO_3/L) ustanowiona jest właśnie ze względu na zagrożenie małych dzieci (WHO, 2011). Niemowlęta przyjmują dużą ilość płynów w stosunku do swej wagi, co podwyższa zagrożenie ze strony azotanów. Zagrożenie dla osób dorosłych powstaje przy stężeniu NO_3 rzędu 400–900 mg/L. Podobne stężenie jest groźne dla zwierząt gospodarskich.

Związek między obecnością azotanów (w ilościach rzędu dziesiątek mg NO_3), a zachorowaniami na raka żołądka chociaż stwierdzany Follet (red.) (1989) nie jest tak wyraźny jak methemoglobinemia. Publikowane są również ujemne korelacje w tym zakresie (Fraser, Chilvers, 1981). Same azotany i azotyny nie są czynnikiem kancerogennym. Mogą nim być nitrozoaminy powstające z reakcji amin z azotynami przy niskim pH. Reakcja taka może zachodzić w przewodzie pokarmowym człowieka przez redukcję azotanów, ale związek przyczynowo-skutkowy z obecnością azotanów w wodzie jest dość odległy, a nitrozoaminy mogą pochodzić także z innych źródeł (np. z soli azotanowych używanych do konserwacji mięsa).

Dopuszczalne stężenia azotanów w wodach przeznaczonych do spożycia ustanowione zostały dla ochrony niemowląt poniżej szóstego miesiąca życia (WHO, 2011):

- POLSKA: 50 mg NO_3/L;
- EU: 50 mg NO_3/L;
- WHO: 50 mg NO_3/L;
- USA: 10 mg NNO_3/L (44 mg NO_3/L).

Podobną normę jakości środowiska (50 mg NO_3/L) ustanowiono w Unii Europejskiej dla zawartości azotanów w środowisku wód powierzchniowych i podziemnych przez wprowadzenie tzw. Dyrektywy azotanowej (Dyrektywa Azotanowa, 1991) oraz dyrektywy dot. ochrony wód podziemnych (DWP, 2006).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Azotany w wodach podziemnych oznaczane są najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012). Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na oznaczanie tego wskaźnika w warunkach terenowych, w różnych zakresach oznaczeń, np. (Hach, 2012):

- testy kuwetowe (zakres oznaczeń 0,23–35 mg/L azotu azotanowego);

W zależności od zakresu mierzonych stężeń, do oznaczania azotu azotanowego (azotanów) w wodach stosowane są różne metody analityczne: spektrofotometryczne,

CFA/FIA, IC. Ogólne opisy tych metod zostały podane w rozdziale 4.2. Metody referencyjne (D1, D2, D3), które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania antymonu (Standard methods, 2012; WHO, 2011).

D.1 Metoda spektrofotometryczna (brak odniesienia do normy)

W trakcie opracowania jest norma: (ISO/DIS 15923-1, 2013). Water quality – Determination of selected parameters by discrete analysis systems – Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection (www.iso.org). Norma ta zawierać będzie opis spektrofotometrycznych metod oznaczania azotanów w wodach.

Do tej pory azotany w wodach oznaczano często metodami spektrofotometrycznymi (poniżej przedstawiono krótki opis stosowanych dotychczas metod). Ponieważ nie ma aktualnie obowiązującej w tym zakresie normy, laboratoria wykorzystują procedury badawcze oparte na wycofanych normach, lub korzystają z tych norm.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń azotu azotanowego lub azotanów metodami spektrofotometrycznymi:

- 0,1–150 mg $N{-}NO_3$/L (AB 176);
- 0,5–150 mg NO_3/L (AB 283).

Zakres ten częściowo obejmuje naturalne stężenia azotu azotanowego w wodach podziemnych.

D.1a Metoda spektrofotometryczna z salicylanem sodowym (PN-C-04576-08, 1982; Fresenius i in. (red.), 1988; Globan (red.), 1987)

Metod spektrofotometryczna z salicylanem sodowym, w latach 90. ubiegłego wieku najczęściej stosowana, pozwala oznaczyć azotany powyżej 0,1 mg NNO_3/L. Metoda oparta jest na reakcji azotanów z salicylanem sodowym w środowisku stężonego kwasu siarkowego. W reakcji tej powstaje kwas nitrosalicylowy, który po zalkalizowaniu przechodzi w formę zjonizowaną o intensywnie żółtym zabarwieniu. Zawartość określa się fotometrycznie na spektrofotometrze przy długości fali 410 nm.

Interferencje mogą powodować: mętność >30 mg/L, barwa >30 mg Pt/L, chlorki >250 mg/L.

Usunięcie interferencji następuje odpowiednio przez filtrowanie, koagulację zawiesiną wodorotlenku glinowego oraz strącenie siarczanem srebrowym. Metoda nie może być stosowana jeżeli utlenialność pozostanie większa od 30 mg O_2/L mimo zastosowania procedury usuwania interferencji. Nie można jej także stosować, gdy zawartość azotynów dziesięciokrotnie przewyższa zawartość azotanów (w praktyce przypadek bardzo rzadki).

Wg (PN-C-04576-08, 1982) metoda charakteryzuje się precyzją w warunkach powtarzalności na poziomie około ±20%. Odtwarzalność oszacowana w oparciu o wyniki porównania międzylaboratoryjnego 55 laboratoriów (Baterowicz i in., 1987) dla próbki o stężeniu 12,61 mg NNO_3/L kształtuje się na poziomie 27%.

D.1b Metoda spektrofotometryczna po redukcji w kolumnie kadmowej (PN-C-04576-07, 1987; Cook, Miles, 1980; Globan (red.), 1987; Fishman, Friedman (red.), 1989)

Metoda spektrofotometryczna po redukcji w kolumnie kadmowej pozwala oznaczyć azotany w granicach 0,05–1,00 mg NNO_3/L. Wyższe stężenia mogą być oznaczone po rozcieńczeniu próbki przed redukcją. Metoda polega na oznaczeniu sumy stężeń

azotu azotanowego i azotynowego. Azot azotanowy redukuje się ilościowo do azotu azotynowego po przejściu przez kolumnę wypełnioną zaamalgamowanym kadmem. Azot azotynowy powstający po redukcji wchodzi w reakcję dwuazowania z sulfanilamidem i sprzęgania z N-(1-naftyloetylenodwuaminą). Powstaje związek dwuazowy o zabarwieniu czerwonofioletowym. Absorbancję mierzy się na spektrofotometrze przy długości fali 543 nm. Azot azotynowy obecny w próbce pierwotnej oznacza się przed redukcją azotanów (por. rozdz. 14.5 – metoda D1) i odejmuje od uzyskanych wyników.

Interferencje może powodować mętność >20 mg/L lub barwa >30 mg/L. Usuwa się je odpowiednio przez sączenie i koagulację zawiesiną wodorotlenku glinowego. Odczyn pH należy skorygować do pH 6–8. Obecność olejów oraz wysokich stężeń żelaza i miedzi (>35 mg/L) powoduje szybszą dezaktywację kolumny kadmowej.

Wg (PN-C-04576-07, 1987) precyzja w warunkach powtarzalności wynosi około ±10%, odtwarzalność zmienia się w zakresie od 4–16% (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Na metodzie z redukcją kadmu oparta jest część metod terenowych o różnej precyzji i zakresie, np. testy saszetkowe (typ PP) firmy Hach: dla zakresów 0,01-0,5 mg NNO_3/L (test 2429800), 0,1-10 mg NNO_3/L (test 2106169); 0,3-30 mg NNO_3/L (test 2106169); lub testy próżniowe typu ACCUVAC firmy Hach dla zakresów: 0,1-10 mg NNO_3/L (test 2511025); 0,3-30 mg NNO_3/L (test 2511025) (Hach, 2012).

D.1c Metoda spektrofotometryczna z p-fluorofenolem (PN-C-04576-09, 1982; Fresenius i in. (red.), 1988)

Metoda spektrofotometryczna z p-fluorofenolem stosowana jest do oznaczania azotu azotanowego (NNO_3) przy stężeniach powyżej 0,5 mg/L. Bywa zalecana do stosowania w przypadku, gdy obecność czynników przeszkadzających uniemożliwia zastosowanie metody z salicylanem sodowym. Metoda oparta jest na reakcji azotanów z p-fluorofenolem w środowisku stężonego kwasu siarkowego. Powstający 2-nitro-4-fluorofenol oddziela się za pomocą destylacji z parą wodną do roztworu alkalicznego, w którym tworzy się żółty nitrofenolan. Zawartość NNO_3 określa się na spektrofotometrze przy długości fali 430 nm. W czystych wodach pitnych można stosować ww. metodę bez destylacji (Fresenius i in. (red.), 1988).

Precyzja metody w warunkach powtarzalności wg (PN-C-04576-09, 1982) wynosi około ±20%.

Metoda ta jest z dobrym skutkiem wykorzystywana w terenowych testach kuwetowych firmy Lange dostępnych dla różnych zakresów stężeń: 0,23-13,5 mg NNO_3/L (test LCK339); 5-35 mg NNO_3/L (test LCK340) i dogodnych do wykorzystania w warunkach terenowych (Hach, 2012).

D.2 Analiza przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną (PN-EN ISO 13395, 2001)

Kolejna z metod referencyjnych oznaczania azotanów to przepływowa/wstrzykowa analiza z detekcją spektrofotometryczną. Jest ona opisana w normie (PN-EN ISO 13395, 2001) „Jakość wody – Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną”.

Metody analizy przepływowej automatyzują procedury analizy chemicznej próbek ciekłych, są szczególnie przydatne przy analizie dużych serii próbek i dużej częstości wykonywania analiz (do 100 próbek na godzinę).

Norma (PN-EN ISO 13395, 2001) rozróżnia metodę przepływowej analizy wstrzykowej (FIA) i przepływowej analizy ciągłej (CFA). W obu metodach próbka jest automa-

tycznie dozowana do reaktora, gdzie składniki oznaczane w próbce reagują z odczynnikami w trakcie ich przepływu przez reaktor. Metody te pozwalają na oznaczanie sumy azotynów i azotanów w próbce nierozcieńczonej w zakresie od 0,2 mg/L do 20 mg/L.

Tabela 14.4.1. Precyzja oznaczeń sumy azotynów i azotanów w próbkach wody do picia wg (PN-EN ISO 13395, 2001).

Metoda oznaczania	Liczba laboratoriów	Średnie stężenie azotynów/azotanów (N) [mg/L]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
CFA	10	3,321	2,48	4,02
		3,945	1,92	4,18
FIA	15	3,295	1,19	4,52
		3,888	1,06	3,72

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 13395:2001). Zestawiono je w tabeli 14.4.1.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód do oznaczania azotu azotanowego.

Przykładowe laboratorium akredytowane (AB 176) deklaruje oznaczanie azotanów metodą analizy przepływowej w zakresie:

- 0,20–250 mg NNO_3/L;
- 0,90–1100 mg NO_3/L.

Zakres ten obejmuje naturalne stężenia azotanów w wodach podziemnych.

D.3 Chromatografia jonowa (IC) (PN-EN ISO 10304-1, 2009)

Opisana w normie (PN-EN ISO 10304-1, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów" metoda pozwala na równoczesne oznaczanie azotanów wraz z innymi anionami (por. rozdz. 14.11).

Podana w normie granica oznaczalności dla azotanów to 0,1 mg/L . Granica ta zależy od matrycy i wpływu czynników przeszkadzających. Zakres roboczy można rozszerzyć do niższych stężeń (np. do 0,01 mg/L), stosując odpowiednie przygotowanie próbki (np. warunki analiz śladowych, technikę wstępnego zatężania) i/lub stosując detektor UV.

Chromatografia jonowa jest techniką zazwyczaj mało kłopotliwą, chociaż pewne interferencje są możliwe. Stosowany jest przeważnie proces analityczny w pełni zautomatyzowany.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 10304-1, 2009) – dla próbki wody do picia o stężeniu azotanów 5,37 mg/L uzyskano powtarzalność 2,1%, a odtwarzalność 7,7%.

Jest to metod powszechnie stosowana przez laboratoria. Akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń azotanów:

- 1,0–200 mg NO_3/L (AB 176);
- 0,01–160 mg NO_3/L (AB 283);
- 0,1–500 mg NO_3/L (AB 918).

Zakresy te obejmują typowe stężenia azotanów w wodach podziemnych.

D.4 Metoda potencjometryczna ISE z użyciem elektrody jonoselektywnej (PN-C-04576-10, 1986; Globan (red.), 1987)

Nie jest to metoda referencyjna, może jednak być wykorzystywana do pomiarów terenowych.

Pozwala oznaczyć azotany w zakresie stężeń 0,7–100 mg NNO_3/L. Oznaczenie polega na pomiarze potencjału elektrody jonoselektywnej azotanowej względem elektrody odniesienia. Mierzy się potencjał w mV, który w warunkach określanych metodą jest proporcjonalny do logarytmu ze stężenia jonów azotanowych. Pomiar wykonuje się w stałej temperaturze według krzywej wzorcowej albo jonometrem pozwalającym na kalibrację bezpośrednio w jednostkach stężenia NO_3 w mg/L.

W oznaczeniu może przeszkadzać wiele substancji (Globan (red.), 1987). W wodach naturalnych istotne są: wodorowęglany, chlorki (> 100 mg/L) i azotyny w ilości przekraczającej stężenie azotanów.

Wodorowęglany eliminuje się przez dodatek buforu fosforanowego o pH 2,2, a chlorki strąca się siarczanem srebra. Należy także przestrzegać aby temperatura próbki i wzorców nie różniła się więcej niż o 1°C (potencjał elektrody jest funkcją temperatury).

Według normy (PN-C-04576-10, 1986) precyzja oznaczeń azotanów tą metodą w warunkach powtarzalności wynosi około ± 5%.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania azotanów w monitoringu środowiska wodnego to metody D1-D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia azotanów w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D3 (chromatografii jonowej) w przypadku, gdy w próbce oznaczane są również inne aniony, lub metody spektrofotometryczne (D1), gdy oznaczamy tylko azotany.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie azotanów, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Arnold J.G., Srinivasan R., Muttiah R.S., Williams J.R., 1998: *Large area hydrologic modeling and assessment – Part 1: Model development*. Journal of the American Water Resources Association 34: 73-89

Baterowicz i in., 1987: *Wyniki porównania międzylaboratoryjnego w zakresie analizy ścieków*. Polit. Krakowska, Zakład Chemii Analitycznej. Inst. Chemii i Technologii Nieorg. 104 s. Wyd. Pol. Krak., Kraków 1987.

Benes V., Pekny V., Skorepa J., Vrba J., 1989: *Impact of diffuse nitrate pollution sources on groundwater quality – some examples from Czechoslovakia*. Environmental Health Perspectives, vol. 83, pp 5-24.

Burow K.R., Nolan B.T., Rupert M.G., Dubrovsky N.M., 2010: *Nitrate in Groundwater of the United States, 1991-2003*. Environ. Sci. Technol., 44 (13), pp 4988–4997.

Cook J.M., Miles D.L., 1980: *Methods for the chemical analysis of groundwater*. Inst. of Geol. Science, Report 80/5, 55p., Ed. London Her Majesty's Stationary Office. London.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Domenico P.A., Schwartz F., 1998: *Physical and Chemical Hydrogeology* (2nd Edition). John Wiley & Sons. 543 s. ISBN 978-0-471-59762-9.

Duda R., Witczak S., Żurek A. (red.), 2011: *Mapa wrażliwości wód podziemnych Polski na zanieczyszczenie 1:500 000*. Kraków, WGGIOŚ AGH, 2 mapy + Metodyka i objaśnienia tekstowe 138 s. + CD-ROM.

DWP, 2006: *Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu*. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 372, Tom 49, 27 grudnia 2006.

Dyrektywa Azotanowa, 1991: *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 91/676/EWG z 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzące ze źródeł rolniczych*.

Fishman M.J., Friedman L.C. (red.), 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Follet R.F. (red.), 1989: *Nitrogen management and ground water protection*. Ser: Developments in Agricultural and Managed-Forest Ecology-21, 395 p. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.

Fraser P., Chilvers C., 1981: *Health aspects of nitrate in drinking water*. W: Studies in Evironm. Sci. 12 „Water Supply and Health" p. 103-116, Elsevier Amsterdam, Oxford, New York.

Freeze R.A., Cherry J.A., 1979: *Groundwater*. 604p., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs N.J.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (red.), 1988: *Water Analysis. A practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Globan B. (red.), 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod*. Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomości. Moskwa.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia z. 45, 117 s. Kraków.

Gurdak J.J., Qi S.L., 2012: *Vulnerability of Recently Recharged Groundwater in Principle Aquifers of the United States to Nitrate Contamination*. Environ. Sci. Technol., 46 (11), pp 6004–6012.

GUS, 2009: *Ochrona środowiska. Informacje i opracowania statystyczne*. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa.

Howard K.W.F., 1985: *Denitryfication in a major limestone aquifer*. J of Hydrol. v. 76, p. 265-280.

Juergens-Gschwind S., 1989: *Ground water nitrates in other developed countries (Europe). Relationships to land use patterns*. p. 75-138, w: Follett R.F.„Nitrogen management and groundwater protection". Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, Netherlands.

Keeney D.R., 1989: *Sources of nitrate to ground water. W: Nitrogen management and ground water protection*. (ed. Follett R.F.), Ser. Developments in agricultural and managed - forest ecology, No 21, Elsevier: 23 - 33

Kleczkowski A. (red.), 1984: *Ochrona wód podziemnych*, 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Koelle W., Werner P., Strebel O., Boettcher J., 1983: *Denitrifikation in einem reduzieren den Grundwasserleiter.* om Wasser 61: 125-147.

Kozlowsky E.A. (red.), 1988: *Geology and the Enviroument vol. I Water Management and the Geoenvironment*. 179 pp. Unesco Paris, France, UNEP Nairobi Kenya.

Lowrance R.R., Pionke H.B., 1989: *Transformations and movement of nitrate in aquifer systems*. W: Fowlett R.F. [Ed.] Nitrogen management and ground water protection. Devel in Agric and Manag. Forest Ecology v. 21, p. 373-392. Elsevier. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z. 56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Madison R.J., Brumett J.O., 1985: *Overview of the occurence of nitrate in ground water of the United States*. W: U.S.G.S. Water-Supply Paper 2275 p.93-105, Washington.

Smith R.L., Duff J.H., 1988: *Denitrification in a sand and gravel aquifer*. Appl. Environ. Microb. V. 54, p. 1071-1078.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Sapek A., 1991: *Wykorzystanie modelu CREAMS do prognozowania wymywania azotanów z gleb użytków zielonych*. W: Geologiczne aspekty ochrony środowiska. Kraków: Wydaw. AGH s. 144–148.

Stockmarr J., 2001: *Grudvandsovervagning 2001.* (Rezultaty monitoringu wód podziemnych za 2001 rok). GEUS (Duńsko–Grenlandzki Instytut Geologiczny). Kopenhaga.

SWAT 2012: *Soil and Water Assessment Tool*, http://swat.tamu.edu/

Vrba J., Romijn E., 1986: *Impact of Agricultural Activities on Ground Water*. Intern. Assoc. of Hydrogeologist, Intern. Contrib. to Hydrogeology, vol. 5, 332 p. Verl. Heinz Heisse Hannover.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Witczak i in., 2005 Witczak S., Duda R., Karlikowska J., Żurek A., 2005: *Możliwość wykorzystania mapy podatności do weryfikacji stref wrażliwych na zanieczyszczenia azotanami*. W: Współczesne problemy hydrogeologii : Toruń. t. 12 Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 715–721.

Żurek A., 2002: *Azotany w wodach podziemnych*. Biuletyn PIG, Nr 400, 115-141

Żurek A., Duda R., Witczak S., 2004: *Realizacja zaleceń dyrektywy „azotanowej" Polsce na tle innych krajów Unii Europejskiej*. W: Problemy wykorzystania wód podziemnych w gospodarce komunalnej : materiały na XV sympozjum naukowo-techniczne pt. Gospodarowanie wodami podziemnymi w Unii Europejskiej, : Częstochowa 104–113.

Żurek A., Wątor K., 2010: *Możliwości wykorzystania danych o składzie izotopowym azotanów dla potrzeb wskazań ochronnych w obszarach spływu wód do ujęć*. Gaz, Woda, Technika Sanitarna, t. 84 nr 10, 5-9.

Żurek A., Różański K., Mochalski P., Kuc T., 2010: *Assessment of denitrification rates in fissured-karstic aquifer near Opole (southwest Poland): combined use of gaseous and isotope tracers*. Biuletyn PIG nr 441, 209-216.

Żurek A., Witczak S., Kania J., Duliński M., Różański K., Wachniew P., Mizera J., 2013: *Problemy z jednoznaczną oceną stanu ilościowego i chemicznego w szczelinowo-krasowym zbiorniku wód podziemnych o znacznej miąższości*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, t. 87, Nr 3.

ISO/DIS 15923-1: *Water quality – Determination of selected parameters by discrete analysis systems – Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection*. www.iso.org.

PN-EN ISO 13395:2001: *Jakość wody – Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-1:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów* + PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012. PKN, Warszawa.

PN-C-04576-07:1987: *Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną po redukcji w kolumnie kadmowej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-08:1982: *Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-09:1982: *Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z p-fluorofenolem*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-10:1986: *Oznaczanie azotu azotanowego metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

14.5 Azotyny

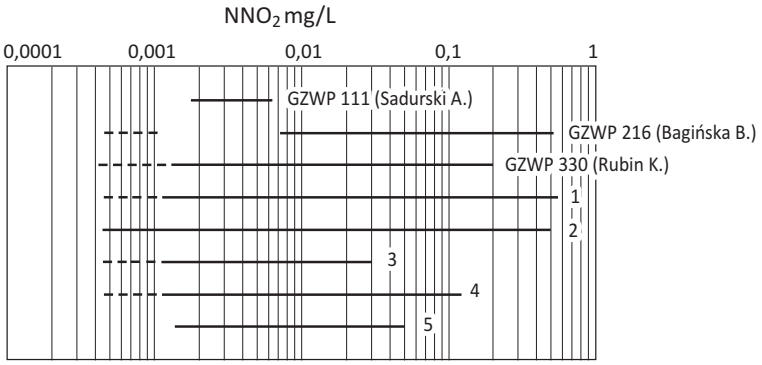
Parametr	**Azotyny jako NO_2^-**	(CAS: 14797-65-0)
Jednostki	mg NO_2/L (mg NNO_2/L)	
Typowe formy występowania w wodzie	NO_2^-	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,01 mg NO_2/L	
Anomalie	0,2–2 mg NO_2/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,5 mg NO_2/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,03 mg NO_2/L
	II	0,15 mg NO_2/L
	III	0,5 mg NO_2/L
	IV	1 mg NO_2/L
	V	> 1 mg NO_2/L
MPL	EU	0,5 mg NO_2/L
	PL	0,5 mg NO_2/L
	WHO	3 mg NO_2/L
	USA	1 mg $N{-}NO_2$/L
Pobór próbek	pojemniki	S, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	+4°C, jak najszybciej
Metody analityczne	VIS	++
	CFA/FIA	+
	IC	++
PQL	0,05 mg NO_2/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	46,006	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	f(Eh), $t_{1/2} \approx ?$

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Anion azotynowy występuje w naturalnych wodach podziemnych zazwyczaj w niewielkich ilościach rzędu 1–100 μg/L. W płytkich wodach gruntowych zawartość powyżej 10 μg/L, świadczy o zanieczyszczeniu wód (np. gnojowicą, naturalnymi i sztucznymi nawozami, ściekami bytowymi itp.). Azotyny stanowią przejściową formę w przemianach jakim podlegają związki azotowe (por. rozdz. 14.4, pkt A) w środowisku wodnym. Źródłem azotynów jest najczęściej rozkład organicznych związków azotowych naturalnych lub stanowiących zanieczyszczenie antropogeniczne. Azotyny są związkiem nietrwałym, powstającym zależnie od warunków utleniająco-redukcyjnych w wyniku utlenienia jonu amonowego (NH_4^+) lub z redukcji jonu azotanowego (NO_3^-). Obecność znacznej ilości azotynów w wodach wskazuje np. że procesy biochemicznego utleniania organicznych związków azotowych nie zostały jeszcze zakończone (Hermanowicz, 1984). W wodach natlenionych trwałą formą azotu są azotany, a zawartość azotynów wg obliczeń równowagowych nie powinna wg (Stumm, Mor-

gan, 1996) przekraczać 1,4 μg NNO_2/L (4,6 μg NNO_2/L). Przejściowy nietrwały charakter azotynów sprawia, że są one istotnym wskaźnikiem świeżego zanieczyszczenia wód substancjami organicznymi.

Stężenia azotynów w wodach wgłębnych, nienarażonych na zanieczyszczenia antropogeniczne jest niewielkie, poniżej 10 μg/L (por. GZWP 111 na rys. 14.5.1). W płytkich wodach czwartorzędowych narażonych na zanieczyszczenia związane z rolnictwem i gospodarką komunalną stężenia azotynów mogą osiągać wartości rzędu kilkuset μg/L.



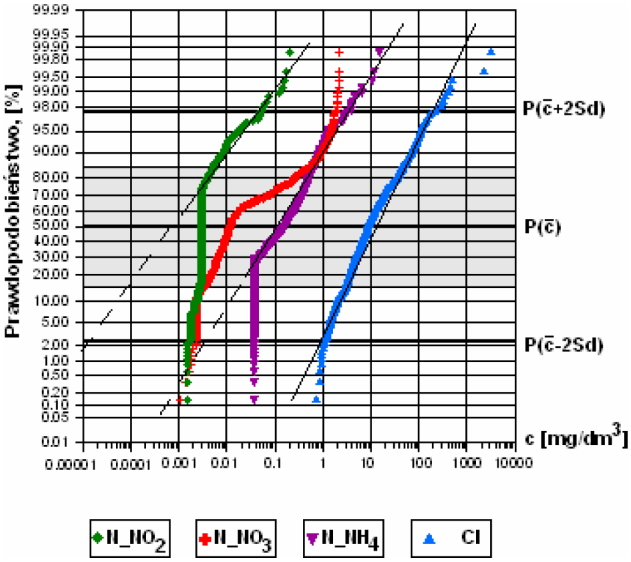
Rysunek 14.5.1. Tło hydrogeochemiczne azotynów NNO_2 dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska; GZWP 216 – Q-piaski sandrowe; GZWP 330 – Trias gliwicki, 1 do 5 – wody ze studni wierconych w czwartorzędzie na obszarach o różnym zagospodarowaniu wg (Górski, 1989): 1 – zabudowa miejska, 2 – zabudowa wiejska, 3 – pola orne, 4 – użytki zielone, 5 – lasy.

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ zawartość podstawowych form azotu pokazana na rys. 14.5.2 wskazuje w przypadku NNO_2 na rozkład logarytmiczno-normalny, częściowo nierozpoznany w zakresie poniżej granicy oznaczalności. Maksymalne stężenia zarejestrowano na poziomie kilkuset μg NNO_2/L. Mediana wyznaczona przez ekstrapolację rozkładu poniżej granicy oznaczalności jest na poziomie 1 μg NNO_2/L.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Zawartość azotynów w wodzie praktycznie nie jest limitowana ich rozpuszczalnością. Mimo tego nie osiągają one wysokich stężeń w wodach. Niska zawartość wynika stąd, że NO_2^- jest formą nietrwałą i jego stężenie w wodach jest funkcją kinetyki reakcji cyklu azotowego (por. rys. 14.4.1). Nawet w silnie zanieczyszczonych wodach procentowy udział NO_2 pośród innych form azotu w wodzie jest niewielki. W płytkich wodach zanieczyszczonych antropogenicznie zawartość azotynów (NO_2) jest z reguły około 100 razy niższa od zawartości azotanów (NO_3). Ekstremalnie wysokie stężenia azotynów osiągają wartości rzędu 0,2–2 mg/L (Knoch, 1991). Jak podano wyżej, azotyny są niestabilne w warunkach utleniających, a ich stężenia powyżej 100 μg/L mogą być dobrym wskaźnikiem bliskości ognisk zanieczyszczeń, takich jak wylewiska ścieków, składowiska odpadów komunalnych i innych odpadów organicznych. Trzeba jednak pamiętać, że nietrwałość azotynów dotyczy także przemian w pobranej próbce wody, która zachowuje rzeczywiste proporcje między różnymi formami azotu jeśli poddana jest analizie bezpośrednio u źródła lub w ciągu tego samego dnia. Niepewność wyników analitycznych jest dość powszechna i dlatego rola NO_2^- jako wskaźnika zanieczyszczenia jest ograniczona.



Rysunek 14.5.2. Zmienność stężeń: azotu azotynowego, azotu azotanowego, azotu amonowego i chlorków w wodach podziemnych badanych przez PIG PIB w 2003 roku, na wykresie prawdopodobieństwa dla generalnego zbioru danych wg (Blat, 2006).

C Toksyczność

Zawartość azotynów w wodzie do picia może być przyczyną sinicy (methemoglobinemii) u dzieci (por. rozdz. 14.4, pkt C dot. azotanów). Azotyny mogą także tworzyć z aminami (w środowisku kwaśnym) nitrozoaminy, którym przypisuje się działanie rakotwórcze. Nitrozoaminy mogą się tworzyć w przewodzie pokarmowym człowieka, ale stwierdzano je również w ilościach rzędu 0,1–1,8 ng/L w wodzie pitnej (Dojlido, 1995).

Nietrwałość azotynów powoduje, że ich stężenia nie były w przeszłości normowane w wodach do celów pitnych. Zawartość NO_2 była czasem ujmowana łącznie z azotanami, do których azotyny utleniają się. Wg aktualnego stanowiska (WHO, 2011) zawartość azotynów (3 mg NO_2/L) została określona jako dopuszczalna zawartość ze względu na ochronę niemowląt (methemoglobinemia). Dopuszczalne stężenia azotynów w wodach przeznaczonych do spożycia pitnych wynoszą:

- POLSKA 0,5 mg NO_2/L,
- EU 0,5 mg NO_2/L,
- WHO 3 mg NO_2/L,
- USA 1 mg NNO_2/L (3,3 mg NO_2/L).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Azotyny w wodach podziemnych oznaczane są najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012). Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające na oznaczanie tego wskaźnika w warunkach terenowych, w różnych zakresach oznaczeń, np. (Hach, 2012):

- testy kuwetowe (zakres oznaczeń 0,0015-6 mg/L azotu azotynowego);
- spektrofotometr DR 2800 (zakres oznaczeń 0,0015-250 mg/L azotynów).

W zależności od zakresu mierzonych stężeń, do oznaczania azotu azotynowego (azotynów) w wodach stosowane są różne metody analityczne: spektrofotometryczne, analizy przepływowej/wstrzykowej (CFA/FIA), chromatografii jonowej (IC). Ogólne opisy tych metod zostały podane w rozdziale 4.2. Metody referencyjne (D1, D2, D3),

które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania azotynów (Standard methods, 2012; WHO, 2011).

D.1 Metoda spektrofotometryczna (PN-EN 26777, 1999)

Norma (PN-EN 26777, 1999) „Jakość wody – Oznaczanie azotynów – Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej zawiera opis wykorzystania metody spektrofotometrycznej do oznaczania azotynów w wodach" podaje granicę oznaczalności azotynów tą metodą na poziomie 0,001–0,002 mg/L, a maksymalne możliwe do oznaczenia stężenie – 0,25 mg/L.

W wyniku badań międzylaboratoryjnych przeprowadzonych dla pięciu laboratoriów w Wielkiej Brytanii (PN-EN 26777, 1999) ustalono precyzję w warunkach powtarzalności i odtwarzalności. Np. dla próbki o stężeniu 0,04 mg/L azotynów powtarzalność zmienia się w zakresie od 0,5% do 2,0%, a odtwarzalność od 0,5% do 4,5%.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód deklaruje następujący zakres oznaczeń azotu azotynowego metodą spektrofotometryczną: 0,0025-10 mg NNO_2/L (AB 176).

Zakres ten obejmuje naturalne stężenia azotu azotynowego w wodach podziemnych.

W trakcie opracowania jest norma (ISO/DIS 15923-1, 2013) „Water quality – Determination of selected parameters by discrete analysis systems – Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection" (www.iso.org).

Norma ta zawierać będzie opis spektrofotometrycznych metod oznaczania azotynów w wodach.

D.2 Analiza przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną (PN-EN ISO 13395, 2001)

Kolejna z metod referencyjnych oznaczania azotynów to przepływowa/wstrzykowa analiza z detekcją spektrofotometryczną. Jest ona opisana w normie (PN-EN ISO 13395, 2001) „Jakość wody – Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną".

Norma rozróżnia metodę przepływowej analizy wstrzykowej (FIA) i przepływowej analizy ciągłej (CFA). W obu metodach próbka jest automatycznie dozowana do reaktora, gdzie składniki oznaczane w próbce reagują z odczynnikami w trakcie ich przepływu przez reaktor. Metody te pozwalają na oznaczanie sumy azotynów i azotanów w próbce nierozcieńczonej w zakresie od 0,2 mg/L do 20 mg/L.

Dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 13395:2001) zestawiono w tabeli 14.4.1.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód do oznaczania azotu azotynowego, nie pozwala na oznaczanie naturalnych stężeń tego wskaźnika w wodach.

Przykładowe laboratorium akredytowane (AB 176) deklaruje oznaczanie tego wskaźnika metodą analizy przepływowej w zakresie:

- 0,002–2,5 mg/L (NNO_2),
- 0,007–8,2 mg/L (NO_2).

D.3 Chromatografia jonowa (IC) (PN-EN ISO 10304-1, 2009)

Opisana w normie (PN-EN ISO 10304-1, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków,

chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów" metoda pozwala na równoczesne oznaczanie azotynów wraz z innymi anionami (por. rozdz. 14.11).

Podana w normie granica oznaczalności dla azotynów to 0,05 mg/L. Granica ta zależy od matrycy i wpływu czynników przeszkadzających. Zakres roboczy można rozszerzyć do niższych stężeń (np. do 0,01 mg/L), stosując odpowiednie przygotowanie próbki (np. warunki analiz śladowych, technikę wstępnego zatężania) i/lub stosując detektor UV.

Chromatografia jonowa jest techniką zazwyczaj mało kłopotliwą, chociaż pewne interferencje są możliwe. Stosowany jest przeważnie proces analityczny w pełni zautomatyzowany.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 10304-1, 2009) – dla próbki wody do picia o stężeniu azotynów 4,19 mg/L uzyskano powtarzalność 3,5%, a odtwarzalność 8,0%.

Jest to metoda powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria. Akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń azotynów:

- 0,05–10 mg NO_2/L (AB 176);
- 0,01–40 mg NO_2/L (AB 283);
- 0,02–20 mg NO_2/L (AB 918).

Zakresy te częściowo obejmują typowe stężenia azotynów w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania azotynów w monitoringu środowiska wodnego to metody D1-D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia azotynów w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D3 (chromatografii jonowej), zaś w warunkach terenowych metody spektrofotometrycznej przy wykorzystaniu np. spektrometru DR 2800 (Hach, 2012).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie azotynów, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. WGGIOŚ AGH Kraków.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia z. 45, 117 s. Kraków.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl.

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Knoch W., 1991: *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. Chemische und analytische Grundlagen*, 387 s. Wyd. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10.z.56, s.253-273. Wyd. SGGW Warszawa.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 21st edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Stumm W., Morgan J., 1996: *Aquatic chemistry*. Wyd. 3. Wiley, New York.

PN-EN 26777:1999: *Jakość wody – Oznaczanie azotynów – Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 13395:2001: *Jakość wody – Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-1:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów*.+ PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012. PKN, Warszawa.

ISO/DIS 15923-1: *Water quality – Determination of selected parameters by discrete analysis systems – Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection*. www.iso.org.

14.6 Chlorki

Parametr	**Chlorki jako Cl^-**	(CAS: 16887-00-6)
Jednostki	mg Cl^-/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Cl^-	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	2–60 mg Cl/L	
Anomalie	100–n·100 000 mg Cl/L	
Wartość progowa (TV), PL	300 mg Cl/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	60 mg Cl/L
	II	250 mg Cl/L
	III	300 mg Cl/L
	IV	500 mg Cl/L
	V	>500 mg Cl/L
MPL	EU	250 mg Cl/L
	PL	250 mg Cl/L
	WHO	nie określono
	USA	250 mg Cl/L (MPL drugorzędne)
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	+4°C, 48 h (6 dni)
Metody analityczne	V	++
	ISE	+
	CFA/FIA	+
	IC	++
PQL	10 mg Cl/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	33,453	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	K, R = 1
	rozpad/biodegradacja	trwałe

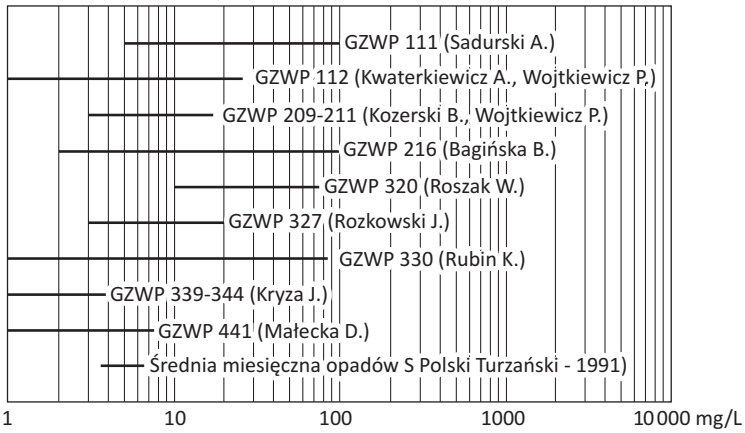
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Chlorki są najpowszechniejszą w przyrodzie formą występowania chloru. Należą do składników głównych większości wód naturalnych, przy czym ich udział procentowy niewielki w wodach słodkich rośnie wraz ze wzrostem mineralizacji wód. Wody o mineralizacji ponad 5 g/L są zazwyczaj wodami o dominującej zawartości chlorków. Wysoka rozpuszczalność większości soli chlorkowych powoduje, że łatwo migrują w wodach podziemnych i wg (Hem, 1989) więcej niż 3/4 chlorków skorupy ziemskiej znajduje się w roztworze (w oceanach i słonych wodach głębszych stref litosfery).

W klimacie umiarkowanym, w strefie aktywnej wymiany zawierającej wody słodkie (por. rozdz. 2) stężenie jonów chlorkowych jest zazwyczaj niskie, rzędu 5–60 mg/L. W warunkach naturalnych chlorki tej strefy pochodzą częściowo z opadów atmosferycznych a częściowo z ługowania skał (Hem, 1989; Feth, 1981; Macioszczyk, Do-

brzyński, 2002). W wodach powierzchniowych najczęściej stężenie chlorków wynosi 3–250 mg/L (Dojlido, 1995).

W głównych zbiornikach wód podziemnych (GZWP) Polski dominują wody o zawartości kilku do kilkudziesięciu mg/L (rys. 14.6.1).



Rysunek 14.6.1. Tło hydrogeochemiczne chlorków Cl dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 112 – Q-Żuławy Gdańskie; GZWP 209–211 – Q-Pojezierze Iławskie; GZWP 216 – Q-piaski sandrowe, GZWP 320 – Q-pradolina Odry, GZWP 327 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika, GZWP 330 – Trias gliwicki, GZWP 339, 344 – krystalinik masywu Sudetów, GZWP 441 – Tatry serie wierchowe i reglowe.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Stężenia chlorków w naturalnych wodach słonych mogą osiągać stężenia rzędu kilkudziesięciu a często nawet stukilkudziesięciu g/L. Takie wody dopływają np. do głębszych poziomów górnośląskich kopalń węgla.

Chlorki są bardzo ważnym wskaźnikiem zanieczyszczenia słodkich wód podziemnych. Wynika to z obecności podwyższonych stężeń chlorków w większości ścieków komunalnych, w nawozach naturalnych, gnojowicy, odciekach ze składowisk odpadów komunalnych, oraz wielu odpadów przemysłowych.

Typowe odcieki ze składowisk odpadów komunalnych zawierają np. 100–n·1000 mg/L (Batstone i in., 1989). Duże ilości chlorków są zużywane do tzw. zimowego utrzymania dróg. Posypywanie dróg solą w ilościach mierzonych w wielu krajach w setkach tysięcy ton/rok (Ernst, Joosse-van Damme, 1989) jest także przyczyną anomalnych stężeń chlorków w otoczeniu dróg.

C Toksyczność

Chlorki występujące w wodach nie są traktowane jako substancje toksyczne. Nadają jednak wodzie słony smak. Próg smakowy zależy od rodzaju soli chlorkowych oraz obecności innych jonów i waha się od 60 mg/L dla NaCl w wodzie destylowanej do ponad 1000 mg/L w wodach o wysokiej zawartości Ca i Mg. W dużych ilościach chlorki mogą działać toksycznie, ale toksyczna dawka chlorku sodowego dla człowieka jest bardzo wysoka i wynosi 8200 mg/kg wagi ciała (Hermanowicz, 1984). Duże zasolenie wody działa szkodliwie na rośliny, co ogranicza używanie wód słonych do nawodnień w rolnictwie (wg PN-C-04635 (1984) – Cl > 400 mg/L), chociaż od jonu Cl^- poważniejszym czynnikiem degradującym gleby jest towarzyszący mu jon sodowy Na^+.

Przepisy dotyczące dopuszczalnej zawartości chlorków w wodach przeznaczonych dla spożycia opierają się nie na ich toksycznym działaniu, ale raczej na zmianie walorów smakowych wody (WHO, 2011):

- POLSKA: 250 mg/L,
- EU: 250 mg/L,
- WHO: nie określono,
- USA: 250 mg/L (MPL drugorzędne).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Chlorki w wodach podziemnych oznaczane są najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012). Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na oznaczanie tego wskaźnika w warunkach terenowych, w różnych zakresach oznaczeń, np.: spektrofotometr DR 2800 pozwala na oznaczanie chlorków w zakresie 10–10 000 mg/L, zaś testy kuwetowe Lange w zakresie 1–70 mg/L (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) – metoda miareczkowa (Mohra), chromatografii jonowej (IC) i analizy przepływowej (wstrzykowej) (CFA/FIA) – są w praktyce najczęściej stosowanymi metodami oznaczania chlorków.

Wg (Standard methods, 2012) do oznaczania chlorków w wodach można stosować również inne metody miareczkowe (np. merkurometryczną, potencjometryczną), czy elektroforezy kapilarnej, jednak preferowana jest metoda chromatografii jonowej.

D.1 Metoda miareczkowa (PN-ISO 9297, 1994)

Opisana w normie (PN-ISO 9297, 1994) „Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)" metoda pozwala na oznaczanie stężeń rozpuszczonych w wodzie chlorków w zakresie od 5 mg/L do 150 mg/L. Może być zatem stosowana do oznaczania naturalnych stężeń chlorków w wodach podziemnych.

Zakres oznaczania można zwiększyć do 400 mg/L stosując biuretę o większej pojemności lub przez rozcieńczenie próbki. Z uwagi na wiele czynników przeszkadzających, metody tej nie należy stosować do badania silnie zanieczyszczonych wód o małej zawartości chlorków. Na wynik oznaczania nie wpływają składniki wód podziemnych, wód powierzchniowych i wody do picia występujące w normalnych stężeniach.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-ISO 9297, 1994) – dla próbki wody do picia o stężeniu chlorków 12,75 mg/L uzyskano powtarzalność 1,7%, a odtwarzalność 4,7% (w porównaniu brało udział 11 laboratoriów).

Metoda miareczkowa jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria do badania wód. Przykładowe laboratoria deklarują następujące zakresy oznaczeń chlorków:

- 5–5000 mg/L (AB 176);
- 1,0–10 000 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia chlorków w wodach podziemnych.

D.2 Chromatografia jonowa (IC) (PN-EN ISO 10304-1, 2009)

Opisana w normie (PN-EN ISO 10304-1, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów" metoda pozwala na równoczesne oznaczanie chlorków wraz z innymi anionami (por. rozdz. 14.11).

Metodą tą można oznaczać chlorki w zakresie od 0,1 do 50 mg/L. Granica oznaczalności zależy od matrycy i wpływu czynników przeszkadzających. Zakres roboczy można rozszerzyć do niższych stężeń (np. do 0,01 mg/L), stosując odpowiednie przygotowanie próbki (np. warunki analiz śladowych, technikę wstępnego zatężania) i/lub stosując detektor UV.

Chromatografia jonowa jest techniką zazwyczaj mało kłopotliwą, chociaż pewne interferencje są możliwe. Stosowany jest przeważnie proces analityczny w pełni zautomatyzowany.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 10304-1, 2009) – dla próbki wody do picia o stężeniu chlorków 31,6 mg/L uzyskano powtarzalność 1,9%, a odtwarzalność 4,8% (w porównaniu brało udział 111 laboratoriów).

Jest to metoda powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria. Przykładowe laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń chlorków:

- 0,1–500 mg/L (AB 176);
- 0,5–500 mg/L (AB 283);
- 0,1–50 000 mg/L (AB 918).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia chlorków w wodach podziemnych.

Do celów monitoringu bardzo korzystna jest procedura oznaczenia metodą chromatografii jonowej 7 anionów w jednej próbce wody. Opis metody zawiera rozdział 14.11.

D.3 Analiza przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną (PN-EN ISO 15682, 2004)

Kolejna z metod referencyjnych oznaczania chlorków to przepływowa/wstrzykowa analiza. Jest ona opisana w normie (PN-EN ISO 15682, 2004) „Jakość wody – Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną”.

Metody analizy przepływowej umożliwiają zautomatyzowanie procedur przeprowadzania chemicznych reakcji w roztworach i są szczególnie przydatne do oznaczania w wodzie wielu składników, w dużych seriach próbek, z dużą częstotliwością (do 100 próbek na godzinę).

Norma rozróżnia przepływową analizę wstrzykową (FIA) i przepływową analizę ciągłą (CFA). Obie charakteryzują się automatycznym wprowadzaniem próbki do układu przepływowego (reaktora), w którym oznaczany składnik próbki w trakcie przepływu reaguje z roztworami odczynników. W reaktorze może również przebiegać przygotowanie próbki. Ilość produktu reakcji mierzy się w detektorze przepływowym (np. fotometr, ełektroda jonoselektywna). Na podstawie sygnału detektora oblicza się stężenie danego parametru.

Obie metody stosuje się do analizy wód i ścieków (w tym odcieków) zawierających chlorki w zakresie stężeń od 1 mg/L do 1000 mg/L. Po rozcieńczeniu można również analizować próbki o stężeniu chlorków >1000 mg/L. Dodatkowo metodę z detekcją potencjometryczną można również stosować do próbek mętnych i/lub zabarwionych.

W analizie przeszkadzają następujące czynniki:

- jony bromkowe i jodkowe (bromki przeszkadzają w stężeniach powyżej 30 mg/L);
- związki chemiczne, które tworzą ze stosowanym w analizie odczynnikiem barwne produkty (np. jony tiocyjanianowe i siarczkowe – w przypadku gdy w próbce można spodziewać się siarczków, próbkę należy zadać 0,5 mL nadtlenku wodoru na 100 mL próbki i analizować co najmniej po 5 minutach).

- naturalna barwa próbki.

W metodzie z detekcją potencjometryczną, jeśli w próbce można spodziewać się jonów Br^-, I^-, S^{2-} w stężeniach do 0,1 g/L, próbkę należy zmieszać (w proporcjach 1:2) z roztworem zawierającym 14,4 g bromianu potasu i 76 mL kwasu azotowego w 1000 mL wody. Próbkę wówczas można analizować dopiero po 10 minutach.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 15682, 2004). Zestawiono je w tabeli 14.6.1.

Tabela 14.6.1. Precyzja oznaczeń chlorków w próbkach wody wg (PN-EN ISO 15682, 2004)

Metoda oznaczania	Liczba laboratoriów	Detekcja	Średnie stężenie chlorków [mg/L]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
CFA	9	fotometryczna	4,91	1,42	2,35
FIA	12			2,40	4,82
CFA/FIA	8	potencjometryczna		1,26	3,14

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód do oznaczania chlorków. Wymaga od analityków wysokich umiejętności.

D.4 Miareczkowanie merkurometryczne (PN-C-04617-03, 1978; Fishman, Friedman (red.), 1989; Chabło i in., 1986)

Metoda ta pozwala na oznaczenie chlorków w granicach 2–20 mg/L. Wg (Fishman, Friedman (red.), 1989) oznaczenie można wykonywać od 0,1 mg/L, a przy mniejszych stężeniach odparowywać wodę. Metoda polega na miareczkowaniu chlorków za pomocą roztworu azotanu rtęciowego w środowisku kwaśnym o pH = 2,3–2,8 (PN-C-04617-03, 1978). (Fishman, Friedman (red.), 1989) zalecają pH = 3,0–3,6.

W metodzie tej mogą występować interferencje spowodowane przez następujące wskaźniki: barwę > 20 mg Pt/L, mętność > 30 mg/L, żelazo > 10 mg/L, siarkowodór, siarczki, siarczyny i tiosiarczany, sumą cyjanków, jodków, bromków i rodanków > 0,3 mg/L, miedź > 25 mg/L, chrom (Cr^{6+}) > 3 mg/L, czy sumę cynku, ołowiu, glinu, niklu i chromu (Cr^{3+}) > 100 mg/L.

Precyzja metody w warunkach odtwarzalności wg (Fishman, Friedman (red.), 1989) zmienia się w zakresie od 5 do 59% w zależności od mierzonych stężeń chlorków (np. 40% dla próbek o stężeniu chlorków 1,29 mg/L).

Metodę tę zatem można stosować przy niskich stężeniach chlorków w wodzie.

D.5 Metoda potencjometryczna (ISE) z użyciem elektrody jonoselektywnej (PN-C-04617-04, 1980; Chabło i in., 1986; Globan (red.), 1987)

Metoda ta pozwala na oznaczenie Cl w stężeniach 5–500 mg/L (PN-C-04617-04, 1980) z możliwością rozszerzenia zakresu przez rozcieńczenie. Według (Chabło i in., 1986) przy stężeniach poniżej 50 mg/L należy stosować metodę dodatku wzorca, zamiast opisanej niżej metody krzywej wzorcowej.

Metoda polega na pomiarze potencjału jonoselektywnej elektrody chlorkowej względem elektrody odniesienia. Mierzy się potencjał w mV, który w warunkach określonych metodą jest proporcjonalny do logarytmu ze stężenia jonów chlorkowych. Pomiar wykonuje się w stałej temperaturze według krzywej wzorcowej albo jonometrem pozwalającym na kalibrację bezpośrednio w jednostkach stężenia Cl w mg/L.

Interferencje mogą powodować cyjanki > 0,02 mg/L lub siarczki. Wg (Globan (red.), 1987) w oznaczeniu przeszkadzają również: Br^-, J^-, Ag, Cu, Hg, Pb, Tl.

Należy także przestrzegać aby temperatura próbki i wzorców nie różniła się więcej niż o 1°C (potencjał elektrody jest funkcją temperatury). Precyzja metody według (PN-C-04617-04, 1980) wynosi około ±5%.

Metoda ISE z użyciem bateryjnego jonometru nadaje się do stosowania w warunkach terenowych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania chlorków w monitoringu środowiska wodnego to metody D1-D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia chlorków w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D2 (chromatografii jonowej), przy oznaczaniu w próbce większej liczby anionów lub metody miareczkowej (D1), gdy w próbce oznacza się tylko chlorki.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie chlorków, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Eds], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Techn. Paper No 93 vol. I-III. Washington DC

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Ernst W.H., Joosse-van Damme E.N.G., 1989: *Zanieczyszczenia środowiska substancjami mineralnymi*. Skutki biologiczne. Państw. Wyd. Roln. i Leśne. Warszawa. 320 s.

Feth J.H., 1981: *Chloride in natural continental water – a review*. U.S. Geol. Survey Water Supply Paper 2/76 30 p.

Fishman M.J., Friedman L.C. (red.), 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Globan B. (red.), 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod.* Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomosci. Moskwa.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych* Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed.*1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines. World Health Organization. Genewa. 541 p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-C-04617-03:1978: *Oznaczanie chlorków w wodzie i ściekach metodą merkurymetrycznego miareczkowania*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04617-04:1980: *Oznaczanie chlorków bezpośrednią metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04635:1984: *Woda do nawadniania roślin na użytkach rolnych oraz do ich opryskiwania chemicznymi środkami ochrony roślin*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 9297:1994: *Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15682:2004: *Jakość wody – Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-1:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów*. PKN, Warszawa.

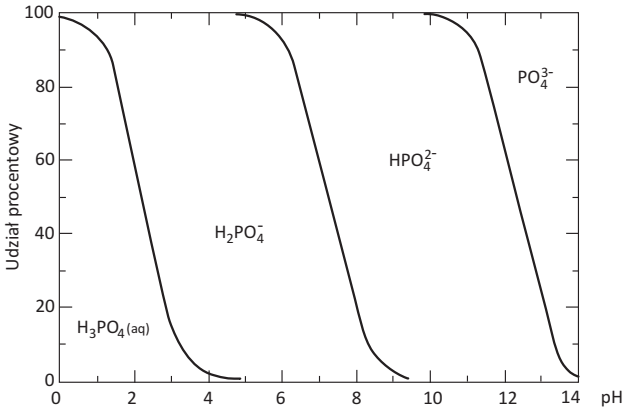
14.7 Fosforany

Parametr	**Fosforany**	(CAS: 264888-19-9)
Jednostki	mg PO_4/L	
Typowe formy występowania w wodzie	PO_4^{3-}, HPO_4^{-2}, $H_2PO_4^-$, $FeHPO_4^+$, $CaH_2PO_4^+$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,01–1,0 mg PO_4/L	
Anomalie	1–50 mg PO_4/L	
Wartość progowa (TV), PL	1,0 mg PO_4/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,5 mg PO_4/L
	II	0,5 mg PO_4/L
	III	1,0 mg PO_4/L
	IV	5,0 mg PO_4/L
	V	>5,0 mg PO_4/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	+1-5°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	VIS	++
	CFA	++
	IC	+
PQL	0,3 mg PO_4/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	94,971 (jako PO_4)	
Toksyczność	U	
Parametry migracji	sorpcja	M do BD
	rozpad/biodegradacja	A1, A2 (f(pH, Eh))

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Związki fosforu występują w wodach naturalnych najczęściej w postaci fosforanów, przeważnie jako ortofosforany, rzadziej polifosforany i fosforanowe kompleksy z substancją organiczną. Mogą występować jako rozpuszczone w wodzie, w zawiesinie i w ciele organizmów i mikroorganizmów wodnych (Standard methods, 2012). W związku z różnymi postaciami i źródłami fosforu, hydrochemia tego pierwiastka jest bardzo skomplikowana (Salminen (red.), 2005; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Trzeba o tym pamiętać charakteryzując występowanie fosforanów w wodach. Dodatkową ważną cechą jest fakt, że fosforany są elementem biofilnym i podstawowym składnikiem pokarmowym organizmów żywych.

Fosfor może występować w wodach jako trój- i pięciododatni. W warunkach utleniających w wodach podziemnych zdecydowanie dominują specjacje fosforu pięciododatniego PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} lub H_2PO_4. Ich proporcje zmieniają się zależnie od pH wody (rys. 14.7.1). Mogą występować także pary jonowe, jak $FeHPO_4^+$ czy $CaH_2PO_4^+$.



Rysunek 14.7.1. Procentowy udział specjacji fosforanów w wodzie zależnie od pH wg (Hem, 1989).

Istnieje szereg antropogenicznych ognisk zanieczyszczeń dostarczających fosforu do wód powierzchniowych i podziemnych jak ścieki bytowe i przemysłowe. Fosforany stosowano w dużych ilościach do produkcji środków piorących, stąd ich podwyższona zawartość w ściekach komunalnych. Ostatnio ogranicza się udział fosforanów ze względu na eutrofizację wód powierzchniowych. Nawożenie pól nawozami fosforowymi może być źródłem fosforanów w wodach podziemnych, chociaż w większości są one sorbowane przez gleby i grunty strefy aeracji (Dojlido, 1995).

Fosfor w formie zredukowanej występuje w szeregu syntetycznych związkach fosforoorganicznych z których część to pestycydy (por. tab. 15.14.4).

Istotnym źródłem fosforu są opady atmosferyczne. Starsze dane z zachodniej Polski podają zawartość fosforu ogólnego na poziomie 0,06 do 1,6 mg P/L (Florczyk, 1983). Według (Sapek, Sapek, 2011) ładunek fosforu wnoszony aktualnie z opadem atmosferycznym jest niewielki i przeciętnie oceniany na 0,30kgP$/$ha^{-1}r^{-1}.

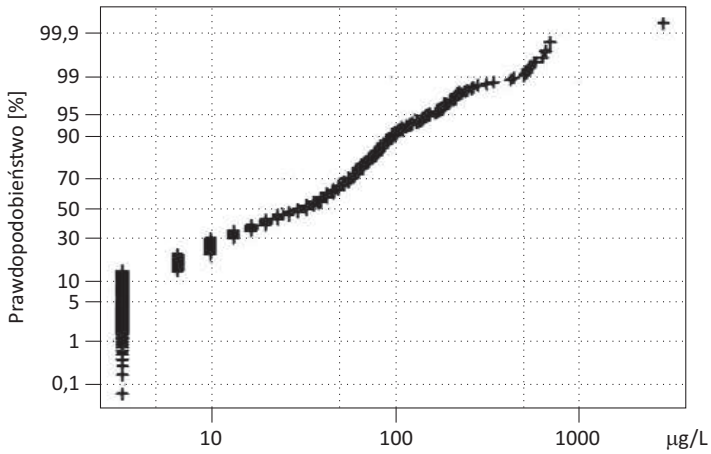
Naturalna zawartość fosforanów w wodach słodkich jest zazwyczaj niska na poziomie 10 do 25 μg/L, ze względu na powinowactwo PO_4^{3-} do Al, Fe, Mn i Ca, z którymi fosforany tworzą kompleksy o słabej rozpuszczalności (Salminen (red.), 2005). Ciekawe jest porównanie zawartości fosforu w dużym zbiorze europejskich wód butelkowanych (por. rys. 14.7.2 wg (Reimann, Birke (red.), 2010)). Zawartość fosforu zmienia się od <6,5 do 2863 [μg P/L].

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Źródłem podwyższonych zawartości fosforanów w wodach podziemnych są zazwyczaj antropogeniczne ogniska zanieczyszczeń (Salminen (red.), 2005). Wg (Reimann, de Caritat, 1998) może to być wynikiem intensywnego użycia nawozów fosforowych i naturalnych, infiltracji ścieków komunalnych lub odcieków ze składowisk odpadów komunalnych (resztki środków piorących). Ścieki komunalne i odcieki ze składowisk zawierają zazwyczaj kompleksowe fosforany, jak te użyte w detergentach. Są one nietrwałe w wodzie i ulegają powolnej hydrolizie, przechodząc w ortofosforany. W ściekach bytowych zawartość fosforanów może osiągać 15 mg/L, a w ściekach miejskich nawet 50 mg/L (Dojlido, 1995).

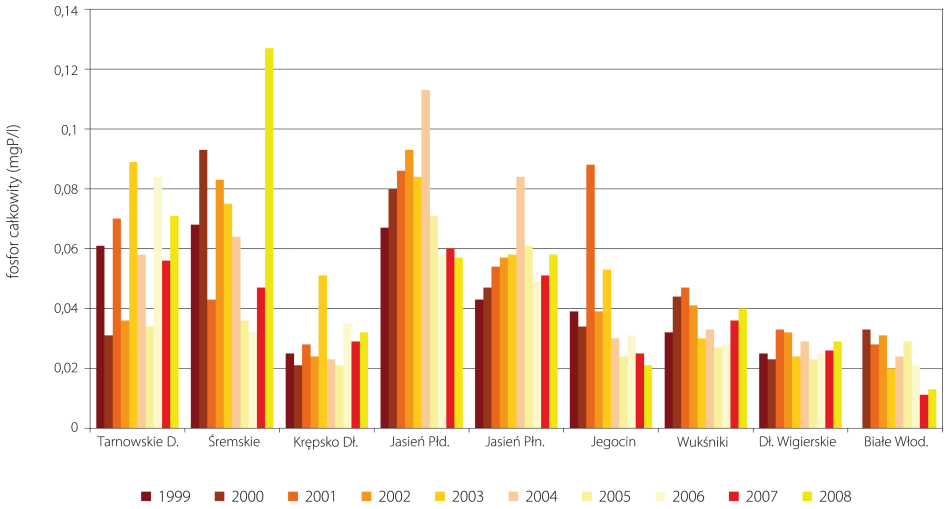
C Toksyczność

Fosfor jest pierwiastkiem biofilnym i podstawowym składnikiem pokarmowym dla organizmów żywych, chociaż w formie zredukowanej, pierwiastkowej i tlenkowej oraz jako PH_3 (fosforiak) może być w większych stężeniach toksyczny. Fosfor w postaci



Rysunek 14.7.2. Zawartość fosforu w wodach butelkowanych Europy wg (Reimann, Birke (red.), 2010).

fosforanów jest ważnym składnikiem nawozów podnoszących wydajność produkcji roślinnej. Nadmierne lub niewłaściwe stosowanie może jednak prowadzić do eutrofizacji (przeżyźnienia) wód i w efekcie zakwitu glonów w jeziorach i rzekach. Stąd śledzenie zawartości fosforanów w wodach powierzchniowych jest bardzo istotne. Wody powierzchniowe są jednak zazwyczaj ekosystemami zależnymi od wód podziemnych, co wymaga także oznaczania fosforanów w tych ostatnich. Niestety najczęściej systemy monitoringu wód podziemnych nie uwzględniają oznaczenia fosforanów (RMŚ, 2011a), co utrudnia pełną ocenę stanu wód powierzchniowych. Przyjmuje się, że aby zapobiegać zakwitom glonów, stężenie fosforu w wodzie nie powinno przekraczać 10 μg P/L (Dojlido, 1995). Zawartość związków fosforu w wodach tzw. jezior reperowych, obserwowanych systematycznie w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska od 1999 roku, utrzymuje się na poziomie od około 10 do 120 μg P/L (rys. 14.7.3)



Rysunek 14.7.3. Zawartość fosforu całkowitego w wodach jezior reperowych w latach 1999–2008 wg (GIOŚ, 2010).

Wartości graniczne zawartości fosforanów w wodach powierzchniowych są ustalone na różnych poziomach dla różnych typów wód RMŚ (2011b). Najczęściej dla wód I i II klasy są to wartości na poziomie od 0,01 do 0,31 mg PO_4/L.

Brak jest przesłanek do ograniczenia zawartości fosforanów w wodach przeznaczonych do spożycia (WHO, 2011). W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia w większości regulacji nie ma podanych granic dopuszczalnych zawartości fosforanów. Krajami, które regulują zawartość fosforanów jest Austria ($<0{,}3$ mg PO_4/L) i Szwajcaria (<1 mg PO_4/L).

Rzeczywiste stężenia fosforu w wodach wodociągowych Europy stwierdzane są na poziomie od około 1 do 1000 μg/L. Trzeba jednak mieć na uwadze, że w sieciach wodociągowych dodaje się czasem fosforany dla ograniczenia korozji w ilości rzędu 1 mg/L (Hermanowicz i in., 1999; Postawa, Witczak (red.), 2011).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Metody referencyjne D1, D2, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania fosforanów.

D.1 Metoda spektrofotometryczna (PN-EN ISO 6878, 2006)

Metoda spektrofotometryczna opisana jest w normie (PN-EN ISO 6878, 2006) „Jakość wody – Oznaczanie fosforu – Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu". W normie podano metody oznaczania ortofosforanów, ortofosforanów po ekstrakcji rozpuszczalnikiem, fosforanów hydrolizujących oraz ortofosforanów i ogólnego fosforu po mineralizacji. Metody te stosuje się do wszystkich rodzajów wód, włączając w to wody morskie i ścieki. W próbkach takich wód można oznaczać bez rozcieńczania zawartoścI fosforu w zakresie od 0,005 do 0,8 mg/L.

Reakcja jonów ortofosforanowych z kwaśnym roztworem zawierającym jony molibdenianowe i antymonu prowadzi do utworzenia barwnego kompleksu fosforomolibdemanu antymonu. Absorbancję mierzy się na spektrofotometrze przy długości fali 625 nm.

Polifosforany i niektóre organiczne związki fosforu oznacza się po ich przeprowadzeniu, z zastosowaniem hydrolizy w kwasie siarkowym, w ortofosforany reagujące z molibdenianem. Mogą być wykorzystane także bardziej drastyczne metody mineralizacji.

Według normy, precyzja oznaczenia ortofosforanów otrzymana w badaniach międzylaboratoryjnych zorganizowanych przez Finlandię z udziałem 16 laboratoriów, wyrażona przez odtwarzalność względną, wyniosła od 10,4 do 21,8%, przy średniej zawartości od 0,057 do 0,313 mg PO_4/L.

Fosforany są składnikiem pokarmowym wykorzystywanym przez mikroorganizmy zawarte w próbce wody. Wynika stąd konieczność przeprowadzenia analizy w ciągu 48 h.

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń fosforanów metodą spektrofotomeryczną:

- 0,01–100 mg PO_4/L (AB 176);
- 0,01–100 mg PO_4/L (AB 918).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia fosforanów w wodach podziemnych.

D.2 Metoda analizy przepływowej (wstrzykowej) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną (PN-EN ISO 15681-2, 2006)

Metoda analizy przepływowej ciągłej (CFA) oznaczania fosforanów w wodzie opisana jest w normie (PN-EN ISO 15681-2, 2006). Zasadę analizy tą metodą podano w rozdz. 4.2.

Wg normy metodą tą można oznaczać fosforany w zakresie stężeń 0,01–1,0 mg/L.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 15681-2, 2006) – dla próbki wody do picia o stężeniu fosforanów w przeliczeniu na fosfor na poziomie 77,2 μg/L uzyskano powtarzalność 1,71%, a odtwarzalność 15,7%.

Przykładowe laboratorium akredytowane wykonujące badania jakości wód deklaruje następujący zakres oznaczeń fosforanów tą metodą: 0,01–100 mg/L (AB 176).

Zakres ten obejmuje naturalne stężenia fosforanów w wodach podziemnych.

D.3 Metoda chromatografii jonowej (IC) (PN-EN ISO 10304-1, 2009)

Do oznaczania fosforanów w wodzie można także zastosować metodę chromatografii jonowej (PN-EN ISO 10304-1, 2009). Metoda ta jest użyteczna do oznaczenia ortofosforanów w próbkach nie poddanych mineralizacji w stężeniach od 0,1 do 20 mg/L (por. rozdz. 14.11). Ze względu na wykorzystywanie fosforanów przez mikroorganizmy, próbki trzeba przechowywać w 4°C i analizę wykonać w ciągu 48 h (Standard methods, 2012).

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 10304-1, 2009) – dla próbki wody do picia o stężeniu fosforanów 1,62 mg/L uzyskano powtarzalność 10,8%, a odtwarzalność 36,5%.

Nie jest to metoda referencyjna, a zatem należy wykazać jej równoważność z metodą referencyjną, jednak jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania składu chemicznego wód, gdyż pozwala na jednoczesne oznaczanie kilku anionów. Przykładowe laboratoria deklarują następujące zakresy oznaczeń:

- 0,1–120 mg/L (AB 145);
- 0,30–24,0 mg/L (AB 283);
- 0,1–50 mg/L (AB 918).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia fosforanów w wodach podziemnych.

D.4 Polowa metoda spektrofotometryczna

Metoda ta, oparta na zasadach zbliżonych do metody D1 może być realizowana wg wielu procedur przystosowanych do oznaczania ortofosforanów i/lub fosforu ogólnego w polowych laboratoriach Hach-Lange (`http://www.hach-lange.pl`). Dla przykładu, procedura LCK 349 pozwala oznaczać ortofosforany w wodach zakresie stężeń 0,15–4,50 mg PO_4/L. Jony ortofosforanowe reagują w kwaśnym roztworze z jonami molibdenianowymi i antymonowymi, tworząc kompleks antymonylofosforomolibdenianowy, redukowany przez kwas askorbinowy do błękitu fosforomolibdenowego. Absorbancję mierzy się na polowym spektrofotometrze przy długości fali 625 nm. Przy oznaczaniu fosforanów należy zwrócić uwagę na zawartość składników powodujących interferencje chociaż zgodnie z procedurą wymaga to dość dużych stężeń czynników przeszkadzających.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania fosforanów w monitoringu środowiska wodnego to metody D1 i D2.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia fosforanów w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium

konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody spektrofotometrycznej (D1 i D4) lub metodę analizy przepływowej (D2).

Polowa metoda spektrofotometryczna (D4) może być istotna, jeśli nie można wykonać oznaczeń metodami laboratoryjnymi w ciągu 48 godzin. Wynika to ze względu na wykorzystywanie fosforanów przez mikroorganizmy i tym samym ich stratę z roztworu (Standard methods, 2012).

Przy oznaczaniu kilku anionów w próbce można zastosować metodę chromatografii jonowej, po wykazaniu jej równoważności z metodami referencyjnymi.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie fosforanów, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Dojlido J., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko. Białystok 342 s.

Florczyk H., 1983: *Unit loads of phosphorus and nitrogen discharged from diffuse sources of selected watersheds in Poland*. Environ Protect. Eng. 9, nr 4, 27-39.

GIOŚ, 2010: *Raport o stanie środowiska w 2008 roku*. Biblioteka monitoringu środowiska, 2010.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Third Ed., 264 s.

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd. 2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

Postawa A., Witczak S. (red.), 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce*. Kraków, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, 363 s.

Reimann C., Birke M. (red.), 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Borntraeger Science Publisher. 268 p.

Reimann C., Caritat P. de, 1998: *Chemical elements in the environments - factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer Verlag, Berlin, 398 pp.

Salminen R. (Chief-editor), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Sapek A., Sapek B., 2011: *Fosfor w opadzie atmosferycznym*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 50, s. 122-133.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 6878:2006: *Jakość wody — Oznaczanie fosforu — Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu* + PN-EN ISO 6878:2006/Ap1:2010 + PN-EN ISO 6878:2006/Ap2:2010. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15681-2:2006: *Jakość wody — Oznaczanie ortofosforanów i fosforu ogólnego metodą analizy przepływowej (FIA i CFA) — Cz. 2: Metoda ciągłej analizy przepływowej (CFA)*. PKN, Warszawa.

14.8 Krzemiany

Parametr	Krzemiany jako SiO_2	
Jednostki	mg SiO_2/L	
Typowe formy występowania w wodzie	$SiO_2 \cdot 2\,H_2O(H_4SiO_4)$, $SiO_2 \cdot 2\,H_2O(H_2SiO_3)$, $xSiO_2 \cdot yH_2O$, $HSiO_3^-$, $Si_4O_6(OH_6)^{2-}$, SiF_6^-, H_3SiO_4	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	1–30 mg SiO_2/L	
Anomalie	30–n·100 mg SiO_2/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	VIS	++
	AAS	++
	ICP-OES	++
	ICP-MS	+
	CFA/FIA	+
	inne	+
PQL	1 mg SiO_2/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	60,086	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	K, R = 1
	rozpad/biodegradacja	trwałe

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Krzemiany występują w wodach naturalnych w zawiesinie, w formie koloidalnej oraz w postaci roztworu rzeczywistego. Jako podstawę charakterystyki występowania krzemianów w wodach przyjmuje się formy rozpuszczone koloidalne i w postaci roztworu rzeczywistego (po przefiltrowaniu próbek wody przez filtr 0,45 μm). Zawiesinę oznaczaną w wodach (rozdz. 14.1) w głównej mierze tworzą krzemionka, krzemiany i glinokrzemiany, ale zgodnie z przyjętymi zasadami (rozdz. 13.6 punkt D) w analizie określa się jedynie ogólną ilość zawiesin, wydzielając zawiesiny mineralne i lotne, bez podawania ich charakterystyki. Należy też wyjaśnić, że mętność wody (rozdz. 13.4) wyrażana jest w jednostkach: mg SiO_2/L, co sugeruje ścisły związek

z obecnością krzemionki chociaż zawiesina krzemionki stanowi tu jedynie wzorzec mętności.

Związki krzemu rozpuszczone w wodzie występują najczęściej w postaci koloidalnej jako koloidalna krzemionka SiO_2, niezdysocjowany kwas metakrzemowy $SiO_2 \cdot H_2O$, czyli H_2SiO_3; kwas ortokrzemowy $SiO_2 \cdot 2\,H_2O$, czyli H_4SiO_4 oraz kwasy polikrzemowe ($xSiO_2 \cdot yH_2O$).

Forma występowania w roztworze jest zależna od pH wody.

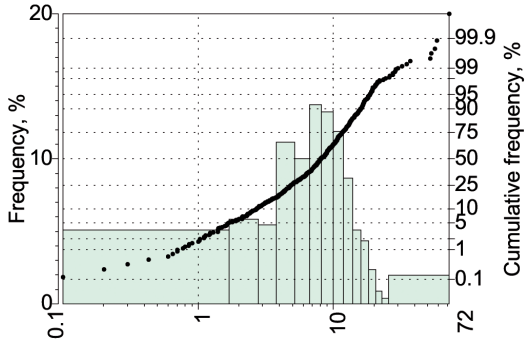
W typowych wodach o pH poniżej 8 większość (ponad 98%) kwasów krzemowych występuje w formie niezdysocjowanej (Hem, 1989; Macioszczyk, 1987; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Udział form zdysocjowanych (np. $H_3SiO_4^-$) jest istotny w wodach o odczynie zasadowym (pH > 9). W roztworach zasadowych mogą występować również bardziej złożone ugrupowania jonowe kwasów polikrzemowych np. $Si_4O_6(OH)_6^{2-}$ (Stumm, Morgan, 1996). Rozpuszczalność krzemianów w wodach podziemnych jest zazwyczaj kontrolowana przez równowagę z chalcedonem, chociaż możliwe są bardziej złożone systemy równowagi z udziałem glinokrzemianów oraz różnych form wodorotlenku glinu (Dobrzyński, 2009).

W wodach kwaśnych zawierających fluor krzem może tworzyć związki kompleksowe z fluorem, np. SiF_6^{2-} (Hem, 1989). W wodach o wysokiej zawartości substancji organicznych tworzą się połączenia krzemionki i krzemianów z substancją organiczną. Charakter tych związków jest mało poznany.

Związki krzemu w monitoringu są oznaczane przeważnie w celu ogólnej charakterystyki jakości wody, a nie jako wskaźnik zanieczyszczenia wody. Zgodnie z normą (PN-C-04638-02, 1989) krzemiany są wprowadzane do bilansu jonowego wody jako jon metakrzemowy SiO_3^{2-} chociaż jak podano wyżej w wodach o pH < 8 pochodne kwasu krzemowego występują w większości w postaci niezdysocjowanej. Bliższe prawdy jest podawanie ogólnej zawartości krzemu w formie mg SiO_2/L lub $SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ albo H_4SiO_4.

Krzemiany rozpuszczone (wyrażone w mg SiO_2/L) występują w typowych wodach podziemnych o pH < 8 w ilościach rzędu od 1 do 30 mg/L a najczęściej 10–20 mg/L. W wodach zasadowych stężenia mogą dochodzić do kilkuset mg SiO_2/L (Macioszczyk, 1987). Wody powierzchniowe zawierają przeciętnie 1–50 mg SiO_2/L (Dojlido, 1995).

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.8.1) wykazują stężenia rozpuszczonych krzemianów (jako SiO_2) od < 0,1 do 72 mg/L z medianą 8 mg/L.



Rysunek 14.8.1. Rozkład stężeń krzemianów (jako SiO_2, mg/L) w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Krzemiany mogą występować w wysokich stężeniach rzędu kilkuset mg/L w wodach zasadowych o pH > 9 z czym można mieć do czynienia w przypadku niektórych typów składowisk odpadów przemysłowych. Rozpuszczalność krzemianów rośnie także do podobnych stężeń w wodach gorących, termalnych. W wodach zanieczyszczonych dzięki działaniu substancji organicznych jako koloidów ochronnych może utrzymywać się podwyższona zawartość koloidalnej krzemionki.

C Toksyczność

Krzemiany nie są elementem toksycznym. Podwyższone stężenia krzemianów w wodach podejrzewane były o powodowanie chorób serca, ale badania nie potwierdziły tego (van Lelyveld, Zoeteman (red.), 1981). Krzem jest uważany za pierwiastek biofilny potrzebny organizmom żywym. Fizjologiczna rola krzemu nie jest dobrze poznana, ale oprócz funkcji korzystnych w określonych warunkach może powodować także zaburzenia rozwojowe niektórych komórek (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Zawartość krzemianów w formie rozpuszczonej w wodzie nie jest objęta przepisami określającymi dopuszczalne zawartości w wodach pitnych ani w Polsce ani w innych krajach.

W wodach używanych do celów przemysłowych zawartość krzemionki jest często limitowana, szczególnie w przemyśle włókienniczym, celulozowym, spożywczym, browarach, mleczarniach (Hermanowicz, 1984). Związki krzemu są także bardzo niekorzystne dla kotłów, gdyż tworzą kamień kotłowy, trudny do usunięcia.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Krzemionka w wodach podziemnych oznaczana jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 4500-SiO_2. Może być też oznaczana w terenie metodą kolorymetryczną (POCKET Colorymeter II) w zakresie stężeń 1–100 mg/L (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) do oznaczania krzemionki to metoda spektrofotometryczna oraz metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES). (Standard methods, 2012) wymienia dodatkowo ICP-MS, ASA i metody kolorymetryczne. Są to w praktyce podstawowe metody oznaczania tego wskaźnika.

Za pomocą ww. metod oznacza się:

- całkowitą zawartość krzemu metodą ASA lub ICP lub wagowo, a wyniki przelicza na mg SiO_2/L i podaje jako krzemionkę ogólną;
- zawartość krzemianów (krzemionki) w postaci najprostszego monomeru (a właściwie monomeru-dimeru) $SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ (H_4SiO_4) metodą spektrofotometryczną; postać oznaczaną tymi metodami nazywa się wg (PN-C-04567-09, 1989) krzemionką zdysocjowaną, co w rzeczywistości zależy od pH roztworu i nie zawsze jest słuszne;
- zawartość spolimeryzowanych form (kwasów polikrzemowych) występujących w roztworze, koloidów oraz połączeń z substancją organiczną – depolimeryzację do formy monomeru przeprowadza się najczęściej przez rozkład hydrotermiczny na gorąco w środowisku alkalicznym lub przez stopienie suchej pozostałości z sodą i boraksem, po depolimeryzacji prostą formę oznacza się spektrofotometrycznie; według (PN-C-04567-09, 1989) opisane wyżej formy nazywa się krzemionką niezdysocjowaną.

D.1 Metoda spektrofotometryczna (brak odniesienia do normy)

Poniżej opisane są dwie metody spektrofotometryczne oznaczania krzemionki w wodzie.

D.1a Metoda spektrofotometryczna z molibdenianem amonowym i redukcją do błękitu krzemomolibdenowego (PN-C-04567-09, 1989; Fishman, Friedman (red.), 1989; Cook, Miles, 1980; Fresenius i in. (red.), 1988; Globan (red.), 1987)

Zakres stosowania metody wg (PN-C-04567-09, 1989) wynosi 0,01–5 mg SiO_2/L i można go rozszerzyć przez rozcieńczenie próbki. Metoda pozwala oznaczyć tzw. krzemionkę zdysocjowaną i niezdysocjowaną po rozkładzie hydrotermicznym w środowisku alkalicznym (lub stopieniu suchej pozostałości z węglanem sodowym).

Krzemionka reaguje w środowisku kwaśnym z molibdenianem amonowym tworząc żółty rozpuszczalny w wodzie kwas krzemomolibdenowy. Utworzony żółty kwas krzemomolibdenowy jest następnie redukowany pod wpływem odczynnika redukującego do błękitu krzemomolibdenowego. Jest to związek kompleksowy tworzący dwie formy o różnych maksimach absorbancji. Stosuje się różne odczynniki redukujące: metol, siarczek sodowy, mieszaninę kwasu naftiolowego i siarczynu sodowego.

Według normy (PN-C-04567-09, 1989) pomiaru intensywności niebieskiego zabarwienia dokonuje się na spektrofotometrze przy długości fali 815 nm (dla zakresu 0,01–0,5 mg SiO_2/L) oraz 650 nm (dla zakresu 0,5–5 mg SiO_2/L). Oznacza się krzemionkę zdysocjowaną, niezdysocjowaną i ogólną.

Precyzja metody wg (Fishman, Friedman (red.), 1989) zmienia się w zakresie od 5 do 16% dla stężeń z zakresu od 2,15-24,4 mg SiO_2/L.

D.1b Metoda spektrofotometryczna z molibdenianem amonowym (PN-C-04567-02, 1971; Globan (red.), 1987)

Metoda ta pozwala oznaczyć tzw. krzemionkę zdysocjowaną w zakresie 0,7–45 mg SiO_2/L. Krzemionka reaguje w środowisku kwaśnym z molibdenianem amonowym, tworząc żółty rozpuszczalny w wodzie kwas krzemomolibdenowy. Intensywność zabarwienia określa się na spektrofotometrze przy długości fali 410 nm.

W oznaczeniu mogą przeszkadzać: barwa >10 mg Pt/L, mętność >5 mg SiO_2/L, żelazo >10 mg/L, siarkowodór i siarczki lub inne substancje redukujące, fosforany.

Usuwanie interferencji odbywa się w następujący sposób: barwa – przez wytrząsanie z węglem aktywnym, mętność – przez sączenie (gęsty sączek), żelazo i siarkowodór – przez napowietrzanie próbki lub nadmanganianem potasowym, fosforany (tworzące podobny kompleks barwny) – przez dodanie kwasu szczawiowego. Precyzja metody wg (PN-C-04567-02, 1971) wynosi około ±10%.

Metoda ta jest także stosowana do oznaczenia tzw. krzemionki niezdysocjowanej, nieregującej z molibdenianem amonu. Oznaczenie przebiega podobnie po wstępnym rozkładzie form spolimeryzowanych itp. do form reagujących z molibdenianem (rozkład hydrotermiczny w środowisku alkalicznym). Sposób postępowania podaje norma (PN-C-04567-08, 1971). Suma krzemionki zdysocjowanej i niezdysocjowanej stanowi krzemionkę ogólną.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód deklaruje oznaczanie krzemionki zdysocjowanej metodą spektrofotometryczną w zakresie 0,5–100 mg/L (AB 176).

D.2 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie krzemu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19). Metodą tą oznacza się całkowitą zawartość krzemu, wyniki przelicza na mg SiO_2/L i podaje jako krzemionkę ogólną.

Granica wykrywalności krzemu tą metodą wynosi 3 μg/L (przy długości fali 212,412 nm).

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu krzemu 3,28 μg/L, 16 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 2,3% a odtwarzalność 4,7% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń krzemionki (po przeliczeniu z krzemu ogólnego) tą metodą są następujące:

- 0,04–80 mg/L (AB 145);
- 0,1–100 mg/L (AB 283);
- 0,2–200 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia krzemionki w wodach podziemnych.

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie krzemu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). Tą metodą również oznacza się całkowitą zawartość krzemu, wyniki przelicza na mg SiO_2/L i podaje jako krzemionkę ogólną.

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności krzemu metodą ICP-MS wynosi 10 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje następujący zakres oznaczeń krzemionki: 0,02–214 mg/L (AB 1050). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia tego wskaźnika w wodach podziemnych.

D.4 Metoda absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej AAS (Fishman, Friedman (red.), 1989)

Metoda ta może być stosowana do oznaczenia krzemionki ogólnej w zakresie 0,5 do 35 mg SiO_2/L. Przy większych stężeniach można próbki rozcieńczać lub zmienić zakres przyrządu. Oznaczenie odbywa się metodą płomieniową przy długości fali 251,6 nm, z użyciem płomienia N_2O-acetylenowego bez dodatkowej obróbki próbki wody. W metodzie tej nie występują interferencje.

Precyzja metody wg (Fishman, Friedman (red.), 1989) zmienia się w zakresie od 4 do 21% dla stężeń od 16,5 do 3,83 mg SiO_2/L.

D.5 Metoda analizy przepływowej (FIA I CFA) z detekcją fotometryczną (PN-EN ISO 16264, 2006)

Norma (PN-EN ISO 16264, 2006) zawiera opis zastosowania metody analizy przepływowej (FIA i CFA) do oznaczania krzemianów w różnych rodzajach wód (np. woda do spożycia, podziemna, powierzchniowa, odcieki i ścieki). Metodę stosuje się do oznaczania krzemianów (SiO_2) w zakresie stężeń od 0,2 mg/L do 20 mg/L.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania krzemionki w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1 i D2.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia krzemionki w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (spektrofotometrycznych) i D2 (ICP-OES).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie krzemionki, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Cook J.M., Miles D.L., 1980: *Methods for the chemical analysis of groundwater*. Inst. of Geol. Scienc, Report 80/5, 55p., Ed. London Her Majesty's Stationary Office. London.

Dobrzyński D., 2009: *Rola częściowych równowag chemicznych w kontrolowaniu aktywności krzemu w sudeckich wodach leczniczych.* Biuetyn PIG, tom 436, s. 87-94.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New Yooork, London, Paris, Tokio 804 pp.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Kabata-Pendias A.,Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd.2. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa. 398 s.

van Lelyveld H., Zoeteman B.C.J. (red.), 1981: *Water Supply and Health*. Proc. of Intern. Symp., Noordwijkeachout 27-29 August 1980, Studies in Environm. Science. v. 12, 397p. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd.Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Stumm W., Morgan J., 1996: *Aquatic chemistry*. Wyd. 3. Wiley, New York.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 16264:2006: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczalnych krzemianów metodą analizy przepływowej (FIA i CFA) z detekcją fotometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-C-04638-02:1989: *Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Sposób obliczania bilansu jonowego wody*. PKN, Warszawa.

PN-C-04567-02:1971: *Oznaczanie krzemionki zdysocjowanej metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04567-08:1971: *Oznaczanie krzemionki ogólnej metodami kolorymetrycznymi*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04567-09:1989. *Woda i ścieki – Badania zawartości krzemionki – Oznaczanie krzemionki ogólnej zdysocjowanej i niezdysocjowanej w zakresie 0,01 do 5,0 mg/l metodą spektrofotometryczną*. PKN, Warszawa.

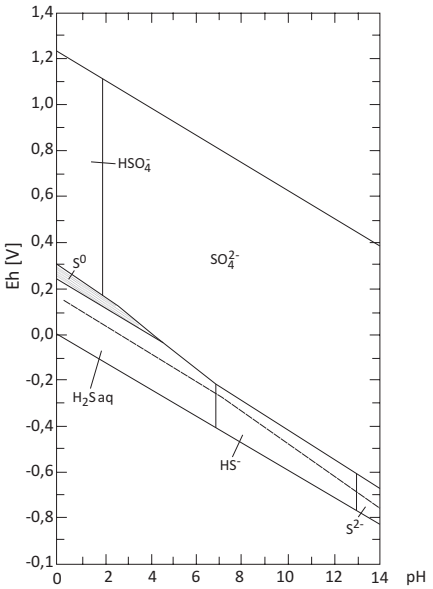
14.9 Siarczany

Parametr	**Siarczany (SO_4)**	(CAS: 14808-79-8)
Jednostki	mg SO_4/L	
Typowe formy występowania w wodzie	SO_4^{2-}, $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $NaSO_4^-$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	5–60 mg SO_4/L	
Anomalie	100–8000 mg SO_4/L	
Wartość progowa (TV), PL	250 mg SO_4/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, E	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	60 mg SO_4/L
	II	250 mg SO_4/L
	III	250 mg SO_4/L
	IV	500 mg SO_4/L
	V	> 500 mg SO_4/L
MPL	EU	250 mg SO_4/L
	PL	250 mg SO_4/L
	WHO	nie określono
	USA	250 mg SO_4/L (MPL-drugorzędny)
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, **PE**, **PTFE**
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	+1-5°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	WAG	+
	IC	++
	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
	TURBID	+
PQL	5 mg SO_4/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	96,046	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	K, R = 1
	rozpad/biodegradacja	f(Eh), trwały (utl.), nietrwały (red.)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

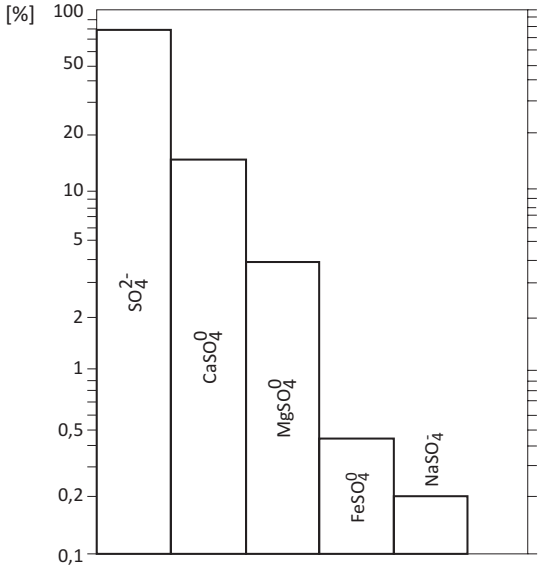
Anion siarczanowy SO_4^{2-} stanowi podstawową formę migracji siarki w wodach podziemnych. Głównym źródłem siarczanów w wodach naturalnych strefy aktywnej wymiany wód są procesy wietrzenia i ługowania skał oraz procesy biochemiczne zachodzące w warstwach wodonośnych. Forma występowania związków siarki w wodach zależy silnie od warunków utleniająco-redukcyjnych (rys. 14.9.1), gdyż siarka może występować aż na 6 stopniach utlenienia, począwszy od dwuelektroujemnej w H_2S, HS^- i S^{2-} do sześciododatniej w jonie SO_4^{2-}.

Oprócz pokazanych form podstawowych w wodzie może występować wiele bardziej złożonych ugrupowań jonowych, które można obliczyć np. programem PHREEQC



Rysunek 14.9.1. Pola dominacji form występowania siarki w wodzie podziemnej zawierającej 96 mg/L związków siarki w przeliczeniu na SO_4^{2-}. Linia przerywana jest granicą równowagi redox między rozpuszczonym CO_2, a metanem (wg (Hem, 1989)).

(Parkhurst, Appelo, 1999; Merkel, Planer-Friedrich, 2005) lub WATEQ wg (Bull i in., 1987) por. rys. 14.9.2.

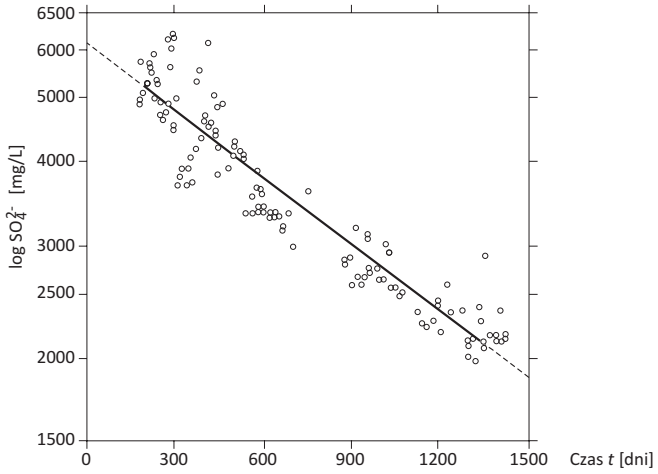


Rysunek 14.9.2. Specjacje siarczanów w typowej wodzie z utworów czwartorzędowych (por. tab. 16.3) na podstawie obliczeń programem WATEQ wg (Ratajczak, Witczak, 1983).

Poważnym źródłem siarczanów w płytkich wodach podziemnych jest utlenianie siarki wprowadzanej do obiegu przez człowieka:

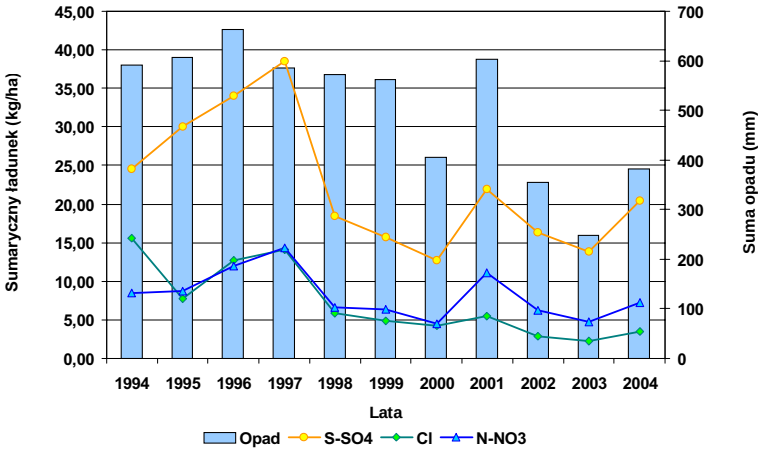
- w procesie spalania paliw kopalnych i wytopu metali z rud siarczkowych (emisja SO_2, kwaśne deszcze);
- w procesie składowania odpadów górniczych (skały zawierające siarczki – por. rys. 14.9.3);

- przez utlenianie organicznej siarki zawartej w glebie oraz w ściekach i składowiskach odpadów komunalnych.



Rysunek 14.9.3. Przebieg wyługowywania siarczanów (SO_4^{2-}) wodami infiltracyjnymi przesiąkającymi przez 1,5 m warstwę odpadów górniczych (łupki karbońskie z górnośląskiej serii piaskowcowej z KWK Szczygłowice). Źródłem siarczanów jest utlenianie siarczków żelaza zawartych w odpadach. Opis doświadczenia por. (Twardowska i in., 1988) oraz (Witczak, Postawa, 1993).

Stężenie siarczanów w opadach atmosferycznych w Polsce zależy od stopnia zanieczyszczenia powietrza. W Polsce południowej średnie miesięczne stężenie siarczanów w opadzie całkowitym w latach 1987–1989 wynosiło dla 5 stacji około 8–28 mg SO_4/L (Turzański, 1991). Maksymalne dla tych stacji od 25 do 162 mg/L. Aktualnie, na skutek postępu w ochronie środowiska stężenie to spadło w całej Polsce. Przykładowo na rys. 14.9.4 pokazano zmianę stężeń wybranych składników w opadach obserwowanych w jednej ze stacji Zintegrowanego Monitoringu Środowiska w NE Polsce.



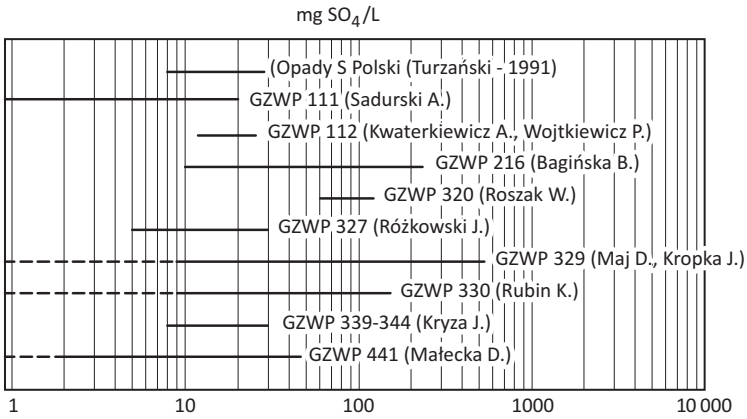
Rysunek 14.9.4. Spadek zawartości siarki siarczanowej w opadach wg pomiarów w stacji bazowej Puszcza Borecka należącej do Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego (Kostrzewski (red.), 2006).

Zanieczyszczenia wód podziemnych siarczanami mogą się wiązać z różnorodną działalnością człowieka (Kleczkowski (red.), 1984). Są to zanieczyszczenia obszarowe związane np. z emisją SO_2 do atmosfery, wpływem rolnictwa i zabudowy wiejskiej z nieuporządkowaną gospodarką wodno-ściekową.

Do ognisk małopowierzchniowych i średniopowierzchniowych należą składowiska odpadów komunalnych i przemysłowych. Praktycznie każdy typ działalności gospodarczej wiąże się z emisją odpadów lotnych, ciekłych lub stałych zawierających siarczany lub związki siarki zdolne do przetwarzania w siarczany (Macioszczyk, 1987; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). W związku z tym jon siarczanowy SO_4^{2-} jest obok jonu chlorkowego podstawowym wskaźnikiem przenikania zanieczyszczeń do wód podziemnych.

Widać to dla przykładu na powiązaniu wzajemnym wskaźników zanieczyszczenia wód podziemnych NNO_3, Cl i SO_4^{2-} zależnie od izolacji warstwy wodonośnej (rys. 14.4.5).

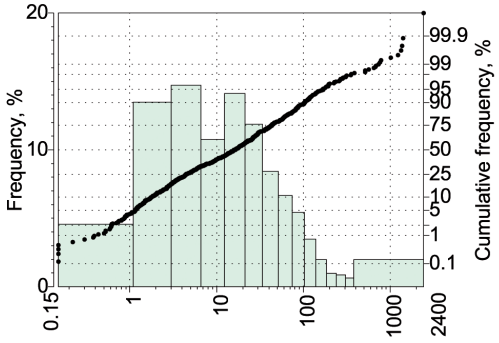
Wody wybranych GZWP w Polsce zawierają najczęściej kilkadziesiąt mg SO_4/L (rys. 14.9.5). Zbiorniki pod wpływem dużej antropopresji do kilkuset mg/L (GZWP-329).



Rysunek 14.9.5. Tło hydrogeochemiczne siarczanów SO4 dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 216 – Q-piaski sandrowe, GZWP 320 – Q-pradolina Odry, GZWP 327 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika, GZWP 329 – Trias – niecka bytomska, GZWP 330 – Trias gliwicki, GZWP 339, 344 – krystalinik masywu Sudetów, GZWP 441 – Tatry serie wierchowe i reglowe.

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.9.6) wykazują stężenia siarczanów od $<0{,}3$ do 1400 mg/L z medianą 16 mg/L.



Rysunek 14.9.6. Rozkład stężeń siarczanów [mg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na lognormalny charakter rozkładu.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Stężenia SO_4^{2-} w naturalnych wodach podziemnych mogą uzyskiwać wartości do około 2000 mg/L w obszarach występowania gipsów ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Rozpuszczalność gipsu (około 2,5 g/L) stanowi ważną barierę ograniczającą istotny wzrost stężenia siarczanów w wodach słonych i solankach. W typowych wodach naturalnych przy dużych mineralizacjach udział procentowy SO_4^{2-} w związku z tym maleje (por. rozdz. 3.1). Stężenia SO_4^{2-} przekraczające 2000–3000 mg/L zdarzają się w wodach o niskiej zawartości wapnia, kiedy nie występuje bariera rozpuszczalności $CaSO_4$.

Dzieje się tak w strefie utleniania siarczków jeśli skały nie zawierają węglanów wapnia. Wody opadowe przesiąkające przez składowiska odpadów skał karbońskich w GZW osiągają stężenia SO_4^{2-} do około 6000 mg/L (por. rys. 14.9.3).

Wysokie stężenia siarczanów są przykładowo obserwowane:

- w otoczeniu składowisk popiołów – średnio 670 mg/L, maksymalnie 2300 mg/L;
- w otoczeniu mokrych i suchych składowisk, odpadów górniczych i przemysłowych kilkaset do 3000 mg/L (Twardowska i in., 1988; Duda, Witczak, 2003; Szczepańska, Twardowska, 2004);
- w otoczeniu składowisk odpadów komunalnych – 340–3000 mg/L (Batstone i in., 1989);
- przy odwodnieniach i eksploatacji ujęć wskutek utleniania siarczków w wytworzonej strefie aeracji (Kleczkowski (red.), 1984; Górski, 2007).

W warunkach utleniających siarczany (SO_4^{2-}) są trwałe i zazwyczaj nie ulegają sorpcji i dlatego są dobrym wskaźnikiem migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych. W warunkach silnie redukcyjnych mogą ulegać biochemicznej redukcji do siarkowodoru i siarczków.

C Toksyczność

Siarczany występujące w wodach naturalnych nie są traktowane jako element toksyczny. Przy wysokich stężeniach rzędu 1000 mg/L mogą działać przeczyszczająco (Dojlido, 1995). Woda zawierająca siarczany, szczególnie magnezu i sodu ma smak gorzkawy. Próg smakowy zależy od rodzaju kationów, ale generalnie smak SO_4 można wyczuć powyżej stężenia 250 mg/L (WHO, 2011). Wody o stężeniu siarczanów powyżej 250 mg/L są agresywne względem betonu (niszczą beton przez tworzenie się soli zwiększających objętość).

Dopuszczalne stężenia siarczanów w wodach przeznaczonych do spożycia są wyznaczane głównie ze względu na walory smakowe wody i działanie przeczyszczające:

- POLSKA: 250 mg SO_4/L,
- EU: 250 mg SO_4/L,
- WHO: nie określono,
- USA: 250 mg SO_4/L (MPL-drugorzędny).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Siarczany w wodach podziemnych oznaczane są najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 4500-SO_4. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na oznaczanie tego wskaźnika w warunkach terenowych, w różnych zakresach oznaczeń, np. spektrofotometr DR2800 2–70 mg/L (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania siarczanów (Standard methods, 2012).

Dodatkowo można metodami ICP-MS i ICP-OES oznaczyć siarkę i przeliczyć ją na siarczany.

D.1 Metoda grawimetryczna (wagowa) (PN-ISO 9280, 2002)

W normie (PN-ISO 9280, 2002) opisano grawimetryczną metodę oznaczania siarczanów(VI) w wodzie.

Metoda ta może być stosowana w analizie wszelkich rodzajów wód, łącznie z wodą morską i większością ścieków przemysłowych. Pozwala na oznaczanie siarczanów w zakresie od 10 do 5000 mg/L. Po rozcieńczeniu próbki laboratoryjnej możliwe jest oznaczanie stężeń wyższych.

Oznaczenie polega na strąceniu siarczanów w roztworze zakwaszonym kwasem solnym za pomocą chlorku barowego w postaci trudno rozpuszczalnego siarczanu barowego. Po odsączeniu, wyprażeniu i zważeniu wytrąconego osadu zawartość jonów siarczanowych oblicza się z masy otrzymanego siarczanu barowego.

W oznaczeniu mogą przeszkadzać: zawiesiny, krzemionka, żelazo, siarczki i siarczyny. Usunięcie interferencji następuje odpowiednio przez filtrowanie, wydzielenie krzemionki >25 mg/L, strącenie żelaza oraz utlenienie siarczków i siarczynów i odjęcie od wyników ich zawartości oznaczonej innymi metodami.

Precyzja metody oszacowana w oparciu o wyniki badań międzylaboratoryjnych (PN-ISO 9280, 2002) w warunkach powtarzalności zmienia się w zakresie od 1,6–0,8% a w warunkach odtwarzalności 3,3–1,0% (dla stężeń od 210 do 1160 mg/L).

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód. Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujący zakres oznaczeń siarczanów metodą grawimetryczną: 10–5000 mg/L (AB 176). Obejmuje on częściowo naturalne stężenia siarczanów w wodach podziemnych.

D.2 Metoda chromatografii jonowej IC (PN-EN ISO 10304-1, 2009)

Opisana w normie (PN-EN ISO 10304-1, 2009) metoda pozwala na równoczesne oznaczanie siarczanów wraz z innymi anionami (por. rozdz. 14.11).

Podana w normie granica oznaczalności dla siarczanów to 0,1 mg/L. Granica ta zależy od matrycy i wpływu czynników przeszkadzających. Zakres roboczy można rozszerzyć do niższych stężeń (np. do 0,01 mg/L), stosując odpowiednie przygotowanie próbki (np. warunki analiz śladowych, technikę wstępnego zatężania) i/lub stosując detektor UV.

Chromatografia jonowa jest techniką zazwyczaj mało kłopotliwą, chociaż pewne interferencje są możliwe. Stosowany jest przeważnie proces analityczny w pełni zautomatyzowany.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 10304-1, 2009) – dla próbki wody do picia o stężeniu siarczanów 75 mg/L uzyskano powtarzalność 1,4%, a odtwarzalność 4,2%.

Jest to metoda powszechnie stosowana przez laboratoria. Akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń siarczanów:

- 0,1–170 000 mg/L (AB 145);
- 0,1–500 mg/L (AB 176);
- 0,5–500 mg/L (AB 283);
- 1–10 000 mg/L (AB 918).

Zakresy te obejmują typowe stężenia siarczanów w wodach podziemnych.

D.3 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie siarki wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Metodą tą oznacza się siarkę ogólną S, co w typowych wodach naturalnych jest zbieżne z zawartością SO_4^{2-}. W przypadku obecności innych form siarki w roztworze należy je oznaczyć innymi metodami i odjąć od wyniku uzyskanego metodą ICP-OES.

Granica oznaczalności siarki tą metodą wynosi 13 μg/L (przy długości fali 180,669 nm).

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu siarki 19,18 mg/L, 16 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 2,1% a odtwarzalność 4,7% (PN−ENISO 11885:2009).

Metoda ICP-OES nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód do oznaczania siarczanów. Przykładowe laboratorium akredytowane deklaruje następujący zakres oznaczeń siarczanów tą metodą: 3,0–30 000 mg/L (AB 1050). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia siarczanów w wodach podziemnych.

D.4 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie siarki wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). Tą metodą również oznacza się siarkę ogólną S, co w typowych wodach naturalnych jest zbieżne z zawartością SO_4^{2-}.

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności siarki metodą ICP-MS wynosi 1 mg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje następujący zakres oznaczeń siarczanów: 3–30 000 mg/L (AB 1050). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia tego wskaźnika w wodach podziemnych.

D.5 Metoda turbidymetryczna (PN-C-04566-10, 1979; Fishman, Friedman (red.), 1989; Fresenius i in. (red.), 1988)

Siarczany dodatkowo można oznaczać metodą turbidymetryczną, w zakresie 0,5–10 mg/L wg PN-C-04566-10 (1979), a 0,2–1000 mg/L wg (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Metoda ta nie jest metodą referencyjną, zatem przed zastosowaniem należy udowodnić jej równoważność.

Jony siarczanowe strąca się z roztworu zakwaszonego kwasem solnym za pomocą chlorku barowego. Zmętnienie próbki wytrąconym siarczanem baru mierzy się spektrofotometrycznie przy długości fali 420 nm (PN-C-04566-10, 1979), 490 nm (Fresenius i in. (red.), 1988) oraz 340 nm (dla zakresu 0,2–10 mg/L), 410 nm (dla zakresu 10–200 mg/L) i 458 nm (dla zakresu 200–1000 mg/L) wg (Fishman, Friedman (red.), 1989). W tym ostatnim przepisie stosuje się dodatek żelatyny dla trwałego utrzymania zawiesiny.

W oznaczeniu mogą przeszkadzać: mętność >20 mg/L, barwa >50 mg Pt/L, krzemionka >25 mg/L (>200 mg/L wg (Fishman, Friedman (red.), 1989)).

Usunięcie interferencji następuje odpowiednio przez filtrowanie, mineralizację substancji organicznych oraz strącenie i oddzielenie krzemionki. Precyzja metody wg (PN-C-04566-10, 1979) wynosi około ±10%.

Laboratoria nie stosują powszechnie tej metody.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania siarczanów w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1 i D2.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia siarczanów w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie metody chromatografii jonowej (D2), gdyż pozwala na jednoczesne oznaczenie kilku anionów w próbce, a dodatkowo jest mniej pracochłonna niż meoda wagowa. Dodatkowo poleca się metody ICP-OES (D3) i ICP-MS (D4).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie siarczanów, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. (red.), 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Techn. Paper No 93 vol. I-III. Washington DC.

Bull J.W., Nordstrom D.K., Zachman D.W., 1987: *A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ 2 with revised data base.* U.S. Geol. Surv. Open File Rept.; 87-50, Washington.

Duda R., Witczak S., 2003:*Modeling of the transport of contaminants from the Żelazny Most flotation tailings dam.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią ; t. 19 z. 4 s. 69–88.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments.* Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New Yooork, London, Paris, Tokio 804 pp.

Górski J., 2007: *Zagrożenia antropogeniczne wód podziemnych.* [w:] Paczyński B., Sadurski A. (red.): Hydrogeologia regionalna Polski. Tom I, rozdz.13.1. Wyd. Min. Środowiska. Warszawa

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Kleczkowski A. i in., 1984: *Ochrona wód podziemnych*, 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Kostrzewski A. (red.), 2006: *Stan, przemiany i funkcjonowanie geoekosystemów Polski w latach 1994–2004 na podstawie Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, GIOŚ Warszawa, ISBN 83-7217-292-7.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

Merkel B.J., Planer-Friedrich B., 2005: *Groundwater geochemistry. A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems*. Springer Verlag, Berlin, 200 pp.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999: *User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 326 p.

Ratajczak T., Witczak S., 1983: *Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe*. Zesz. nauk. AGH ser. Geologia z. 29, 229 p.

Standard methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Szczepańska J., Twardowska I., 2004: *Mining waste.* W: Solid waste: assessment, monitoring and remediation/eds. Irena Twardowska [et al.]. – Amsterdam [etc.]: Elsevier, 2004. Waste Management Series; vol. 4, p. 319–385

Turzański K.P., 1991: *Zanieczyszczenie wód opadowych południowej Polski. Kwaśne deszcze i ich monitoring*. Zeszt. Nauk. AGH Sozologia i Sozotechnika nr 34, 106 s. Kraków.

Twardowska I., Szczepańska J., Witczak S., 1988: *Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie*. PAN, Inst. Podstaw Inż. Środ. Prace i Studia 35. Wyd. Ossolineum Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Łódź, 251 s.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Witczak S., Postawa A., 1993: *The kinetics of sulphides oxidation in the coal mine spoils of the Upper Silesian Coal Basin, pilot scale test.* [W:] Skarżyńska K.M. [Edit.] Proc. 4-th Intern. Symp. on the Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes, Kraków, 6-10 September 1993. p.37-43, Univ. of Agriculture Kraków.

PN-C-04566-10:1979: *Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarczanów metodą turbidymetryczną*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 9280:2002: *Jakość wody – Oznaczanie siarczanów(VI) – Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-1:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów*. PKN, Warszawa.

14.10 Wodorowęglany

Parametr	**Wodorowęglany jako HCO_3^-**, patrz: 13.13 Zasadowość	
Jednostki	mg HCO_3^-/L	
Typowe formy występowania w wodzie	HCO_3^-, $CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	60–360 mg HCO_3^-/L	
Anomalie	600–n · 6000 mg HCO_3^-/L	
Wartość progowa (TV), PL	500 mg HCO_3^-/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	200 mg HCO_3^-/L
	II	350 mg HCO_3^-/L
	III	500 mg HCO_3^-/L
	IV	800 mg HCO_3^-/L
	V	> 800 mg HCO_3^-/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	oznaczenie obowiązkowo w terenie
Metody analityczne	V	++
PQL	5 mg HCO_3^-/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	61,0	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Wodorowęglany HCO_3^- są jednym z głównych anionów niezbędnym do przeprowadzenia bilansu analizy i oceny błędu analizy oraz określenia typu hydrogeochemicznego wody. Z tego powodu wodorowęglany są ważnym wskaźnikiem charakteryzującym stan chemiczny wody podziemnej. Należy mieć na względzie, że przy odczynie pH > 8,3 oprócz wodorowęglanów mogą wystąpić jony węglanowe CO_3^{2-} będące drugim stopniem dysocjacji kwasu węglowego. Wodorowęglany i węglany są najczęściej obliczane na podstawie oznaczenia zasadowości i dlatego dalszy opis umieszczony jest w rozdziale 13.13 Zasadowość.

14.11 Oznaczenie 7 anionów metodą chromatografii jonowej IC

Metoda cieczowej chromatografii jonowej opisana w normie PN-EN ISO 10304-1 (2009) służy do oznaczania w wodzie do spożycia, wodzie deszczowej, wodzie podziemnej, ściekach, odciekach i w wodzie morskiej następujących anionów: azotanów (NO_3^-), azotynów (NO_2^-), bromków (Br^-), chlorków (CI^-), fluorków (F^-), ortofosforanów (PO_4^{3-}) i siarczanów (SO_4^{2-}).

A Uwagi wstępne

Chromatografia jonowa jest działem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Określenia te podkreślają najważniejsze zalety metody: wysoką sprawność, dobrą rozdzielczość, dużą szybkość procesu i stosowanie wysokich ciśnień. W chromatografii jonowej procesy rozdziału oparte są na reakcji wymiany jonowej, a standardowym detektorem jest konduktometr. Fazę stacjonarną stanowią wymieniacze jonowe – jonity[2] a fazę ruchomą wodne, lub wodno-organiczne, rozcieńczone roztwory kwasów, zasad oraz soli (Szczepaniak, 2010).

Wielką zaletą metody jest możliwość precyzyjnego oznaczenia podstawowych anionów z jednej niedużej próbki wody. Ma to istotne znaczenie dla monitoringu wód podziemnych ułatwiając przesyłanie próbek wody.

Technika chromatografii jonowej jest konkurencyjna w stosunku do innych technik analitycznych, np. spektrofotometrycznych i elektroanalitycznych, także stosowanych do oznaczania wyżej wymienionych anionów w materiałach środowiskowych, szczególnie w aspekcie selektywności i czułości oznaczeń (granice wykrywalności na poziomie ng/L i μg/L) (Balcerzak, Janiszewska, 2011; Janiszewska, Balcerzak, 2010). Szczegółowy opis metody w odniesieniu do wód i ścieków można znaleźć w publikacji (Michalski, 2006).

Przedstawiona poniżej opis metody chromatografii jonowej opiera się na normie (PN-EN ISO 10304-1, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów".

B Zakres stosowania metody

Norma (PN-EN ISO 10304-1, 2009) opisuje metodę oznaczania rozpuszczonych bromków, chlorków, fluorków, azotynów, azotanów, fosforanów i siarczanów w wodzie, np. wodzie do spożycia, wodzie deszczowej, wodzie podziemnej, ściekach, odciekach i w wodzie morskiej, za pomocą cieczowej chromatografii jonowej.

Zakresy stężeń analizowanych wskaźników zestawione są w tabeli 14.11.1.

Najniższe oznaczane stężenia wynoszą 0,05 mg/L dla bromków i azotynów oraz 0,1 mg/L dla chlorków, fluorków, azotanów, ortofosforanów i siarczanów. Granica oznaczanych stężeń zależy od matrycy i wpływu czynników przeszkadzających. Zakres roboczy można rozszerzyć do niższych stężeń (np. do 0,01 mg/L), stosując odpowiednie przygotowanie próbki (np. warunki analiz śladowych, technikę wstępnego zatężania) i/lub stosując detektor UV (do oznaczania bromków, azotanów i azotynów)

Przy stężeniach zbyt wysokich, przeciążających kolumnę lub interferujących z blisko siebie wymywanymi składnikami, próbkę można rozcieńczyć lub zastosować mniejszą objętość iniekcji próbki. Rozcieńczenie lub mniejsza objętość obniży granicę wykrywalności wszystkich 7 anionów.

[2] Substancje wielkocząsteczkowe o budowie jonowej, zdolne do wymiany własnych jonów na inne jony obecne w roztworze.

Tabela 14.11.1. Zakresy oznaczeń anionów metodą IC wg (PN-EN ISO 10304-1, 2009))

Anion	Zakres oznaczeń [mg/L]
Azotany (NO_3^-)	0,1–50
Azotyny (NO_2^-)	0,05–20
Bromki (Br^-)	0,05–20
Chlorki (Cl^-)	0,1–50
Fluorki (F^-)	0,01–10
Ortofosforany (PO_4^{3-})	0,1–20
Siarczany (SO_4^{2-})	0,1–100

Analizy muszą być wykonane na próbce wody przefiltrowanej przez filtr membranowy 0,45 μm ale nie zakwaszonej. Próbkę należy stabilizować przez schłodzenie do temperatury 4–6 °C lub zamrożenie do chwili rozpoczęcia analizy. W przypadku oznaczania azotynów naczynie należy całkowicie napełnić próbką. Aby uniknąć ryzyka zmian stężenia, analizy należy wykonać jak najszybciej po pobraniu próbki.

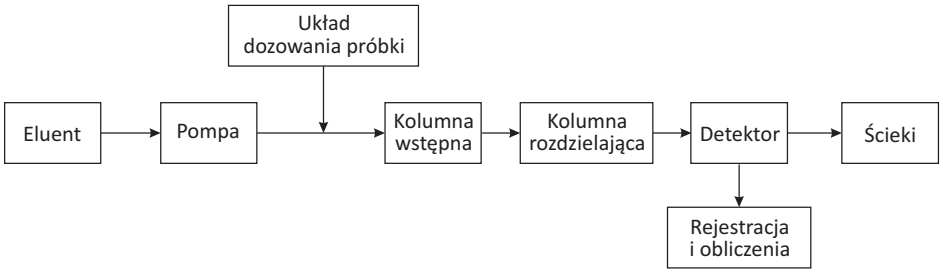
Do pobierania próbek należy stosować wyłącznie nowe lub dokładnie przepłukane naczynia wykonane z politetrafluoroetylenu (PTFE) lub polietylenu. Nie należy stosować do czyszczenia naczyń silnych kwasów mineralnych ani alkalicznych detergentów.

C Zasada metody

W chromatografii jonowej rozdział chromatograficzny jonów następuje w fazie ciekłej na kolumnie rozdzielającej. Jako fazy stacjonarne stosuje się wymieniacze anionowe o małej pojemności, zaś fazami ruchomymi są zazwyczaj wodne roztwory soli słabych kwasów jednozasadowych i dwuzasadowych.

Detekcja najczęściej odbywa się za pomocą detektora konduktometrycznego, niekiedy w połączeniu z urządzeniem tłumiącym (np. wymieniacz kationowy), obniżającym przewodność właściwą eluentu i przekształcającym rozdzielone na kolumnie aniony w odpowiadające im kwasy.

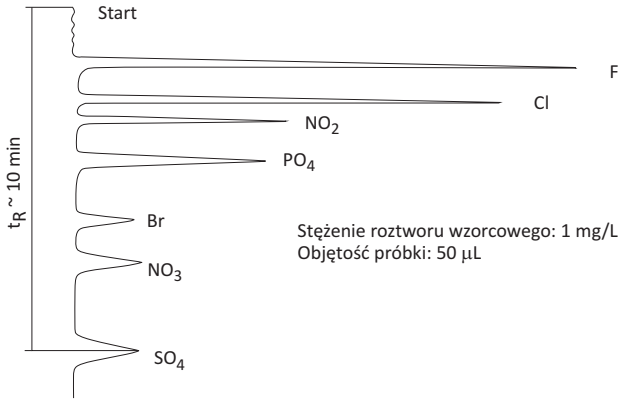
Próbka jest iniekowana do chromatografu jonowego i przepompowywana przez trzy różne kolumny jonowymienne do detektora przewodności elektrycznej (rys. 14.11.1).



Rysunek 14.11.1. Układ chromatografu jonowego.

Pierwsze dwie kolumny (kolumna wstępna i rozdzielająca) są wypełnione anionowym wymieniaczem jonowym o niskiej pojemności. Dozwolone jest stosowanie bezpośrednio kolumny rozdzielającej z pominięciem kolumny wstępnej. Jony są rozdzielane w oparciu o ich powinowactwo do pozycji wymiennych wymieniacza. Ostatnia kolumna (tłumiąca, supresor) obniżająca siłę jonową roztworu jest wypełniona żywicą jonowymienną w formie wodorowej. Kolumna ta redukuje tło przewodności eluentu do niskiego lub pomijalnego poziomu i przetwarza aniony próbki do ich formy

kwasowej. Aniony w formie kwasowej rozdzielone na kolumnach są mierzone w detektorze przewodności elektrycznej. Identyfikacja poszczególnych jonów na chromatografie (rys. 14.11.2) opiera się na czasie ich retencji przez porównanie z roztworami wzorcowymi. Ocena stężenia polega na pomiarze wysokości lub powierzchni piku na chromatogramie próbki i porównaniu go z chromatogramem roztworu wzorcowego o znanym stężeniu.



Rysunek 14.11.2. Typowy chromatogram dla siedmiu anionów (za (PN-EN ISO 10304-1, 2009)).

Podczas analizy kolumna obniżająca siłę jonową będzie się powoli wyczerpywać i będzie wymagać regeneracji. Można tego uniknąć przez zastosowanie specjalnego wypełniacza, który regeneruje się w sposób ciągły.

D Interferencje

W oznaczaniu nieorganicznych anionów mogą przeszkadzać niektóre kwasy nieorganiczne, takie jak: kwas malonowy, kwas maleinowy i kwas jabłkowy, jeśli występują w dużych stężeniach. W oznaczaniu fluorków przeszkadzają kwasy: mrówkowy i octowy oraz węglany, nawet jeśli występują w małych stężeniach. Kwasy mrówkowy i octowy pojawiają się np. na chromatogramie między fluorkami i chlorkami.

W przypadku dużych różnic w stężeniach oznaczane aniony mogą się nie rozdzielać. Np. pik od 1 mg/L bromków w obecności stężenia chlorków ponad 1000 mg/L zostaje całkowicie wchłonięty przez pik chlorkowy.

W oznaczaniu mogą ponadto przeszkadzać kwasy nieorganiczne, takie jak kwas fluoroborowy lub kwas chlorowy(III).

Woda zainiekowana w postaci próbki może wywołać na chromatogramie ujemny pik lub dołek w momencie jej wymycia, gdyż jej przewodność jest zazwyczaj mniejsza niż roztworu przemywającego. Dołek na chromatogramie umiejscowiony jest zwykle między F^- i Cl^- (rys. 14.11.2). Interferencja każdego piku położonego przy takim obniżeniu musi być właściwie uwzględniona w celu dokładnej oceny. Spadek przewodności pod wpływem wodorowęglanów i węglanów może być wyeliminowany przez wprowadzenie do próbki wodorowęglanów i węglanów w ilości bliskiej stężeniu ich w eluencie użytym do analizy. Można to uzyskać dwoma sposobami:

- rozcieńczając próbkę eluentem jeśli zachodzi potrzeba rozcieńczenia przed analizą,
- dodając 1 mL stężonego eluentu (100 razy większe stężenie wodorowęglanów i węglanów niż w eluencie) do 100 mL próbki.

Nieoczekiwane późno wymywane piki mogą być potencjalnym źródłem interferencji. Pik występujący około 2 minuty po siarczanach obserwuje się np: w niektórych wodach opadowych (przypuszczalnie pochodzi od szczawianów).

E Aparatura

Przykłady i opisy systemów chromatografii jonowej można znaleźć np. na stronie http://www.aga-analytical.com.pl/index.php?page=systemy.

W skład układu do chromatografii jonowej wg normy (PN-EN ISO 10304-1, 2009) powinny wchodzić następujące elementy:

- zbiornik eluentu;
- pompa niskopulsacyjnej;
- układ dozowania próbki (np. pętla probiercza o objętości 50 μL);
- kolumna wstępna;
- kolumna analityczna o wymaganej zdolności rozdzielczej;
- detektor konduktometryczny z urządzeniem tłumiącym lub bez niego;
- urządzenie rejestrujące (np. integrator z ploterem).

Norma określa wymagania jakościowe dotyczące zasadniczej części układu – kolumny rozdzielczej. Zdolność rozdzielcza kolumny zależy od wypełnienia i rodzaju eluentów. Do analizy wód czystych należy stosować wyłącznie kolumny pozwalające jednoznacznie rozdzielać na poziomie linii podstawowej wszystkie składniki wprowadzonego roztworu wzorcowego zawierającego siedem anionów na poziomie stężeń 1 mg/L (rys. 14.11.2). Zdolność rozdzielcza kolumny nie powinna być mniejsza niż R = 1,3.

F Odczynniki

F.1 Eluenty

Stosuje się różne eluenty, a ich wybór uzależniony jest od typu kolumny rozdzielającej i detektora. Dokładny skład eluentu ustala się zgodnie z wytycznymi podawanymi przez producenta kolumny.

Norma zawiera przykładowe opisy składu eluentów.

Przy zastosowaniu techniki tłumienia jako eluenty można stosować roztwory wodorotlenku sodu i roztwory soli słabo zdysocjowanych kwasów, takich jak węglan sodu/wodorowęglan sodu, wodorowęglan sodu i czteroboran sodu.

W chromatografii jonowej nie wykorzystującej techniki tłumienia eluentami są roztwory soli (np. wodoroftalanu potasu, kwasu p-hydroksybenzoesowy, boranu sodu/glikonianu sodu i benzoesanu sodu). Stężenie soli mieści się w zakresie od 0,0005 mol/L do 0,01 mol/L.

Do jednoczesnego oznaczania 7 anionów użyteczny jest eluent – wodoroftalan potasu. W celu jego przygotowania w kolbie pomiarowej pojemności 5000 mL należy umieścić 50 mL stężonego roztworu eluentu, rozcieńczyć wodą do kreski i doprowadzić pH do 8,5. Roztwór zawiera 0,001 mol/L wodoroftalanu potasu.

F.2 Roztwory wzorcowe podstawowe

Zgodnie z zawartym w normie opisem przygotowuje się roztwory wzorcowe podstawowe każdego z anionów, o stężeniach 1000 mg/L. Wszystkie sole suszy się w temperaturze 105 °C. Roztwory są trwałe przez kilka miesięcy, jeśli są przechowywane w temperaturze od 4 do 6 °C.

Azotyny łatwo utleniają się do azotanów, należy zatem zapewnić stałość ich stężeń.

UWAGA: Jeśli do roztworu podstawowego nie wprowadza się azotynów to można go przechowywać w butelkach TFE w lodówce przez około 1 miesiąc. Jeśli azotyny są wprowadzane to roztwór musi być przygotowywany codziennie. Podany skład roztworu podstawowego jest jedynie przykładowy i może być przygotowany w innych proporcjach.

Można również stosować dostępne w handlu roztwory wzorcowe podstawowe o wymaganym stężeniu.

W zależności od potrzeb z roztworów podstawowych można przygotować roztwory wieloskładnikowe anionów, o różnym składzie i stężeniu. Ryzyko zmian stężeń spowodowanych wzajemnym oddziaływaniem z materiałem naczynia wzrasta wraz ze zmniejszaniem stężeń anionów. Do przechowywania roztworów wzorcowych fluorków i chlorków odpowiednie są naczynia wykonane z politetrafluoroetylenu (PTFE) lub polietylenu. Z doświadczenia wynika, że roztwory wzorcowe azotanów przechowywane w butelkach wykonanych ze szkła borokrzemowego są trwalsze.

W celu uniknięcia wtórnych zanieczyszczeń należy zawsze używać tych samych naczyń do tych samych anionów i stężeń.

F.3 Roztwory anionów do kalibracji

Do kalibracji należy przygotować od 5 do 10 roztworów do kalibracji możliwie dokładnie odpowiadających spodziewanemu zakresowi oznaczanych stężeń. Do tego celu należy użyć roztworu wzorcowego podstawowego lub roztworów wzorcowych wieloskładnikowych.

Na przykład dla zakresów stężeń fluorków, azotynów, ortofosforanów i bromków od 0,1 mg/L do 1,0 mg/L oraz chlorków, azotanów i siarczanów od 1 mg/L do 10 mg/L, należy postępować w następujący sposób: do kolb pomiarowych o pojemności 100 mL odmierzyć pipetą: 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL, 6 mL, 7 mL, 8 mL, 9 mL i 10 mL roztworu wzorcowego wieloskładnikowego, rozcieńczyć wodą do kreski i dodać 1 mL stężonego eluentu.

G Wykonanie oznaczenia

Przed wstrzyknięciem do układu próbkę należy ponownie przesączyć przez sączek membranowy (o wielkości porów 0,45 μm). Jeśli próbka zawiera ponadto substancje organiczne, takie jak kwasy humusowe należy rozważyć zastosowanie kolumny wstępnej (np. zawierającej żywicę z odwróconą fazą RP C18). Służy to ochronie kolumny rozdzielającej.

W celu uzyskania oznaczenia metodą chromatografii jonowej należy wykonać następujące czynności:

- Ustawić parametry pracy chromatografu jonowego zgodnie z instrukcją producenta (np. aparat jest gotowy do pracy, gdy ustabilizuje się linia podstawowa).
- Przeprowadzić kalibrację wg instrukcji podanej w normie.
- Zidentyfikować aniony przez porównanie czasów retencji z czasami retencji na chromatogramach roztworów wzorcowych. Uwzględnić fakt, że czasy retencji mogą zależeć od stężenia i od matrycy próbki. Pole powierzchni (lub wysokość) piku (sygnału) jest proporcjonalne do stężenia anionu.
- Po ustaleniu funkcji kalibracyjnej wykonać analizę przygotowanej próbki.
- Jeżeli stężenie jonów w badanej próbce przekracza zakres sprawdzonej poprawności, próbkę należy rozcieńczyć. W przypadku niższego zakresu stężeń może być konieczne ustalenie nowej funkcji kalibracyjnej.

H Sposób obliczania wyników

Na podstawie pola powierzchni lub wysokości piku oblicza się stężenie masowe anionu ρ_i w roztworze, w miligramach na litr, korzystając z równania kalibracyjnego:

$$\rho_i = \frac{y_i \cdot a_0}{b_i}$$

gdzie:

y_i – wartość zmierzona (wielkość sygnału) jako wysokość piku, w milimetrach lub pole powierzchni piku, np. w milimetrach kwadratowych;

b_i – nachylenie krzywej kalibracyjnej (C·L/mg), np. w mm·L/mg, mm^2·L/mg;

a_0 – punkt przecięcia funkcji kalibracyjnej z osią rzędnych (wartość otrzymana w próbie ślepej (C)), np. w milimetrach lub milimetrach kwadratowych.

W obliczeniach należy uwzględnić wszystkie etapy rozcieńczeń. Wyniki należy podawać co najmniej do trzech cyfr znaczących.

J Precyzja analizy

W normie zamieszczono wyniki badań międzylaboratoryjnych przeprowadzonych w kilku krajach: Austrii, Belgii, Francji, Niemczech, Włoszech, Holandi i Wielkiej Brytanii. Badania były prowadzone z zastosowaniem różnych typów przyrządów i różnych warunków analitycznych zgodnych z wymaganiami metody. W badaniach udział wzięło od 6 do 36 laboratoriów w zależności od rodzaju próbki oraz oznaczanego anionu. Wyniki wskazują, że precyzja (wyrażona jako współczynnik zmienności) w warunkach powtarzalności i odtwarzalności kształtuje się na poziomie kilku do kilkunastu procent. Szczegółowe dane są zamieszczone przy charakterystyce poszczególnych anionów.

K Literatura

Balcerzak M., Janiszewska J., 2011: *Wieloanionowa analiza materiałów środowiskowych techniką chromatografii jonowej*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 50, 2011 r.

Janiszewska J., Balcerzak M., 2010: *Oznaczanie nieorganicznych anionów w wodach oligoceńskich techniką chromatografii jonowej*. Przegląd Geologiczny, vol. 58, nr 1, 2010.

Michalski R., 2006: *Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater*. Critical reviews in analytical chemistry 2006, Vol. 36(2), p. 107-127.

Szczepaniak W., 2010: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wyd. 5. PWN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-1:2001: *Jakość wody - Oznaczanie rozpuszczonych jonów fluorkowych, chlorkowych, azotynowych, ortofosforanowych, bromkowych, azotanowych i siarczanowych za pomocą chromatografii jonowej. Część 1: Metoda dla wód mało zanieczyszczonych*. PKN Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN ISO 10304-1:2009).

PN-EN ISO 10304-1:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów (oryg.)*. PKN, Warszawa.

Parametry nieorganiczne. Kationy

14.12 Amonowy jon (azot amonowy NNH_4)

Parametr	**Amonowy jon (azot amonowy NNH_4)** (CAS: 8007-57-6)	
Jednostki	mg NH_4/L (mg NNH_4/L) mg NH_4/L = 1,288 mg NNH_4/L	
Typowe formy występowania w wodzie	NH_4^+, NH_3	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–1 mg NH_4/L	
Anomalie	5–n·1000 mg NH_4/L	
Wartość progowa (TV), PL	1,5 mg NH_4/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,5 mg NH_4/L
	II	1 mg NH_4/L
	III	1,5 mg NH_4/L
	IV	3 mg NH_4/L
	V	> 3 mg NH_4/L
MPL	EU	0,5 mg NH_4/L
	PL	0,5 mg NH_4/L
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + H_2SO_4 do pH<2
	transport	+1–5 °C, 21 dni
Metody analityczne	VIS	++
	V	+
	COL	++
	CFA/FIA	++
	IC	+
	inne	+
PQL	0,26 mg NH_4/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	18,038 (NH_4)	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	S, D
	rozpad/biodegradacja	f(Eh) utlen. $t_{1/2} \approx$ 1–5 lat

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Jony amonowe (NH_4^+) i amoniak (NH_3) określane są w starszych archiwalnych analizach wód jako azot amonowy (NNH_4). Wyrażenie w formie azotu było wtedy przyjęte jako standardowe, choć nie obowiązujące. Wyrażenie stężenia różnych związków azotowych w przeliczeniu na azot ułatwia ich bilansowanie i porównywanie ze sobą, np. stężenia NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, które zależnie od warunków środowiska mogą przekształcać się z jednej formy w inną. Obecnie stosuje się przeliczenie na jon amonowy NH_4^+. Świadomość tego faktu jest istotna przy korzystaniu z różnych archiwalnych baz danych (np. Bank Hydro) gdyż zdarza się, że jednostki nie są w nich przeliczone.

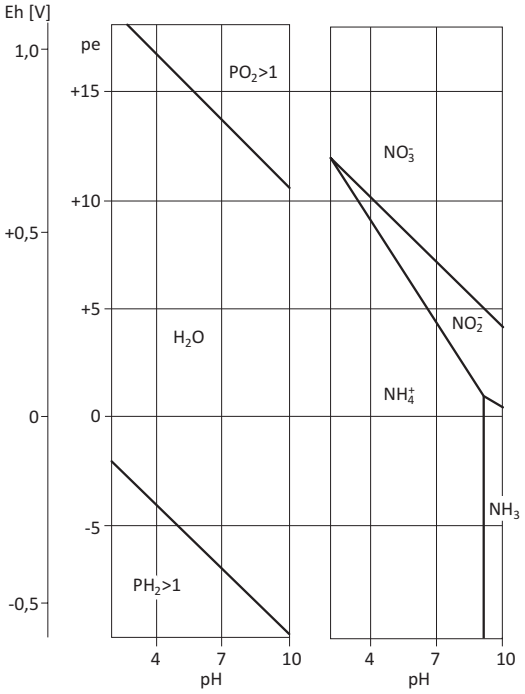
W wodach podziemnych może występować kilka głównych form związków azotowych, których podstawowe źródła i przemiany pokazano na rys. 14.4.2. Są to:

- organiczne związki azotu (N_{org}),
- jony amonowe NH_4^+ (NNH_4),
- azotyny NO_2^- (NNO_2),
- azotany NO_3^- (NNO_3),
- azot gazowy (N_2).

Poza tym w wodach zanieczyszczonych mogą występować oprócz wyżej wymienionych, różnorodne syntetyczne związki azotowe (np. nitrobenzen) oraz toksyczne cyjanki proste (CN^-) i kompleksowe.

Występowanie różnych form azotu zależy istotnie od potencjału utleniająco-redukcyjnego środowiska oraz aktywności mikroorganizmów pośredniczących w reakcjach redox.

Jony amonowe (azot amonowy) to typowe składniki naturalnych wód podziemnych o warunkach redukcyjnych lub przejściowych (rys. 14.12.1). Dotyczy to szczególnie wód wgłębnych i głębinowych, w tym wód leczniczych. Azot amonowy jest z drugiej strony typowym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód podziemnych zwłaszcza płytkich wód gruntowych.



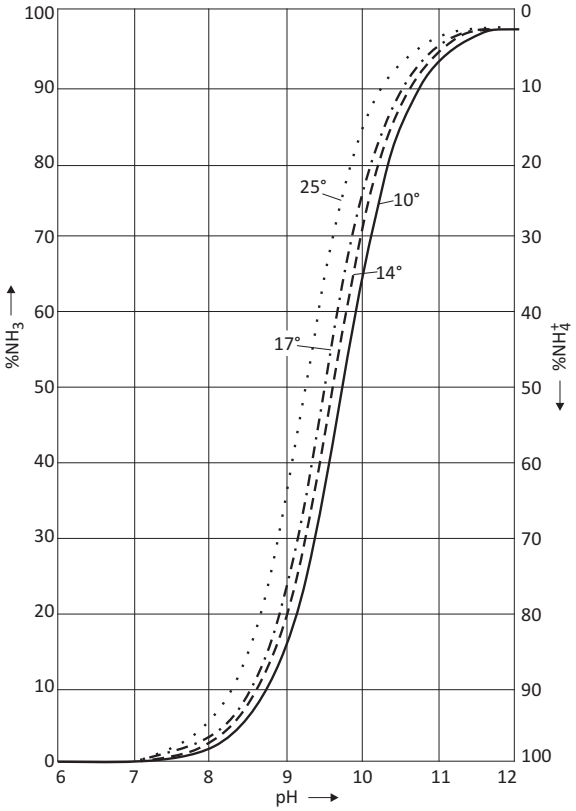
Rysunek 14.12.1. Przykładowy diagram ilustrujący występowanie typowych form azotu zależnie od warunków utleniająco-redukcyjnych (Eh, pe) i pH środowiska wg (Stumm, Morgan, 1996). Obliczenia wykonano przy założeniu, że NH_4^+, NH_3, NO_2^- i NO_3^- są składnikami metastabilnymi względem N_2. Na rysunku dodano obszar warunków Eh i pH strefy aktywnej wymiany wód podziemnych wg (Baas Becking i in., 1960) – por. rys. 13.7.2

Odróżnienie, czy azot amonowy jest składnikiem naturalnym, czy też wskaźnikiem zanieczyszczenia, wymaga głębokiej analizy hydrogeologicznej i hydrochemicznej, szczególnie warunków redox (Eh) i powiązania warunków krążenia wód z występowaniem rzeczywistych i potencjalnych ognisk zanieczyszczeń.

Jon amonowy NH_4^+ (lub azot amonowy NNH_4) podawany w analizie oznacza w istocie sumę jonów NH_4^+ oraz amoniaku rozpuszczonego w wodzie NH_3. Proporcje mię-

dzy tymi składowymi (rys. 14.12.2) zależą od pH roztworu, temperatury i siły jonowej (Fresenius i in. (red.), 1988). W typowych wodach o pH 6,5–8,5 dominuje jon NH_4^+. Jony amonowe mogą również tworzyć bardziej złożone ugrupowania jonowe, które można obliczyć programem określającym specjacje w wodach, np. programem PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999).

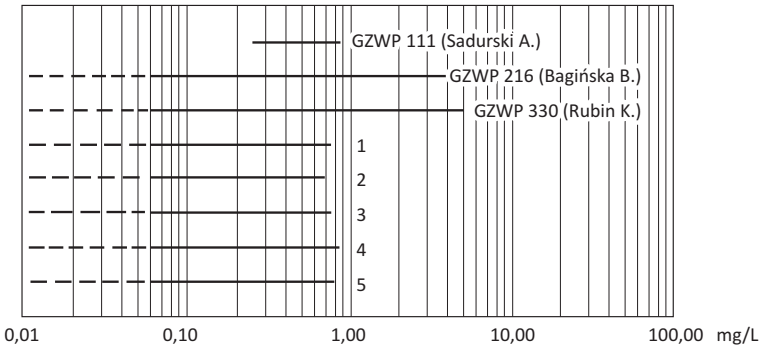
Głównym źródłem jonów amonowych (azotu amonowego) w wodzie jest rozkład materii organicznej zawierającej azot (białka, mocznik itp.).Pochodzenie materii organicznej może być naturalne oraz z różnego typu ognisk zanieczyszczeń antropogenicznych zawierających substancje organiczne (Kleczkowski (red.), 1984). Można tu wymieniać nawozy organiczne (np. obornik, gnojówkę, gnojowicę), ścieki związane z rolnictwem (np. gnojowicę, soki kiszonkowe, odpady przetwórstwa rolnego), ścieki bytowe szczególnie w obszarach nieskanalizowanych oraz składowiska odpadów stałych zawierających materię organiczną, jak odpady komunalne, przemysłowe organiczne i nieorganiczne (np. emisje z fabryk nawozów azotowych), odpady szeregu przemysłów zależnie od stosowanych technologii itp.



Rysunek 14.12.2. Proporcje procentowe między jonem amonowym (NH_4^+), a wolnym amoniakiem (NH_3) zależnie od pH i temperatury wody wg Wokera za (Fresenius i in. (red.), 1988). Siła jonowa roztworu odpowiada w przybliżeniu 500 mg/L substancji rozpuszczonych.

Źródłem azotu amonowego w głębszych wodach podziemnych może być nie tylko proces rozkładu substancji organicznych, ale także proces mikrobiologicznej redukcji azotanów zawartych w wodach (Zurek, 2002). Redukcja azotanów do jonu amonowego (NH_4^+) została opisana np. przez (Keeney, 1989). Patrz też rys. 14.4.2.

O przeciętnych stężeniach azotu amonowego w wodach naturalnych informuje rys. 14.4.3.



Rysunek 14.12.3. Tło hydrogeochemiczne azotu amonowego NNH_4 dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska; GZWP 216 – Q-piaski sandrowe; GZWP 330 – Trias gliwicki. Dane wg (Górski, 1989) podano dla obszarów o typowym zagospodarowaniu z rejonu Wielkopolski: 1 – zabudowa miejska, 2 – zabudowa wiejska, 3 – pola orne, 4 – użytki zielone, 5 – lasy.

Czyste wody naturalne ze strefy zasilania o warunkach utleniających (Eh około 200 mV i więcej) praktycznie nie zawierają jonów amonowych. W wodzie dominują azotany. W strefach głębszych (Eh około 100 mV i mniej) naturalne stężenia jonów amonowych rosną i mogą osiągać rząd jednego do kilku mg/L.

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ w 2003 roku zawartość podstawowych form azotu pokazana na rys. 14.5.2 wskazuje w przypadku NNH_4 na rozkład logarytmiczno-normalny, częściowo nierozpoznany w zakresie poniżej granicy oznaczalności. Maksymalne stężenia zarejestrowano na poziomie kilkunastu mg NNH_4/L. Mediana jest na poziomie 0,07 mg NNH_4/L.

Migracja jonów amonowych w wodach naturalnych jest opóźniona na skutek sorpcji przez materiał warstwy wodonośnej. Krotność opóźnienia R może osiągać wartości rzędu kilku do kilkunastu razy.

W warunkach utleniających jony amonowe zanikają stopniowo w procesach mikrobiologicznej nitryfikacji (rys. 14.4.1), przechodząc w azotyny i azotany. Czas połowiczny biodegradacji $t_{1/2} \cong 1$–5 lat. W procesie nitryfikacji może następować obniżenie pH środowiska, jeśli źródłem jonów amonowych jest siarczan amonowy, np. z imisji pyłów atmosferycznych (Grodzińska-Jurczak, 1993).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalnie wysokie stężenia, rzędu pojedynczych mg NH_4/L do setek, a nawet tysięcy mg/L mogą mieć przyczyny zarówno naturalne, jak również związane z zanieczyszczeniami antropogenicznymi.

Naturalne wody podziemne (wgłębne i głębinowe) ze strefy przejściowej i redukcyjnej zawierają nieraz stężenia rzędu pojedynczych mg/L lub nawet rzędu kilkuset mg/L, np. w wodach mineralnych z siarkowodorem (Hem, 1989) lub wodach towarzyszących złożom węglowodorów. Źródłem NH_4^+ jest głównie beztlenowy rozkład substancji organicznych nagromadzonych w środowisku, z którym stykają się wody.

Antropogeniczne zanieczyszczenia generują wysokie stężenie azotu amonowego głównie w bezpośrednim pobliżu ognisk zawierających substancje organiczne. Wraz z odległością ich względny udział w ogólnej zawartości azotu spada (por. rys. 14.4.7).

(Kempa, 1983) podaje, że odcieki z wysypisk odpadów komunalnych zawierają do 1800 mg NNH_4/L (około 2300 mg NH_4/L). Podobne stężenia do 1700 mg NNH_4/L

podają (Batstone i in., 1989), a nawet do kilku tysięcy mg/L dla składowisk odpadów niebezpiecznych. Wylewiska gnojowicy z farm przemysłowej hodowli mogą dawać np. dla farm tuczników stężenia rzędu 800–2700 mg NNH_4/L, czyli około 1030–3500 mg NH_4/L (Żabowski, Szperliński, 1987).

C Toksyczność

Obecność podwyższonych stężeń azotu amonowego w wodzie jest niekorzystna ze względu na proces uzdatniania wody (Dojlido, 1995). W czasie chlorowania amoniak łączy się z chlorem, zwiększając jego zużycie i tworząc chloraminy. Wg (WHO, 2011) jon amonowy występuje w wodach przeznaczonych do spożycia w stężeniach znacznie poniżej granicy szkodliwości dla zdrowia i dlatego nie ustanawia się dla niego dopuszczalnej zawartości. Działanie toksyczne może występować dopiero przy dawkach rzędu 200 mg/kg masy ciała. Problemy mogą natomiast wynikać z akceptowalnością zapachu i smaku wody przez konsumentów. Próg zapachowy amoniaku jest na poziomie około 1,5 mg NH_4/L, a próg smakowy około 35 mg/L. Poza tym jon amonowy jest ważnym wskaźnikiem możliwości bakteriologicznego zanieczyszczenia wód jeśli jego pochodzenie w wodzie łączy się z zanieczyszczeniem antropogenicznym.

Dopuszczalne stężenia jonu amonowego w wodach przeznaczonych do spożycia wynoszą:

- POLSKA: 0,5 mg NH_4/L, (parametr wskaźnikowy);
- EU: 0,5 mg NH_4/L, (parametr wskaźnikowy);
- WHO: nie określono;
- USA: nie określono.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Azot amonowy (jon amonowy) w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 4500-NH_3. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na oznaczanie azotu amonowego NNH_4 w warunkach terenowych, w różnych zakresach oznaczeń, obejmujących także zakres naturalnych stężeń tego wskaźnika w wodach podziemnych (Hach, 2012):

- Test kuwetowy (zakres oznaczeń 0,015–130 mg/L);
- Testy paskowe (zakresy oznaczeń 0–6 mg/L);
- Kolorymetr przenośny (zakres oznaczeń 0,01–0,8 mg/L);
- Spektrofotometr DR 2800 (zakres oznaczeń 0,01–0,5 mg/L).

Katalog (Hach, 2012) wymienia również barwne krążki, kostki i testy kropelkowe do oznaczania azotu amonowego w następujących zakresach:

- Krążek NI-SA Salicylan: 0–2,5 mg/L (granica oznaczalności 0,1 mg/L);
- Kostka Salicylan: 0–0,8 mg/L (granica oznaczalności 0,2 mg/L);
- Kostka Odczynnik Nesslera: 0–2,5 mg/L (granica oznaczalności 0,5 mg/L);
- Krążek NI-8 Odczynnik Nesslera: 0–3 mg/L (granica oznaczalności 0,1 mg/L).

W zależności od zakresu mierzonych stężeń, do oznaczania azotu amonowego w wodach stosowane są różne metody analityczne: spektrofotometryczna, miareczkowa, CFA/FIA, IC. Ogólne opisy tych metod zostały podane w rozdziale 4.2. Metody referencyjne (D1, D2, D3, D4), które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania amonu (Standard methods, 2012; WHO, 2011).

Przy wszystkich oznaczeniach ważne jest niedopuszczenie do zanieczyszczenia próbek i roztworów przez amoniak z atmosfery laboratoryjnej.

D.1 Metoda spektrofotometryczna (PN-ISO 7150-1, 2002)

Oznaczanie azotu amonowego metodą spektrofotometryczną opisane jest w normie (PN-ISO 7150-1, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Część 1: Manualna metoda spektrometryczna".

Granica wykrywalności azotu tą metodą mieści się w przedziale od 0,003 do 0,008 mg/L. Zakres górny oznaczeń, przy stosowaniu próbki analitycznej o maksymalnej objętości 40 mL, to 1 mg/L. Stosując próbkę analityczną o mniejszej objętości można oznaczać tą metodą znacznie wyższe stężenia.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń azotu amonowego metodą spektrofotometryczną:

- 0,04–3 mg NNH_4/L (AB 176);
- 0,05–25,0 mg NNH_4/L (AB 283);
- 0,04–200 mg NNH_4/L (AB 918).

Zakres ten częściowo obejmuje naturalne stężenia azotu amonowego w wodach podziemnych.

Norma podaje precyzję oznaczeń azotu amonowego w próbce o stężeniu 0,15 mg/L w warunkach powtarzalności na poziomie 1,33% (PN-ISO 7150-1, 2002).

D.2 Metoda miareczkowa (PN-ISO 5664, 2002)

Metoda miareczkowa oznaczania azotu amonowego opisana jest w normie (PN-ISO 5664, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Metoda destylacyjna z miareczkowaniem".

Zgodnie z normą, metodą tą oznaczać można zawartość azotu amonowego do 10 mg w próbce analitycznej. Przy stosowaniu próbki analitycznej o objętości 10 mL odpowiada to stężeniu w próbce do 1000 mg/L. Granica wykrywalności przy zastosowaniu próbki analitycznej o objętości 250 mL, wynosi 0,2 mg/L.

Głównym potencjalnym czynnikiem przeszkadzającym w oznaczeniu jest mocznik, który w warunkach podanych w normie destyluje jako amoniak, powodując zawyżenie wyników. Przeszkadzają również lotne aminy, które destylują i reagują z kwasem podczas miareczkowania, zawyżając wyniki. W ten sposób zostaną oznaczone również chloroaminy występujące w próbkach chlorowanej wody.

Wg dostępnych w normie danych, dla próbki wzorca o stężeniu 4 mg/L azotu amonowego uzyskano odtwarzalność na poziomie 5,75% (PN-ISO 5664, 2002).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń azotu amonowego metodą miareczkową:

- 3–250 mg NNH_4/L (AB 176);
- 1–1000 mg NNH_4/L (AB 918).

Zakresy te nie obejmują naturalnych stężeń azotu amonowego w wodach podziemnych.

D.3 Analiza przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną (PN-EN ISO 11732, 2007)

Kolejna z metod referencyjnych oznaczania azotu amonowego to przepływowa/wstrzykowa analiza z detekcją spektrofotometryczną. Jest ona opisana w normie (PN-EN ISO 11732, 2007) „Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną".

Metody analizy przepływowej automatyzują procedury analizy chemicznej próbek ciekłych, są szczególnie przydatne przy analizie dużych serii próbek i dużej częstości wykonywania analiz (do 100 próbek na godzinę).

Norma (PN-EN ISO 11732, 2007) rozróżnia metodę przepływowej analizy wstrzykowej (FIA) i przepływowej analizy ciągłej (CFA). W obu metodach próbka jest automatycznie dozowana do reaktora, gdzie składniki oznaczane w próbce reagują z odczynnikami w trakcie ich przepływu przez reaktor. Metody te pozwalają na oznaczanie azotu amonowego w próbce nierozcieńczonej w zakresie od 0,1 do 10 mg NNH_4/L.

W 1990 roku przeprowadzono badania międzylaboratoryjne, które pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 11732, 2007). Zestawiono je w tabeli 14.12.1.

Tabela 14.12.1. Precyzja oznaczeń azotu amonowego w próbkach wody do picia wg (PN-EN ISO 11732, 2007)

Metoda oznaczania	Liczba laboratoriów	Średnie stężenie azotu amonowego [μg/L]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
CFA	11	0,302	3,51	7,56
		0,923	1,70	8,35
FIA	15	0,284	4,01	9,81
		0,901	1,95	4,24

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód do oznaczania azotu amonowego.

D.4 Chromatografia jonowa (IC) (PN-EN ISO 14911, 2002)

Norma (PN-EN ISO 14911, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg_2^+, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków" opisuje metodę oznaczania jonu amonowego w obecności innych kationów metodą chromatografii jonowej.

Zakres roboczy metody obejmuje oznaczenia tego jonu w zakresie od 0,1 do 10 mg/L.

Precyzja oznaczeń jonu amonowego w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 16 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 5,2%, w warunkach odtwarzalności wynosi 15,2% (średnie stężenie jonu amonowego w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie 0,52 mg/L) (PN-EN ISO 14911, 2002).

Dla próbki syntetycznej o stężeniu 0,25 mg/L 18 laboratoriów uzyskało powtarzalność 4,3%, a odtwarzalność 26,3% (PN-EN ISO 14911, 2002).

Większość akredytowanych laboratoriów wykonujących badania wód nie stosuje tej metody do oznaczania jonu amonowego.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania azotu amonowego w monitoringu środowiska wodnego to wszystkie wymienione wyżej metody: D1, D2, D3, D4.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody spektrofotometrycznej (D1) lub analizy przepływowej/wstrzykowej (D3). Można też stosować spektrofometryczne oznaczenia terenowe (Hach, 2012).

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia jonu amonowego w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium w niektórych przypadkach konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie jonu amonowego, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Baas Becking L.G.M., Kaplan R., Moore D., 1960: *Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials*. The Journal of Geology, v. 68, nr 3, p. 243-284.

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. (red.), 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Techn.Paper No 93 vol. I-III. Washington DC.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia z.45, 117 s. Kraków.

Grodzińska-Jurczak M., 1993: *The Aluminium complexation impact on the decomposition rate of humic substances*. In: Proc. of SECOTOX Meeting "Environmental Toxicology: Pathways of Anthropogenic Pollutants in the Environment and their Toxic Effects" 23-26 August 1993 Porąbka-Kozubnik, Poland p. 22.

Hach, 2012: *Katalog firmy HACH LANGE*. Pobrany strony interenetowej http://www.hach-lange.pl

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Keeney D.R., 1989: *Sources of nitrate to ground water. W: Nitrogen management and ground water protection*. (ed. Follett R.F.), Ser. Developments in agricultural and managed - forest ecology, No 21, Elsevier: 23 - 33

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. i in., 1984: *Ochrona wód podziemnych*. 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Lowrance R.R., Pionke H.B., 1989: *Transformations and movement of nitrate in aquifer systems*. In: Fowlett [Ed.] Nitrogen management and ground water protection. Devel. in Agric. and Manag. Forest Ecology v.21, p. 373-392. Elsevier.Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56 s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999: *User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 326 p.

Rump H.H., Krist H., 1988: *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*, VCH Ed. Weinheim 190 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation,

Stumm W., Morgan J., 1996: *Aquatic chemistry*. Wyd. 3. Wiley, New York.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Żabowski J., Szperliński Z., 1987: *Physico-chemical composition of liquid manure*. Polish Ecol. Stud. Vol. 12 no 1-2 p. 29-36.

Żurek A., 2002: *Azotany w wodach podziemnych*. Biuletyn PIG, Nr 400, 115-141

PN-ISO 5664:2002: *Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Metoda destylacyjna z miareczkowaniem*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 7150-1:2002: *Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Część 1: Manualna metoda spektrometryczna*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11732:2007: *Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14911:2002: *Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków*. PKN, Warszawa.

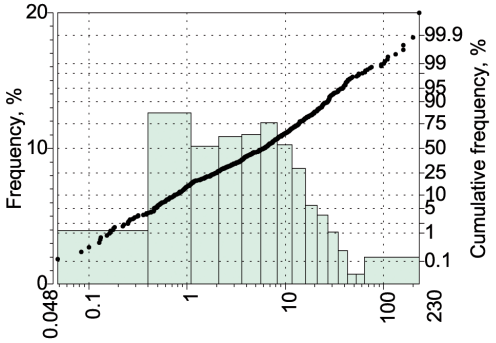
14.13 Magnez

Parametr	**Magnez (Mg)**	(CAS: 7439-95-4)
Jednostki	mg Mg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Mg^{2+}, $MgSO_4^0$, $MgHCO_3^+$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,5–30 mg Mg/L	
Anomalie	100–1000 mg Mg/L	
Wartość progowa (TV), PL	100 mg Mg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, E	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	30 mg Mg/L
	II	60 mg Mg/L
	III	100 mg Mg/L
	IV	150 mg Mg/L
	V	>150 mg Mg/L
MPL	EU	nie określono
	PL	30–125 mg Mg/L
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	V	+
	AAS	++
	ICP-OES	++
	IC	+
PQL	0,5 mg Mg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	24,305	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

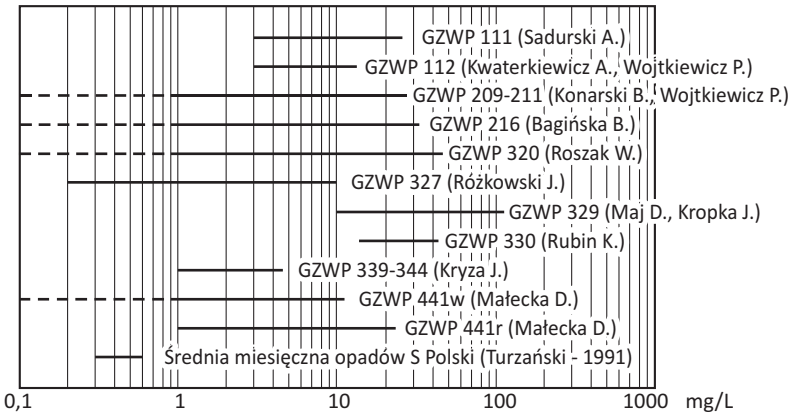
Magnez występuje na jednym dwudodatnim stopniu utlenienia. Należy do głównych składników wody. Najczęściej występuje w formie jonu Mg^{2+}. W wodach o podwyższonej zawartości siarczanów i wodorowęglanów w pewnym procencie tworzy pary jonowe $MgSO_4^0$ i $MgHCO_3^+$. Jako należący do metali ziem alkalicznych wywołuje (wraz z wapniem), twardość wody (por. rozdz. 14.2). Podstawowym źródłem magnezu w słodkich wodach podziemnych jest ługowanie skał, głównie węglanów, zawierających magnez (dolomit, magnezyt), ale także glinokrzemianów. W wodach pitnych zazwyczaj występuje w ilości kilkakrotnie (3–4 razy) mniejszej równoważnikowo od wapnia, z wyjątkiem wód krążących w dolomitach, gdzie rMg/rCa zbliża się do jedności. Zawartość magnezu w wodach słodkich jest regulowana najczęściej przez równowagę węglanową i tym samym zależy od zawartości CO_2 w wodzie oraz pH wody (Hem, 1989; Stumm, Morgan, 1996).

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.13.1) wykazują stężenia magnezu od $<0{,}001$ do 230 mg/L z medianą 6 mg/L.



Rysunek 14.13.1. Rozkład stężeń magnezu [mg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na lognormalny charakter rozkładu.

Wody opadowe zawierają zazwyczaj niewielkie ilości magnezu, zaś wody głównych zbiorników wód podziemnych GZWP zawierają najczęściej magnez w ilościach rzędu kilku do kilkudziesięciu mg/L (rys. 14.13.2), średnio około 10 mg/L.



Rysunek 14.13.2. Tło hydrogeochemiczne magnezu Mg^{2+} dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 112 – Q-Żuławy Gdańskie; GZWP 209-211 – Q-Pojezierze Iławskie; GZWP 216 – Q-piaski sandrowe, GZWP 320 – Q-pradolina Odry, GZWP 326 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika, GZWP 329 – Trias - niecka bytomska, GZWP 330 – Trias gliwicki, GZWP 339, 344 – krystalnik masywu Sudetów, GZWP 441 – Tatry serie wierchowe i reglowe.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Zawartość magnezu zazwyczaj rośnie w wodach w pobliżu wielu ognisk zanieczyszczeń wód podziemnych. Dzieje się tak gdyż ogniska takie emitują oprócz składników specyficznych (często toksycznych) także związki magnezu i wapnia.

Zakres obserwowanych stężeń może być zróżnicowany. W rejonie składowisk odpadów komunalnych stwierdzano do kilkuset mg Mg/L (Batstone i in., 1989) do 1500 mg/L (Freeze, Cherry, 1979) a nawet kilkanaście tysięcy mg/L (Kempa, 1983). Podobnie wysokie zawartości towarzyszą czasem składowiskom odpadów górnictwa

węglowego ($n \times 100$ mg/L), popiołów elektrownianych, odpadów poflotacyjnych itp. Powodem tego jest ługowanie związków magnezu z odpadów oraz bardzo często wprowadzanie na składowiska lub do obiegu hydrotransportu ścieków zawierających Ca i Mg lub substancje ułatwiające ich ługowanie z odpadów (ścieki kwaśne).

C Toksyczność

Magnez jest składnikiem nietoksycznym i jest tzw. pierwiastkiem „życia", tworząc atom chlorofilu u roślin. U ludzi jest aktywatorem około 300 enzymów (Gumińska, 1990). Podobnie jak fluor jest ważny dla uzębienia. Dzienne zapotrzebowanie na magnez dla dorosłych wynosi 300–400 mg/L. Niedobór magnezu w organizmie może spowodować szereg stanów chorobowych u człowieka (Selinus i in., 2005). Obniżenie zawartości magnezu do 2/3 w ustroju może spowodować śmierć, ale również nadmierne stężenie magnezu w wodzie niekorzystnie działa na system nerwowy. Wody o typie siarczanowym zawierające ponad 100 mg Mg/L działają przeczyszczająco. Zawartość magnezu w takich wodach ponad 250 mg/L nadaje wodzie gorzki smak (Dojlido, 1995). Magnez w formie siarczanów nie jest przyswajalny przez człowieka (Gumińska, 1990). Najwłaściwszą formą przyswajania magnezu są wodorowęglany, przy jednoczesnej obecności wapnia. Fizjologiczne przeczyszczające działanie magnezu jest przyczyną wyznaczenia jego maksymalnej zawartości w wodzie przeznaczonej do spożycia w Polsce. Przepisy stanowią, że gdy siarczanów jest ponad 250 mg/L to obowiązuje MPL do 30 mg/L, a gdy siarczanów jest mniej, to MPL wynosi 125 mg/L. Jednocześnie podkreśla się pozytywne oddziaływanie magnezu na zdrowie, ale uzupełnienie jego zawartości w wodzie w podanych granicach nie jest traktowane przez przepisy obligatoryjnie. Naturalne wody mineralne typu HCO_3-Mg-Ca (jak np. Muszynianka) mogą być istotnym uzupełnieniem magnezu w diecie ludzi odczuwających jego niedobór.

W większości innych krajów nie normuje się zawartości magnezu. Wg (Reimann, Birke (red.), 2010) wprowadzają takie obostrzenia Austria (150 mg/L), Albania, Belgia i Bośnia (50 mg/L), Bułgaria (80 mg/L), Czechy (10–30 mg/L), Rosja (65 mg/L) oraz Szwecja (30 mg/L).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Magnez w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Mg. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości magnezu w warunkach terenowych (np. testy kuwetowe, zakres pomiarowy oznaczeń magnezu 0,5–50 mg/L (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania magnezu (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie magnezu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności magnezu tą metodą wynosi 1 μg/L (przy długości fali 179,553 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab.18.1 wartości $DL_{max} =$ 30 mg/L.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu magnezu 10,16 mg/L, 26 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 1,2% a odtwarzalność 2,6% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń magnezu tą metodą są następujące:

- 0,012–30 000 mg/L (AB 145);
- 0,01–500 mg/L (AB 176);
- 0,1–500 mg/L (AB 283);
- 0,1–50 000 mg/L (AB 918);
- 0,1–10 000 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia magnezu w wodach podziemnych.

D.2 Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) (PN-EN ISO 7980, 2002)

W normie (PN-EN ISO 7980, 2002) opisana jest metoda oznaczania rozpuszczonego wapnia i magnezu techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metoda jest przeznaczona do analiz wody surowej i wody do picia, zawierających do 5 mg/L magnezu. W przypadku badania wód o wyższych stężeniach wapnia i magnezu, należy do analizy odmierzać mniejszą objętość próbki.

Optymalny zakres oznaczeń magnezu wynosi od 0,9 do 5 mg/L magnezu.

Pomiar tą techniką odbywa się po dodaniu chlorku lantanu (w przypadku stosowania płomienia powietrze/acetylen) lub chlorku cezu (w przypadku stosowania płomienia podtlenek azotu/acetylen), w celu zmniejszenia wpływów przeszkadzających. Dla magnezu pomiar absorbancji wykonuje się przy 285,2 nm.

W badaniach międzylaboratoryjnych z udziałem ponad 30 laboratoriów, dla czterech próbek wody o stężeniach magnezu od 7 mg/L do 85 mg/L otrzymano tą metodą precyzję w granicach od 2,9% do 6,9%.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje następujący zakres oznaczeń magnezu: 0,01–50 mg/L (AB 176). Metoda ta pozwala więc na oznaczenie naturalnych stężeń tego wskaźnika w wodach podziemnych.

D.3 Metoda miareczkowa z wersenianem (EDTA) (PN-ISO 6059, 1999)

W normie (PN-ISO 6059, 1999) opisano miareczkową metodę oznaczania sumy stężeń wapnia i magnezu w wodach podziemnych, wodach powierzchniowych i wodach do picia, za pomocą kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA).

Przy stężeniach magnezu ponad 5 mg/L jony magnezu miareczkuje się wersenianem sodowym wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. Jednakże w warunkach oznaczenia nie można oddzielić wapnia miareczkowanego wraz z magnezem. Praktycznie zawsze oznacza się sumę magnezu i wapnia a następnie wapń (por. rozdz. 14.17) i magnez oblicza się z różnicy. Inaczej mówiąc, suma wapnia i magnezu to twardość ogólna (por. rozdz. 14.2), a wapnia tzw. twardość wapniowa. Magnez oblicza się jako tzw. twardość magnezową (PN-ISO 6059, 1999). Ze względu na obliczeniowy charakter oznaczenia precyzję i dokładność oznaczenia magnezu tą metodą można przyjąć jak dla twardości ogólnej (rozdz. 14.2).

D.4 Chromatografia jonowa (PN-EN ISO 14911, 2002)

Norma (PN-EN ISO 14911, 2002) opisuje metodę oznaczania magnezu w obecności innych kationów metodą chromatografii jonowej. Zakres roboczy metody obejmuje oznaczenia tego jonu w zakresie od 0,5 do 50 mg/L.

Precyzja oznaczeń magnezu w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 18 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na

poziomie 2,4%, w warunkach odtwarzalności wynosi 5,8% (średnie stężenie magnezu w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie 15,56 mg/L) (PN-EN ISO 14911, 2002).

Dla próbki syntetycznej o stężeniu magnezu na poziomie 1,09 mg/L 16 laboratoriów uzyskało powtarzalność 2,5%, a odtwarzalność 5,4% (PN-EN ISO 14911, 2002).

Akredytowane laboratoria wykonujące badania wód nie stosują powszechnie tej metody do oznaczania magnezu.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania magnezu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D4.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia magnezu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) i D2 (AAS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie magnezu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Ed.], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Technn. Paper No. 93 vol. I-III, Washington D.C.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Freeze R.A., Cherry J.A., 1979: *Groundwater*. 604p., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs N.J.

Gumińska M., 1990: *Niedobór magnezu jako wynik zanieczyszczenia środowiska substancjami chemicznymi i jego skutki zdrowotne*. W: „Chemiczne substancje toksyczne w środowisku i ich wpływ na zdrowie człowieka". s. 219-234. PAN - Oddz. w Krakowie. Kom. Nauk. Med. Wyd. Ossolineum Wrocław, Warszawa, Kraków.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady. 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Reimann C., Birke M. (red.), 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart, 268 p.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps. ISBN 951-690-913 (electronic version, http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php).

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., [Edit], 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Stumm W., Morgan J., 1996: *Aquatic chemistry*. Wyd. 3. Wiley, New York.

PN-ISO 6059:1999: *Jakość wody – Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu – Metoda miareczkowa z EDTA*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7980:2002: *Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14911:2002: *Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

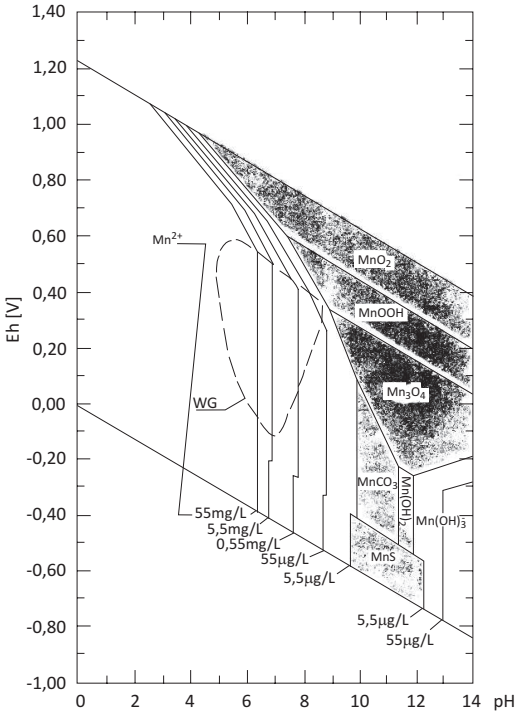
14.14 Mangan

Parametr	Mangan	
Jednostki	mg Mn/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Mn^{2+}, $MnOH^{+}$, $Mn(OH)_3^{+}$, $MnSO_4^{0}$, $MnHCO_3^{+}$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,01–0,4 mg Mn/L	
Anomalie	0,4–4,0 mg Mn/L	
Wartość progowa (TV), PL	1,0 mg Mn/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji		
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,05 mg Mn/L
	II	0,4 mg Mn/L
	III	1,0 mg Mn/L
	IV	1,0 mg Mn/L
	V	>1,0 mg Mn/L
MPL	EU	0,05 mg Mn/L
	PL	0,05 mg Mn/L
	WHO	nie określono
	USA	0,05 mg Mn/L (MPL drugorzędne)
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, **PE**, **PTFE**
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	COL	+
	VIS	+
	AAS	+
	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
PQL	0,1 mg Mn/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	54,398	
Toksyczność	U	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	f(pH, Eh)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Mangan jest pierwiastkiem pospolicie spotykanym w środowisku. Stężenie manganu w wodach najczęściej limitowane jest nie jego dostępnością w środowisku a tylko rozpuszczalnością głównych związków, silnie zależną od warunków pH wody oraz od warunków utleniająco-redukcyjnych (Eh) (rys. 14.14.1).

Mangan w wodach występuje na trzech stopniach utlenienia jako dwu-, trój- lub czterowartościowy. W typowych warunkach w wodach podziemnych dominują rozpuszczalne formy dwuwartościowe. Formy trójwartościowe są nietrwałe, a związki czterowartościowe są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Stężenia manganu w wodach naturalnych rzadko przekraczają 1 mg/L. Najczęściej mieszczą się w przedziale 0,01–0,40 mg/L. Dominuje forma jonowa Mn^{2+}. W wodach o wyższej zawartości siarcza-



Rysunek 14.14.1. Przybliżone stężenia manganu w wodach naturalnych zależnie od pH i Eh. Obliczenia wg (Hem, 1989) dla wody o zawartości 96 mg SO_4^{2-}/L; 61 mg HCO_3/L – przy temperaturze 25 °C i ciśnieniu 0,1 MPa.

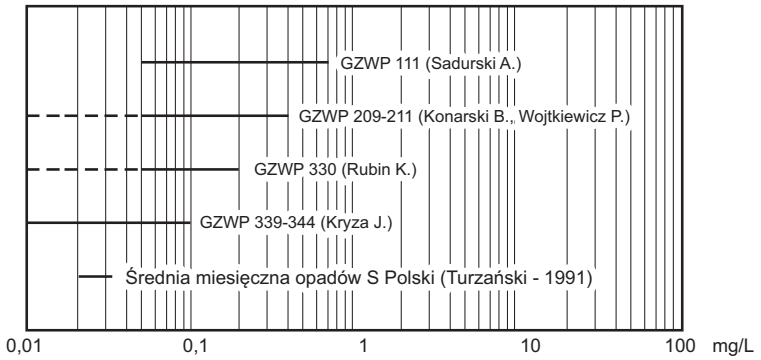
Objaśnienia: 1 – 5,5 μg/L do 55 mg/L – izolinie przypuszczalnych stężeń manganu Mn^+; 2 – zacieniowane obszary z tendencją do wypadania minerałów manganu z roztworu; 3 – WG – obszar typowych warunków Eh i pH dla wód naturalnych strefy aktywnej wymiany wg (Baas Becking i in., 1960) za (Ratajczak, Witczak, 1983).

nów może występować forma $MnSO_4^0$ a w wodach wodorowęglanowych $MnHCO_3^+$. Zawartość manganu jest ograniczana najczęściej rozpuszczalnością węglanów manganu. Obserwuje się często podobne zachowanie się manganu i żelaza w wodach, chociaż stężenie Mn jest od kilku razy do 10 razy niższe niż żelaza. Rozpuszczony mangan jest bardziej stabilny w wodzie niż żelazo.

Oprócz form rozpuszczonych w wodach podziemnych mangan może występować w formie koloidalnej (MnO_2), a w wodach powierzchniowych ponad 50% manganu może być niesione w formie zawiesiny (Dojlido, 1995).

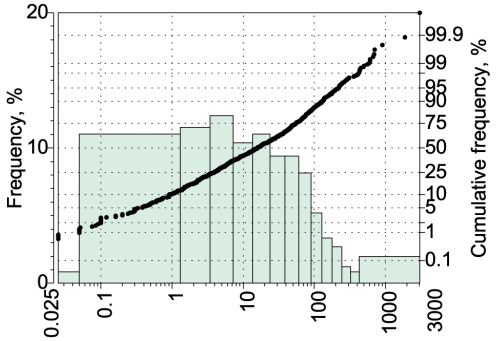
W Polsce wody podziemne piętra czwartorzędowego zawierają zazwyczaj mangan od zawartości śladowych do kilku mg/L (Górski, 1989; Macioszczyk, 1987; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002; Płochniewski, 1973). Wody opadowe i wody stref zasilania zbiorników wód podziemnych zawierają zazwyczaj mangan poniżej 0,05 mg/L. Wody głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (Kleczkowski (red.), 1990) zawierają mangan najczęściej w przedziale od śladów do 0,7 mg/L (rys. 14.14.2; Macioszczyk (1991a)).

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG PIB dla GIOŚ w 2003 roku zawartość manganu zmieniała się od poniżej 0,001 do 6,36 mg/L z medianą na poziomie 0,08 mg/L (Blat, 2006). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.14.3) wykazują stężenia manganu od $<0{,}000\,05$ do 0,698 mg/L (po odrzuceniu dwóch wartości odstających) z medianą 0,0159 mg/L.



Rysunek 14.14.2. Tło hydrogeochemiczne manganu Mn^{2+} dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska; GZWP 209-211 – Q-Pojezierze Iławskie; GZWP 330 – Trias gliwicki; GZWP 339, 344 – krystalinik masywu Sudetów.



Rysunek 14.14.3. Rozkład stężeń manganu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokie stężenia manganu w wodach naturalnych rzędu 0,4–4 mg/L i więcej mogą mieć zarówno przyczyny naturalne, jak również związane z zanieczyszczeniem antropogenicznym. Silna zależność stężenia manganu od pH wody powoduje, że środowiska kwaśne wytworzone naturalnie lub pod wpływem antropopresji (por. rozdz. 13.5) mogą zawierać wysokie stężenia manganu. Kompleksowe związki manganu z substancją organiczną (szczególnie substancje humusowe) mogą także tworzyć wysokie stężenia manganu w wodzie. Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych np. mogą zawierać stężenia manganu rzędu 0,3–250 mg/L (Batstone i in., 1989). (Freeze, Cherry, 1979) podają 0,01 do 100 mg Mn jako wartości reprezentatywne.

C Toksyczność

Mangan w stężeniach spotykanych w wodach naturalnych nie jest uznawany za element toksyczny. Znaczenie dietetyczne manganu dla człowieka jest bardzo duże. Jest również pierwiastkiem niezbędnym dla rozwoju roślin (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Ze względu na powszechność występowania w środowisku niedobory manganu są jednak rzadkie. Dla ryb mangan jest toksyczny dopiero przy stężeniach rzędu 75–1200 mg/L (Dojlido, 1995).

Stężenia manganu spotykane w typowych wodach podziemnych nie stanowią zagrożenia zdrowotnego. Mangan wpływa na smak wody, przy stężeniach ponad

0,1 mg Mn/L woda może mieć smak gorzki. Dopuszczalne stężenia manganu w wodach przeznaczonych do spożycia wynikają z przyczyn organoleptycznych (smak) oraz estetycznych (tworzenie się czarnych i brunatnych plam na urządzeniach sanitarnych, na bieliźnie przy praniu itp. – (WHO, 2011)). Wg (WHO, 2011) ocenia się, że stężenie 0,4 mg Mn/L może niekorzystnie oddziaływać na zdrowie, ale jest to stężenie praktycznie nie spotykane w wodach pitnych i dlatego nie wprowadzono dopuszczalnej granicy na tym poziomie. Przepisy dla wód pitnych są następujące:

- POLSKA: 0,05 mg Mn/L,
- EU: 0,05 mg Mn/L,
- WHO: nie określono (o przydatności wody decydują własności organoleptyczne),
- USA: 0,05 mg Mn/L (MPL drugorzędne).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Mangan w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Mn. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne i kolorymetryczne pozwalające także na testowanie zawartości manganu w warunkach terenowych (Hach, 2012), np. POCKET Colorimeter II (zakres oznaczeń 0,01–0,7 mg/L lub 0,2–20 mg/L).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg RMŚ (2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania manganu (Standard methods, 2012; WHO, 2011).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie manganu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19). Przybliżona granica oznaczalności manganu przy długości fali 257,610 nm wynosi 1 μg/L. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Precyzja oznaczeń manganu w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 27 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 1,8%, w warunkach odtwarzalności wynosi 4,9% (średnie stężenie manganu w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie 53 μg/L przy odzysku na poziomie 96,3%) (Standard methods, 2012; PN-EN ISO 11885, 2009).

W analogicznych badaniach przeprowadzonych dla wód powierzchniowych precyzja w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 1,7%, a w warunkach odtwarzalności – 4,6% (średnie stężenie manganu w próbkach wynosiło 135,1 μg/L – przy odzysku 95,3%) (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Deklarują one następujące zakresy oznaczeń manganu:

- 0,0002–5000 mg/L (AB 145);
- 0,001–10 mg/L (AB 176);
- 0,001–200 mg/L (AB 283);
- 0,01–10 mg/L (AB 918);
- 0,005–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia manganu w wodach podziemnych.

D.2 Metoda spektrofotometryczna (brak odniesienia do normy)

Akredytowane laboratoria wykonujące badania wód nie stosują powszechnie metod spektrofotometrycznych do oznaczania manganu (brak aktualnych norm w tym zakresie). Poniżej zamieszczono dwie metody opisane w normach wycofanych.

D.2a Metoda kolorymetryczna (spektrofotometryczna) nadmanganianowa (PN-C-04590-02, 1992; Fresenius i in. (red.), 1988)

Metoda kolorymetryczna nadmanganianiowa jest stosowana przy stężeniach manganu w zakresie 0,05–1 mg/L przy pomiarze wizualnym (0,5–15 mg/L przy pomiarze spektrofotometrycznym). Rozcieńczanie lub zatężanie próbki pozwala rozszerzyć zakres oznaczenia.

Oznaczanie polega na utlenianiu nadsiarczanem amonowym w środowisku kwaśnym związków manganu do nadmanganianu, którego intensywność zabarwienia mierzy się wizualnie lub spektrofotometrycznie przy długości fali 525 nm.

W oznaczaniu mogą przeszkadzać następujące parametry: mętność >10 mg SiO_2/L, substancje organiczne (utlenialność) >25 mg O_2/L, chlorki >500 mg/L, żelazo (wysokie stężenia), barwne jony miedzi, niklu i dwuchromianów. Interferencje można usunąć w następujący sposób: mętność przez sączenie, substancje organiczne i chlorki przez rozkład kwasem azotowym i siarkowym, żelazo dodatkiem kwasu ortofosforowego, barwne jony przez podwójny pomiar absorbancji próbki.

Wg normy (PN-C-04590-02, 1992) precyzja metody wynosi około 5–10%.

D.2b Metoda kolorymetryczna (spektrofotometryczna) formaldoksynowa (PN-C-04590-03, 1992)

Metoda kolorymetryczna formaldoksynowa jest stosowana do oznaczania stężeń manganu w wodzie w granicach 0,05–1,0 mg/L przy ocenie wizualnej, lub 0,1–4,0 mg/L dla pomiarów spektrofotometrycznych. W przypadku wyższych stężeń próbka musi być rozcieńczona.

Metoda polega na dodaniu formaldoksymu do próbki badanej i utworzeniu pomarańczowoczerwonego kompleksu manganowoformaldoksymowego, którego intensywność koloru jest proporcjonalna do zawartości manganu, oraz ocenie intensywności barwy kompleksu wizualnie lub fotometrycznie przy długości fali 450 nm.

W oznaczaniu mogą przeszkadzać: barwa >30 mg Pt/L, utlenialność >10 mg O_2/L, mętność >10 mg SiO_2/L. Metody tej nie należy również stosować, gdy w próbce użytej do oznaczania występuje $Ca+Mg>15$ mg; Fe, Cu, $PO_4>0{,}25$ mg; $Co>0{,}05$ mg; $Ni>0{,}025$ mg.

Usuwanie interferencji odbywa się w następujący sposób: barwa przez podwójny pomiar absorbancji, utlenialność przez mineralizację próbki, mętność przez sączenie.

Wg normy (PN-C-04590-03, 1992) precyzja metody wynosi około 10 do 20%.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) opisuje sposób oznaczania równoległego manganu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności manganu tą metodą wynosi 0,5 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 1,5 do 15 μg/L.

Laboratoria akredytowane wykonujące badania wód rzadko stosują tę metodą do oznaczania manganu.

W tabeli 14.14.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku manganu w próbkach wody za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.14.1. Charakterystyka efektywności oznaczania manganu metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005)

Próbka	Średnie stężenie manganu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	1,71	114	4,4	30,0
	14,5	108	2,0	15,3
Woda słodka	5,45	—	2,7	22,5
	17,7	—	3,2	14,6

D.4 Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (FAAS) (brak odniesienia do normy)

W celu oznaczania manganu w wodzie techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu należy stworzyć procedurę badawczą opartą np. na normie (PN-ISO 8288, 2002) i zwalidować ją w pełnym zakresie.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania manganu. Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujące zakresy oznaczeń tego wskaźnika: 0,02–1000 mg/L lub 0,002–100 mg/L (AB 176). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia manganu w wodach podziemnych.

D.5 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006))

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)) pozwala na równoczesne oznaczanie manganu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). Nie jest wymieniona wśród metod referencyjnych, zatem należy przed jej użyciem potwierdzić równoważność z metodami referencyjnymi.

Wg normy PN-EN ISO 17294-1 (2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla manganu wynosi 3 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_max = 300\,\mu g/L$.

Precyzja oznaczeń manganu w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 2,9%, w warunkach odtwarzalności – 6,4% (dane dla badań prowadzonych w 39 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu manganu na poziomie 205 μg/L – (PN-EN ISO 17294-2, 2006)).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu manganu 95,3 μg/L, 39 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS odzysk na poziomie 98,2%, powtarzalność 3,2% a odtwarzalność 6,8% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń kobaltu:

- 0,5–1000 μg/L (AB 283);
- 3–10 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia manganu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania manganu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D4.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia manganu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) i D5 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie manganu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Baas Becking L.G.M., Kaplan R., Moore D., 1960: *Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials*. The Journal of Geology, v.68, nr 3, p. 243-284.

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Ed.], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Technn. Paper No. 93 vol. I-III, Washington D.C.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Freeze R.A., Cherry J.A., 1979: *Groundwater*. 604p., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs N.J.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia z. 45, 117 s. Kraków.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Kabata-Pendias A.,Pendias H., 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd.2. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa. 398 s.

Kleczkowski A. [Red.], 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Płochniewski Z., 1973: *Występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych utworów czwartorzędowych (na przykładzie obszarów północnej i centralnej Polski)*. Biul. Inst.Geolog., nr 277. Wyd.Geolog. Warszawa.

Ratajczak T., Witczak S., 1983: *Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe*. Zesz. Nauk. AGH, ser. Geologia z. 29, 229.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-C-04590-02:1992: *Woda i ścieki – Badania zawartości manganu – Oznaczanie manganu metodą nadmanganianową*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04590-03:1992: *Woda i ścieki – Badania zawartości manganu – Oznaczanie manganu metodą formaldoksynową*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

14.15 Potas

Parametr	Potas (K)	
Jednostki	mg K/L	
Typowe formy występowania w wodzie	K^+	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,5–10 mg K/L	
Anomalie	20–n·1000 mg K/L	
Wartość progowa (TV), PL	15 mg K/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	10 mg K/L
	II	10 mg K/L
	III	15 mg K/L
	IV	20 mg K/L
	V	>20 mg K/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	AAS	+
	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
PQL	1 mg K/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	39,098	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	trwały

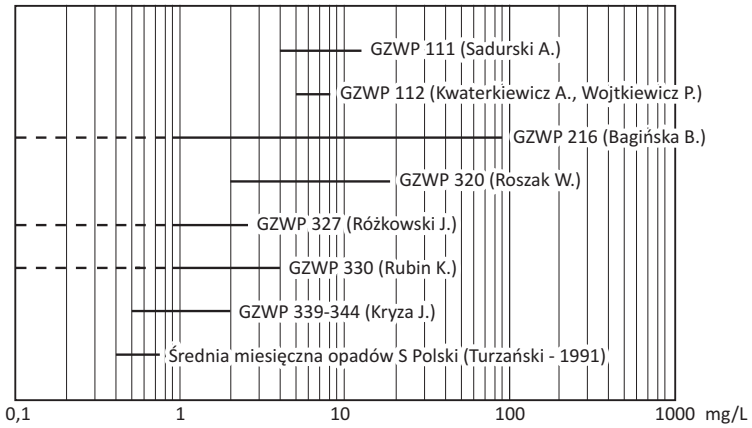
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Potas należy do drugorzędnych składników wód naturalnych, chociaż czasem zaliczany jest do składników głównych, mimo, że zdecydowanie ustępuje Ca, Mg i Na. Potas występuje na jednym stopniu utlenienia jako jednododatni. Należy wraz z sodem do głównych metali alkalicznych w wodach. W typowych wodach naturalnych zawartość potasu jest kilkakrotnie niższa od sodu. W obszarach rolniczych użytkujących nawozy potasowe występują podwyższone stężenia potasu, czasem dominujące nad sodem (por. GZWP 216 na rys. 14.15.1 i 14.16.1).

W naturalnych wodach słodkich główną formą występowania potasu jest jon K^+. Źródłem potasu w wodach podziemnych jest ługowanie go ze skał, głównie w procesie wietrzenia skaleni i biotytu, a w obszarach rolniczych także wymywanie z nawozów sztucznych i organicznych.

Stężenia potasu w wodach opadowych są rzędu ułamków mg K/L z wyjątkiem stref nadmorskich. Wody głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Pol-

sce zawierają potas zazwyczaj w stężeniach od ułamków mg/L do kilkunastu mg/L (rys. 14.15.1) z wyjątkiem obszarów rolniczych (np. GZWP 216). Stężenia w takich obszarach mogą osiągać kilkadziesiąt mg/L. Maksymalne stężenia potasu w wodach podziemnych w Polsce rzędu 15,5 g/L występują w silnie zasolonych wodach głębinowych (Płochniewski, Bidzińska, 1970).



Rysunek 14.15.1. Tło hydrogeochemiczne potasu K^+ dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 112 – Q – Żuławy Gdańskie; GZWP 216 – Q – piaski sandrowe, GZWP 320 – Q – pradolina Odry, GZWP 326 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika, GZWP 330 – Trias gliwicki, GZWP 339, 344 – krystalinik masywu Sudetów.

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG PIB na zlecenie GIOŚ zawartość potasu (rys. 14.15.2) wskazuje na rozkład bimodalny wynikający prawdopodobnie z nałożenia się dwu zbiorów dla wód naturalnych i będących pod wpływem antropopresji (Blat, 2006). Obserwowane stężenia mieszczą się w przedziale od 0,23 do 252 mg K/L z medianą na poziomie 2,2 mg K/L.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

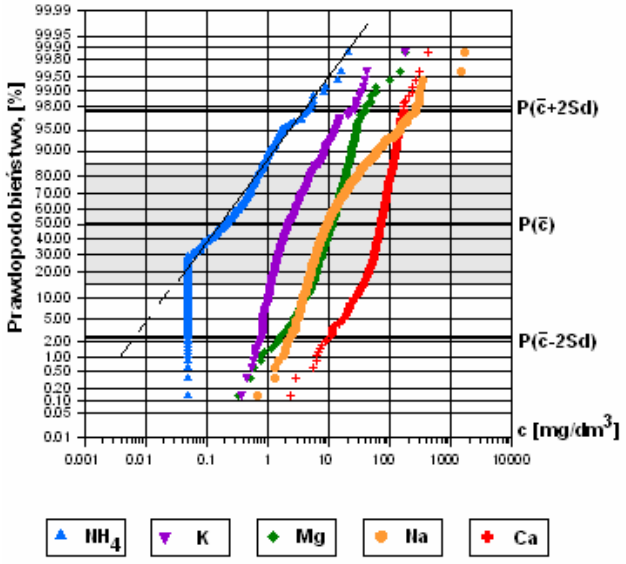
Anomalne stężenia naturalne, geogeniczne, łączą się z występowaniem wód słonych na wybrzeżu morskim lub słonych wód głębinowych, w tym towarzyszących złożom soli potasowych.

Zanieczyszczenia antropogeniczne wiążą się z obszarami silnie nawożonymi potasem, oraz z wymywaniem ze składowisk odpadów chemicznych, a także zawierających odpady organiczne, np. odpady komunalne, przemysłu spożywczego, drzewnego itp. Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych mogą zawierać potas w stężeniach od 200–1000 mg/L aż do 2050 mg/L (Batstone i in., 1989), a nawet do 3700 mg/L (Kempa, 1983).

Migracja jonów potasu w zanieczyszczonych wodach podziemnych jest zazwyczaj wolniejsza niż pozostałych jonów na skutek sorpcji przez substancje ilaste.

C Toksyczność

Potas należy do związków biogennych niezbędnych do życia roślin. W organizmie ludzkim zaburzenie równowagi sodowo-potasowej prowadzi do schorzenia organizmu. Taka równowaga jest potrzebna przy schorzeniach nerek, nadciśnienia, chorób serca (WHO, 2009). W stężeniach spotykanych w wodach przeznaczonych do spożycia stężenia potasu są znacznie poniżej mogących wywołać uszczerbek na zdrowiu.



Rysunek 14.15.2. Zmienność stężeń: jonu amonowego, potasu, magnezu, sodu i wapnia w wodach podziemnych badanych przez PIG PIB w 2003 roku, na wykresie prawdopodobieństwa dla generalnego zbioru danych wg (Blat, 2006). Rozkład stężeń dla potasu ma wyraźny charakter bimodalny.

Z tego powodu WHO nie określa dopuszczalnej zawartości w wodach pitnych (WHO, 2011). Zwraca się jednak uwagę na potrzebę rozważenia takiego wpływu w przypadku użycia chlorku potasowego do regeneracji urządzeń zmiękczających wodę. Podobnie jak WHO, w większości krajów nie określa się dopuszczalnych stężeń potasu w wodach pitnych. Wg (Reimann, Birke (red.), 2010) wprowadzają takie obostrzenia Albania, Bośnia, Serbia i Grecja (12 mg/L) oraz Rosja (20 mg/L).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Potas w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-K. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości potasu w warunkach terenowych (np. testy kuwetowe – zakres pomiarowy oznaczeń potasu 8–50 mg/L; (Hach, 2012).

(RMŚ, 2011a) nie podaje metod referencyjnych oznaczania potasu. Wg (Standard methods, 2012) do oznaczania tego wskaźnika można stosować następujące metody: ICP-OES, ICP-MS, ASA.

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie PN-EN ISO 11885:2009 pozwala na równoczesne oznaczanie potasu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności potasu tą metodą wynosi 20 μg/L (przy długości fali 766,490 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab.18.1 wartości $DL_{max} =$ 4500 μg/L.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu potasu 5490 μg/L, 21 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 2,3% a odtwarzalność 5,8% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń potasu tą metodą są następujące:

- 0,039–9500 mg/L (AB 145);
- 0,005–100 mg/L (AB 176);
- 0,1–2000 mg/L (AB 283);
- 0,1–50 000 mg/L (AB 918);
- 0,2–10 000 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia potasu w wodach podziemnych.

D.2 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie wielu pierwiastków w wodach (por. rozdz. 14.20). W opisie normy nie ma potasu, zatem aby móc zastosować tę metodę do oznaczania tego wskaźnika należy opracować procedurę badawczą opartą na normie i zwalidować ją w pełnym zakresie.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje następujący zakres oznaczeń potasu: 0,05–10 000 mg/L (AB 1050).

Zakres ten obejmuje naturalne stężenia potasu w wodach podziemnych.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) (PN-ISO 9964-2, 1994)

W normie (PN-ISO 9964-2, 1994) opisany jest sposób oznaczania potasu i sodu w wodzie metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Granica oznaczalności metody podawana jest w zakresie 0,01–0,05 mg/L. Optymalny zakres bezpośredniego pomiaru od 0,01–10 mg/L (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Metoda AAS bezpłomieniowa posiada granicę oznaczalności 0,001 μg/L, ale jest rzadko używana, gdyż metoda AAS płomieniowa obejmuje pożądany zakres stężeń, a jest tańsza.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania jakości wód deklaruje następujące zakresy oznaczeń potasu tą metodą:

- metoda bezpłomieniowa 0,1–1000 mg/L (AB 176);
- metoda płomieniowa 0,05–50 mg/L (AB 176).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia potasu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) lub D2 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie potasu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Ed.], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes.* World Bank Techn. Paper No. 93 vol. I-III, Washington D.C.

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. AGH Kraków.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady. 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. [Red.], 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski.* W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Płochniewski Z., Bidzińska W., 1970: *Występowanie potasu w wodach podziemnych Polski*. Kwart. Geolog. T.14, z.2.

Reimann C., Birke M. (red.), 2010: Geochemistry of European Bottled Water. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart, 268 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2009: *Potassium in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/HSE/WSH/09.01/7).

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-ISO 9964-2:1994: *Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie potasu w ściekach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej* + PN-ISO 9964-2/Ak:1997. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

14.16 Sód

Parametr	**Sód (Na)**	(CAS: 7440-23-5)
Jednostki	mg Na/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Na^+	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	1–60 mg Na/L	
Anomalie	100–150 000 mg Na/L	
Wartość progowa (TV), PL	200 mg Na/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji		
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	60 mg Na/L
	II	200 mg Na/L
	III	200 mg Na/L
	IV	300 mg Na/L
	V	>300 mg Na/L
MPL	EU	nie określono
	PL	200 mg Na/L
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	AAS	+
	ICP-OES	++
	ICP-MS	+
	inne	+
PQL	20 mg Na/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	22,990	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Sód należy do głównych składników wód naturalnych, chociaż w wodach słodkich zawartość sodu najczęściej ustępuje wapniowi, a czasem magnezowi (por. rys. 14.15.2). Dominuje w wodach zmineralizowanych.

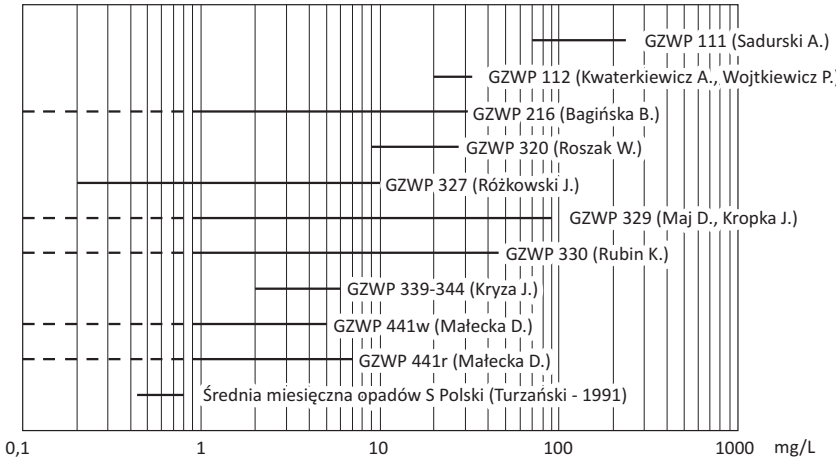
Sód występuje na jednym stopniu utlenienia jako jednododatni. Należy wraz z potasem do głównych metali alkalicznych w wodach. Stężenie sodu w naturalnych wodach podziemnych jest zazwyczaj o blisko rząd wielkości wyższe od potasu, co powodowało czasem w starszych analizach podawanie metali alkalicznych łącznie przeliczonych na sód (por. pkt D4).

Przy zawartości substancji rozpuszczonych poniżej 1000 mg/L główną formą występowania sodu jest jon Na^+. W wodach zmineralizowanych pojawiają się (w ilościach podrzędnych) pary jonowe $NaHCO_3^0$, $NaCO_3^-$ i $NaSO_4^-$.

Głównym źródłem sodu w naturalnych słodkich wodach podziemnych jest ługowanie go ze skał głównie w procesie wietrzenia skaleni, a dla wód krążących w skałach morskiego pochodzenia także desorpcja sodu zaadsorbowanego na minerałach ilastych. Wysokie stężenia, rzędu kilkudziesięciu do około 150 g/L występują w głębinowych wodach podziemnych, będących kopalnymi wodami sedymentacyjnymi lub zmineralizowanymi w procesie ługowania soli kamiennej i innych ewaporatów. Wysokie stężenia sodu powstają również w obszarach o suchym klimacie poprzez procesy naturalne (zasolenie kontynentalne) lub zasolenie w procesie sztucznego nawadniania.

W naturalnych wodach słodkich strefy aktywnej wymiany wód zawartość sodu jest wyższa równoważnikowo w stosunku do zawartości chlorków ($rNa/rCl > 1$).

Wody opadowe zawierają przeciętnie ułamki mg/L sodu z wyjątkiem stref nadmorskich. Wody głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce zawierają sód zazwyczaj w stężeniach od kilku do kilkudziesięciu mg/L (rys. 14.16.1).



Rysunek 14.16.1. Tło hydrogeochemiczne dla sodu Na^+ dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 112 – Q – Żuławy Gdańskie; GZWP 216 – Q – piaski sandrowe, GZWP 320 – Q – pradolina Odry, GZWP 326 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika, GZWP 329 – Trias – niecka bytomska; GZWP 330 – Trias gliwicki, GZWP 339, 344 – krystalinik masywu Sudetów, GZWP 441 – Tatry serie wierchowe i reglowe.

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG PIB dla GIOŚ zawartość sodu (rys. 14.15.2) wskazuje na rozkład bimodalny wynikający prawdopodobnie z nałożenia się dwu zbiorów dla wód naturalnych i będących pod wpływem antropopresji (Blat, 2006). Obserwowane stężenia sodu mieszczą się w przedziale od 0,68 do 1635 mg/L z medianą na poziomie 10 mg/L.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalnie wysokie stężenia sodu w wodach podziemnych mogą mieć przyczyny naturalne, geogeniczne lub stanowić zanieczyszczenie antropogeniczne.

Anomalie naturalne łączą się z występowaniem naturalnych wód słonych np. na wybrzeżu morskim lub w postaci słonych wód głębinowych (por. rozdz. 3.1). W Polsce są to np. wody towarzyszące złożom węgla, miedzi, siarki oraz ropy i gazu. Anomalie naturalne powstają też przez ługowanie złóż soli kamiennej (NaCl) i innych ewaporatów. Ze względu na rozpuszczalność chlorku sodowego maksymalne stężenie sodu może osiągnąć około 150 g/L.

Zanieczyszczenia antropogeniczne sodem towarzyszą praktycznie wszystkim ogniskom zanieczyszczeń. Szczególnie wysokie stężenia łączą się z eksploatacją soli metodą otworową, przeciekami z rurociągów transportujących solankę oraz z instalacjami i odpadami przemysłu chemicznego przetwarzającego solankę (przemysł sodowy). Także z odprowadzaniem słonych wód kopalnianych szczególnie na Górnym Śląsku, w LGOM k. Lubina (miedź), Machów-Jeziórko (siarka) oraz z eksploatacją złóż ropy i gazu. Używanie słonych wód dołowych do hydrotransportu odpadów też powoduje emisję Na. Spotykane są stężenia rzędu g/L do dziesiątków g/L. Podwyższone stężenia sodu występują w większości ścieków komunalnych i odciekach ze składowisk odpadów komunalnych (do 2800 mg/L wg (Batstone i in., 1989) lub nawet do 7700 mg/L wg (Kempa, 1983). Duże ilości chlorku sodu są zużywane do tzw. zimowego utrzymania dróg, skąd ściekają do wód podziemnych. Migracja jonów sodu w wodach zanieczyszczonych jest przeważnie wolniejsza od jonów Cl wskutek sorpcji sodu przez substancje ilaste (Małecki i in., 2006).

C Toksyczność

Sód nie jest elementem toksycznym, ale przypisuje mu się istotny wpływ na zdrowie człowieka oraz na możliwość uprawy roślin. Nadmiar sodu w krwi człowieka wywołuje nadciśnienie (van Lelyveld, Zoeteman, 1981). Światowa Organizacja Zdrowia WHO stara się ograniczyć wchłanianie soli przez ludzi do 6 g/dobę. Nie wprowadzono jednak dopuszczalnej zawartości w wodach przeznaczonych do spożycia, motywując to faktem, że w wodach pitnych stężenia sodu są zazwyczaj poniżej granicy, która mogłaby niekorzystnie oddziaływać na zdrowie. Nie ma również całkowitej pewności co do bliskiego związku między nadciśnieniem i zawartością sodu w wodach pitnych (WHO, 2011). W Polsce, podobnie jak w Unii Europejskiej, wprowadzono dopuszczalną zawartość sodu w wodach przeznaczonych do spożycia (200 mg/L) ale w grupie wskaźników drugorzędnych decydujących głównie o organoleptycznych cechach wody. Próg smakowy dla sodu jest na poziomie 200 mg/L (WHO, 2011):

- POLSKA: 200 mg Na/L,
- EU: 200 mg Na/L,
- WHO: nie określono,
- USA: nie określono.

Sód obecny w wodach używanych do nawodnień w rolnictwie degraduje gleby i działa pośrednio szkodliwie na rozwój roślin (Hem, 1989). Przy rolniczym wykorzystaniu ścieków komunalnych do nawodnień dopuszczalna zawartość sodu została w Polsce ustalona na poziomie do 800 mg/L (RMŚ, 2009).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Sód w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Na. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości sodu w warunkach terenowych (np. testy kuwetowe – zakres pomiarowy oznaczeń sodu 8–50 mg/L; (Hach, 2012).

(RMŚ, 2011a) nie podaje metod referencyjnych oznaczania sodu. Wg (Standard methods, 2012) do oznaczania tego wskaźnika można stosować następujące metody: ICP-OES, ICP-MS, ASA. Są to najczęściej stosowane metody w akredytowanych laboratoriach wykonujących badania jakości wód.

W dawnych analizach, które mogą być używane do porównań w trakcie realizacji monitoringu, zawartość sodu była wyliczana. Sposób takiego obliczenia podano w D4.

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie sodu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności sodu tą metodą wynosi 20 μg/L (przy długości fali 589,592 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 60\,000\ \mu g/L$.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu sodu 47 720 μg/L, 24 laboratoria badawcze uzyskały tą metodą powtarzalność 1,6% a odtwarzalność 4,8% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń sodu tą metodą są następujące:

- 0,023–115 000 mg/L (AB 145);
- 0,01–1000 mg/L (AB 176);
- 0,5–2000 mg/L (AB 283);
- 0,1–50 000 mg/L (AB 918);
- 0,1–10 000 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia sodu w wodach podziemnych.

D.2 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie wielu pierwiastków w wodach (por. rozdz. 14.20). W opisie normy nie ma sodu, zatem aby móc zastosować tę metodę do oznaczania tego wskaźnika należy opracować procedurę badawczą opartą na normie i zwalidować ją w pełnym zakresie.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje następujący zakres oznaczeń sodu: 0,01–10 000 mg/L (AB 1050). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia sodu w wodach podziemnych.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) (PN-ISO 9964-2, 1994)

W normie (PN-ISO 9964-2, 1994) opisany jest sposób oznaczania potasu i sodu w wodzie metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Granica oznaczalności metody podawana jest w zakresie 0,01–0,05 mg/L. Optymalny zakres bezpośredniego pomiaru od 0,01–10 mg/L Fishman, Friedman (red.) (1989).

Metoda AAS bezpłomieniowa posiada granicę oznaczalności 0,001 μg/L, ale jest rzadko używana, gdyż metoda AAS płomieniowa obejmuje pożądany zakres stężeń, a jest tańsza.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania jakości wód deklaruje następujące zakresy oznaczeń sodu tą metodą:

- metoda bezpłomieniowa 0,1–1000 mg/L (AB 176);
- metoda płomieniowa 0,01–50 mg/L (AB 176).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia sodu w wodach podziemnych.

D.4 Metoda obliczeniowa wg bilansu jonowego wody

Metoda obliczeniowa posiada znaczenie historyczne. Znajomość jej może być jednak użyteczna przy porównywaniu współczesnych rezultatów badań monitoringowych

z wynikami archiwalnymi niezbędnymi dla oceny zmian jakości wody w czasie. Obliczenia zawartości jonów Na + K dokonywano w okresie, gdy oznaczenie tych jonów ówczesnymi metodami analitycznymi było uciążliwe i często pomijane.

Obliczenia sumy sodu i potasu można dokonać, jeśli w analizie nie oznaczono sodu i potasu ale zostały oznaczone pozostałe składniki główne niezbędne do bilansu analizy. W typowych wodach naturalnych wystarczą w tym celu oznaczenia głównych anionów (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-) oraz jony Ca^{2+} i Mg^{2+}. Oczywiście lepiej jeśli analiza obejmuje wszystkie (poza sodem i potasem) jony używane do bilansowania wód zgodnie z (PN-C-04638-01, 1988).

Zawartość sodu i potasu oblicza się w oparciu o założenie że suma równoważników głównych anionów (ΣrA) jest równa sumie równoważników głównych kationów (ΣrK). Wobec tego w analizie pozbawionej oznaczenia sodu i potasu ilość równoważników r(Na + K) można wyliczyć ze wzoru:

$$r(Na+K) = \Sigma rA - \Sigma rK \quad [mval/L]$$

czyli dla podanych wyżej najprostszych założeń

$$r(Na+K) = \Sigma\,(rCl + rSO_4 + rHCO_3) - \Sigma(rCa+rMg) \quad [mval/L]$$

Ze względu na to, że zazwyczaj sód zdecydowanie dominuje ilościowo nad potasem, wyliczoną zawartość sumy sodu i potasu w mval/L przelicza się w analizie na sód:

$$(Na+K)\ \text{obliczony jako}\ Na^+ = r(Na+K) \cdot 22{,}99 \quad [mg/L]$$

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D1 (ICP-OES).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie sodu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments.* Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady. 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Małecki J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska*. Uniwersytet Warszawski Wydział Geologii. Warszawa. 249 s.

RMŚ, 2009: *Rozporządzenie Ministra Środowiska zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz.U. 2009.27.169).

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

van Lelyveld H., Zoeteman B.C.J. [Eds], 1981: *Water Supply and Health*. Proc. of Intern. Symp., Noordwijkernhout 27-29 August 1980, Studies in Environm. Science. v. 12, 397p. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-C-04635:1984: *Woda do nawadniania roślin na użytkach rolnych oraz do ich opryskiwania chemicznymi środkami ochrony roślin*. PKN, Warszawa.

PN-C-04638-01:1988: *Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 9964-2:1994: *Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie potasu w ściekach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej* + PN-ISO 9964-2/Ak:1997. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

14.17 Wapń

Parametr	Wapń (Ca)		(CAS: 14127-61-8)
Jednostki	mg Ca/L		
Typowe formy występowania w wodzie	Ca^{2+}, $CaSO_4^0$, $CaHCO_3^+$		
Pochodzenie	N, A		
Naturalne tło hydrogeochemiczne	2–200 mg Ca/L		
Anomalie	200–n·1000 mg Ca/L		
Wartość progowa (TV), PL	200 mg Ca/L		
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono		
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	E, I		
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	50 mg Ca/L	
	II	100 mg Ca/L	
	III	200 mg Ca/L	
	IV	300 mg Ca/L	
	V	>300 mg Ca/L	
MPL	EU	nie określono	
	PL	nie określono	
	WHO	nie określono	
	USA	nie określono	
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE	
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)	
	transport	+4°C, 1 miesiąc	
Metody analityczne	V	+	
	AAS	++	
	ICP-OES	++	
	ICP-MS	+	
	IC	+	
PQL	2 mg Ca/L		
Masa atomowa/cząsteczkowa	40,078		
Toksyczność	N, U		
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2	
	rozpad/biodegradacja	trwały	

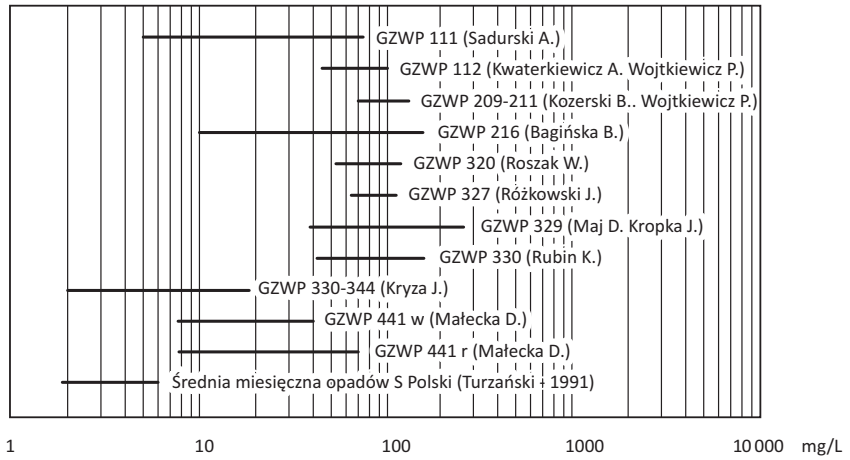
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Wapń należy do głównych składników wód naturalnych. Występuje na drugim stopniu utlenienia. W wodach podziemnych główną formą jest jon Ca^{2+}, a przy podwyższonej zawartości siarczanów i wodorowęglanów tworzą się także pary jonowe jak $CaSO_4^0$ i $CaHCO_3^+$, które mogą wiązać 5–40% wapnia. Wspólnie z magnezem decyduje o twardości wody i tę część charakterystyki można znaleźć również w rozdz. 14.13.

Głównym źródłem wapnia w słodkich wodach podziemnych jest ługowanie skał, a szczególnie minerałów węglanowych (kalcyt, dolomit). W typowych wodach pitnych wapń góruje około 3–4 razy równoważnikowo nad magnezem, z wyjątkiem wód krążących w dolomitach, gdzie stosunek zbliża się do jedności. Zawartość wapnia w wodzie kontrolowana jest najczęściej przez równowagę węglanową i zależy silnie od zawartości CO_2 i pH wody (Hem, 1989; Macioszczyk, 1987; Macioszczyk, Do-

brzyński, 2002). Wapń aktywnie uczestniczy w procesach sorpcji i wymiany jonowej z substancją ilastą zawartą w skałach (Małecki i in., 2006).

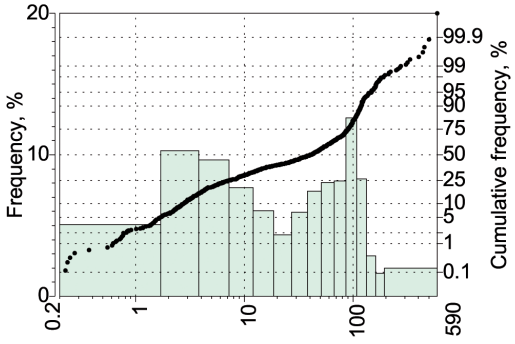
Wody opadowe zawierają przeważnie małe stężenia wapnia (rys. 14.17.1). Wody głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce zawierają wapń w ilościach przeważnie od około 2 do 250 mg/L, przeciętnie około 80 mg/L.



Rysunek 14.17.1. Tło hydrogeochemiczne dla wapnia Ca^{2+} dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 112 – Q – Żuławy Gdańskie; GZWP 216 – Q – piaski sandrowe, GZWP 320 – Q – pradolina Odry, GZWP 326 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika, GZWP 329 – Trias – niecka bytomska; GZWP 330 – Trias gliwicki, GZWP 339, 344 – krystalinik masywu Sudetów, GZWP 441 – Tatry serie wierchowe i reglowe.

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.17.2) wykazują stężenia wapnia od 0,02 do 592 mg/L z medianą 40 mg/L.



Rysunek 14.17.2. Rozkład stężeń wapnia [mg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na wyraźnie bimodalny charakter rozkładu.

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ zawartość wapnia pokazana w rozdziale dot. potasu (rys. 14.15.2) wskazuje na rozkład bimodalny wynikający prawdopodobnie z nałożenia się dwóch zbiorów dla wód naturalnych i będących pod wpływem antropopresji (Blat, 2006). Obserwowane stężenia wapnia mieszczą się w przedziale od 1,2 do 492 mg/L z medianą na poziomie 76 mg/L.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Podwyższone zawartości wapnia w wodach mogą mieć źródła naturalne lub związane z zanieczyszczeniami antropogenicznymi. Anomalie naturalne (geogeniczne) łączą się głównie z występowaniem gipsów, a spotykane stężenia Ca kształtują się na poziomie kilkuset mg/L (Motyka, Witczak, 1992).

Większość ognisk zanieczyszczeń emituje oprócz składników specyficznych także związki wapnia najczęściej w postaci siarczanów, azotanów bądź chlorków. W rejonie składowisk odpadów komunalnych stwierdzano 200 do 3000 mg/L (Freeze, Cherry, 1979), a nawet do 7200 mg/L (Kempa, 1983). Wartości rzędu kilkuset mg/L spotykane są także w otoczeniu składowisk przemysłowych, w tym najbardziej rozpowszechnionych, takich jak popioły elektrowniane, odpady poflotacyjne i odpady górnictwa węglowego. Ekstremalne wartości rzędu dziesiątek g/L osiągają odcieki z tzw. „białych mórz", związanych z odpadami przemysłu sodowego. Przyczyną emisji wapnia z odpadów różnych typów jest ługowanie przez wody opadowe i technologiczne związków wapnia zawartych w odpadach. Bardzo często zanieczyszczenie wywołują ścieki wprowadzane na składowiska lub do obiegu hydrotransportu zawierające wapń lub substancje ułatwiające ługowanie wapnia z odpadów (ścieki kwaśne).

Zawartość wapnia w wodach zanieczyszczonych antropogenicznie lub geogenicznie (gipsy) jest najczęściej kontrolowana przez rozpuszczalność siarczanu wapniowego i z tego powodu tylko w specyficznych warunkach przy niskiej zawartości siarczanów przekracza 1000 mg/L.

C Toksyczność

Wapń w postaci występującej w wodach jest składnikiem nietoksycznym. Zawartość wapnia i magnezu w wodach (twardość ogólna) oddziaływuje jednak na zdrowie ludzi oraz może być uciążliwa w gospodarstwach domowych i przemyśle przez nadmierne zużycie detergentów, kamień kotłowy itp. (WHO, 2011). Negatywnie na zdrowie oddziaływują wody miękkie (Selinus i in., 2005); por. także rozdz. 14.2 i rys. 14.2.2). Przepisy w Polsce przewidują optymalny przedział stężeń dla twardości ogólnej wody na poziomie (60 do 500 mg $CaCO_3$/L) O twardości decyduje głównie wapń, więc pośrednio jest to również MPL dla wapnia. Są to jednak wymagania dodatkowe i przepisy nie przewidują obligatoryjnego uzupełniania twardości wody.

W szeregu krajach nie normuje się zawartości wapnia, gdyż bierze się pod uwagę regulację jego zawartości przez normę dla przewodności (PEW) lub, jak w przypadku USA, przez normę dla substancji rozpuszczonych (TDS).

Wg (Reimann, Birke (red.), 2010) są również kraje wprowadzające regulację zawartości wapnia w wodach przeznaczonych do spożycia, np. Austria (400 mg/L), Albania, Bośnia, Serbia (200 mg/L), Bułgaria (150 mg/L), Czechy (30–80 mg/L), Rosja (130 mg/L), Słowacja (ponad 30 mg/L) oraz Szwecja (100 mg/L).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Wapń w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Mg. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości wapnia w warunkach terenowych (np. spektrofotometr DR 2800 zakres pomiarowy oznaczeń wapnia 10–160 mg/L lub 100–4000 mg/L – (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg RMŚ (2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania wapnia (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie wapnia wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności wapnia tą metodą wynosi 0,4 μg/L (przy długości fali 393,366 nm), jest więc zdecydowanie niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 60$ mg/L.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu wapnia 66,90 mg/L, 26 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 2,2% a odtwarzalność 5,7% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń wapnia tą metodą są następujące:

- 0,02–50000 mg/L (AB 145);
- 0,02–500 mg/L (AB 176);
- 0,1–1000 mg/L (AB 283);
- 0,1–50 000 mg/L (AB 918);
- 10–10 000 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia wapnia w wodach podziemnych.

D.2 Atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) (PN-EN ISO 7980, 2002)

W normie (PN-EN ISO 7980, 2002) opisana jest metoda oznaczania rozpuszczonego wapnia i magnezu techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Metoda jest przeznaczona do analiz wody surowej i wody do picia, zawierających do 50 mg/L wapnia. W przypadku badania wód o wyższych stężeniach wapnia i magnezu, należy do analizy odmierzać mniejszą objętość próbki.

Optymalny zakres oznaczeń wapnia wynosi od 3 do 50 mg/L.

Pomiar tą techniką odbywa się po dodaniu chlorku lantanu (w przypadku stosowania płomienia powietrze/acetylen) lub chlorku cezu (w przypadku stosowania płomienia podtlenek azotu/acetylen), w celu zmniejszenia wpływów przeszkadzających. Dla wapnia pomiar absorbancji wykonuje się przy 422,7 nm.

W badaniach międzylaboratoryjnych z udziałem ponad 30 laboratoriów, dla czterech próbek wody o stężeniach wapnia od 100 mg/L do 300 mg/L otrzymano tą metodą precyzję w granicach od 3,5% do 4,6%.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje następujący zakres oznaczeń wapnia: 0,05–100 mg/L (AB 176). Metoda ta pozwala więc na oznaczenie naturalnych stężeń tego wskaźnika w wodach podziemnych.

D.3 Metoda miareczkowa z wersenianem (EDTA) (PN-ISO 6058, 1999)

W normie (PN-ISO 6059, 1999) opisano miareczkową metodę oznaczania wapnia za pomocą kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA), w wodach podziemnych, wodach powierzchniowych, wodach do picia. Można ją także stosować do badania ścieków surowych miejskich i przemysłowych, pod warunkiem, że ścieki te nie zawierają metali ciężkich w ilościach przeszkadzających w oznaczaniu.

Metoda nie jest przeznaczona do badania wód morskich i innych podobnych wód, zawierających duże stężenia soli. Można ją stosować do wód o stężeniu wapnia od

2 do 100 mg/L. Dla wyższych stężeń wapnia oznaczenie można wykonać w próbce rozcieńczonej.

Kompleksometryczne miareczkowanie jonów wapnia wodnym roztworem soli dwusodowej EDTA przy pH między 12 i 13. Jako wskaźnik używany jest HSN, który z wapniem tworzy kompleks zabarwiony na czerwono. Magnez nie przeszkadza w oznaczaniu, gdyż strąca się w postaci wodorotlenku. Podczas miareczkowania EDTA reaguje najpierw z wolnymi jonami wapnia, a następnie z jonami wapnia związanymi ze wskaźnikiem. Powoduje to zmianę zabarwienia wskaźnika z czerwonego na jasnoniebieskie.

W oznaczaniu przeszkadzają jony metali: glinu, baru, ołowiu, żelaza, kobaltu, miedzi, manganu, cyny i cynku. Metoda ta nie nadaje się od oznaczania wapnia w próbkach, w których znajduje się więcej niż 50 g/L fosforu.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód.

D.4 Chromatografia jonowa (PN-EN ISO 14911, 2002)

Norma (PN-EN ISO 14911, 2002) opisuje metodę oznaczania wapnia w obecności innych kationów metodą chromatografii jonowej. Zakres roboczy metody obejmuje oznaczenia tego jonu w zakresie od 0,5 do 50 mg/L.

Precyzja oznaczeń wapnia w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 19 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 3,2%, w warunkach odtwarzalności wynosi 6,6% (średnie stężenie wapnia w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie 82,73 mg/L) (PN-EN ISO 14911, 2002).

Dla próbki syntetycznej o stężeniu wapnia na poziomie 0,91 mg/L 16 laboratoriów uzyskało powtarzalność 3,6%, a odtwarzalność 8,5% (PN-EN ISO 14911, 2002).

Akredytowane laboratoria wykonujące badania wód nie stosują powszechnie tej metody do oznaczania wapnia.

D.5 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie wielu pierwiastków w wodach (por. rozdz. 14.20). W opisie normy nie ma wapnia, zatem aby móc zastosować tę metodę do oznaczania tego wskaźnika należy opracować procedurę badawczą opartą na normie i zwalidować ją w pełnym zakresie.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje następujący zakres oznaczeń wapnia: 0,05–10 000 mg/L (AB 1050). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia wapnia w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania wapnia w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D4.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) i D2 (AAS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie wapnia, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. AGH WGGIOŚ Kraków.

Freeze R.A., Cherry J.A., 1979: *Groundwater*. 604 p., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs N.J.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady. 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych.* Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Małecki J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska*. Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii. Warszawa. 249 s.

Motyka J., Witczak S., 1992: *Groundwater chemistry in the vicinity of the Ouled Fares area, northern margin of the Cheliff Valley (N Algeria)*. Ann. Soc. Geol. Polon., v. 62, s. 317-335.

Reimann C., Birke M. (red.), 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart, 268 p.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., [Edit], 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-ISO 6058:1999: *Jakość wody – Oznaczanie zawartości wapnia – Metoda miareczkowa z EDTA*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7980:2002: *Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14911:2002: *Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

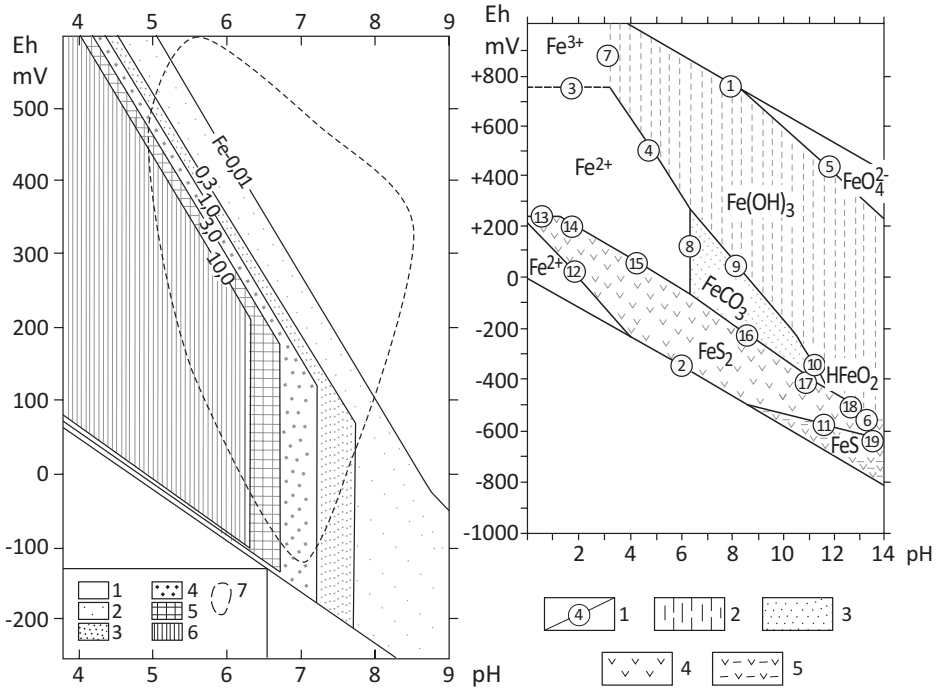
14.18 Żelazo

Parametr	**Żelazo (Fe)**	(CAS: 7439-89-6)
Jednostki	mg Fe/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Fe^{2+}, $Fe(OH)_3$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, Me-org, $FeSO_4^0$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,02–5 mg Fe/L	
Anomalie	10-n·1000 mg Fe/L	
Wartość progowa (TV), PL	5,0 mg Fe/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	E, I	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,3 mg Fe/L
	II	1,0 mg Fe/L
	III	5,0 mg Fe/L
	IV	10,0 mg Fe/L
	V	>10,0 mg Fe/L
MPL	EU	0,2 mg Fe/L
	PL	0,2 mg Fe/L
	WHO	nie określono
	USA	0,3 mg Fe/L
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	V	+
	VIS	+
	AAS	++
	ICP	+
	inne	+
PQL	0,1 mg Fe/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	55,847	
Toksyczność	U (N)	
Parametry migracji	sorpcja	M
	rozpad/biodegradacja	f(pH, Eh)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Żelazo występuje w wodach w formie jonowej, kompleksowej, dwu lub trójwartościowej jako rozpuszczone, koloidalne lub w zawiesinie. Najpowszechniejszą formą w typowych wodach podziemnych jest jon Fe^{2+}. Żelazo jest elementem pospolitym, powszechnie występującym w środowisku. Stężenie w wodach najczęściej limitowane jest przez warunki utleniająco-redukcyjne (Eh) oraz pH środowiska (rys. 14.18.1a). Tlenki i wodorotlenki żelaza trójwartościowego są praktycznie nierozpuszczalne w wodzie o pH >4, stąd w warunkach utleniających, np. przy kontakcie z tlenem z powietrza, żelazo dwuwartościowe utlenia się i wytrąca się z wody tworząc rdzawy osad. Natlenione wody naturalne o typowym pH (6,5–8,0) są praktycznie pozbawione żelaza.

Żelazo wędrując w płytkich wodach podziemnych ulega wielokrotnemu wytrącaniu i mobilizacji zgodnie ze zmiennymi warunkami Eh i pH (rys. 14.18.1b). Tworzą się mozaikowo zmienne stężenia, zróżnicowane często na niewielkich odległościach (por. rys. 3.5), rzędu metrów a nawet centymetrów (Hem, 1989; Macioszczyk, 1987; Ratajczak, Witczak, 1983). W warunkach utleniających (górna część wykresu narys. 14.18.1b) żelazo przechodzi w formę trójwartościowego i zazwyczaj wypada z roztworu w postaci praktycznie nierozpuszczalnego wodorotlenku żelazowego. W środowisku przejściowym, słabo redukcyjnym, żelazo występuje w formie dwuwartościowej dobrze rozpuszczalnej. Stężenie jest tu głównie zależne od pH (rys. 14.18.1a) i wynika z rozpuszczalności węglanów żelazawych (syderyt). W środowisku redukcyjnym pojawia się najczęściej siarkowodór, co wywołuje całkowite wytrącenie się żelaza w postaci nierozpuszczalnych siarczków (dolna część wykresu).

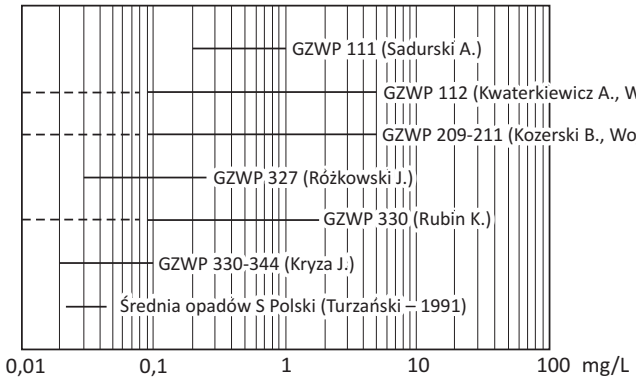


Rysunek 14.18.1. a) Zależność stężenia żelaza (Fe^{2+}) w typowej wodzie czwartorzędowego piętra wodonośnego od pH i Eh. Według (Ratajczak, Witczak, 1983). **b)** Wykres stabilności form żelaza wg (Młodawska i in., 1978).

Objaśnienia: **a)** 1–6 – przedziały stężeń żelaza adaptowane z (Hem, 1960); 1 – poniżej 0,01 mg/L; 2 – 0,01 do 0,3 mg/L; 3 – 0,3 do 1 mg/L; 4 – 1 do 3 mg/L; 5 – 3 do 10 mg/L; 6 – ponad 10 mg/L; 7 – warunki pH i Eh typowe dla wód podziemnych strefy aktywnej wymiany wg (Baas Becking i in., 1960). Warunki obliczeń: stężenie HCO_3 – 5,46 mmol/L; SO_4 – 0,6 mmol/L; siła jonowa roztworu – 0,015; temperatura t = 10 °C. **b)** 1 – granice równowagi kolejnych rozpatrywanych reakcji; 2–5 – warunki sprzyjające wytrącaniu się związków żelaza z roztworu w postaci: 2 – $Fe(OH)_3$, 3 – $FeCO_3$, 4 – FeS_2, 5 – FeS. Warunki obliczeń: stężenie Fe – 0,084 mmol/L; HCO_3^- – 6,84 mmol/L; siła jonowa roztworu – 0,02; temperatura t = 9 °C.

W Polsce wody podziemne zawierają żelazo od wartości śladowych do kilkudziesięciu mg/L, najczęściej w granicach 0,3–10 mg/L (Macioszczyk, 1987; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002; Górski, 1989; Płochniewski, 1973; Ratajczak, Witczak, 1983). Wody wybranych głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (rys. 14.18.2) zawierają żelazo Fe w przedziale od śladów do około 5 mg/L (Macioszczyk, 1991a).

Przykład rzeczywistych zmian zawartości żelaza w GZWP 451 Bogucice (rys. 14.18.3) potwierdza podane na rys. 14.18.1a zależności teoretyczne. Pierwsza grupa wód o niskiej zawartości żelaza związana jest z warunkami utleniającymi (wysokie Eh) w stre-



Rysunek 14.18.2. Tło hydrogeochemiczne dla żelaza Fe dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 112 – Q-Żuławy Gdańskie; GZWP 209-211 – Q-Pojezierze iławskie; GZWP 326 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika; GZWP 330 – Trias gliwicki; GZWP 339, 344 – krystalinik masywu Sudetów.

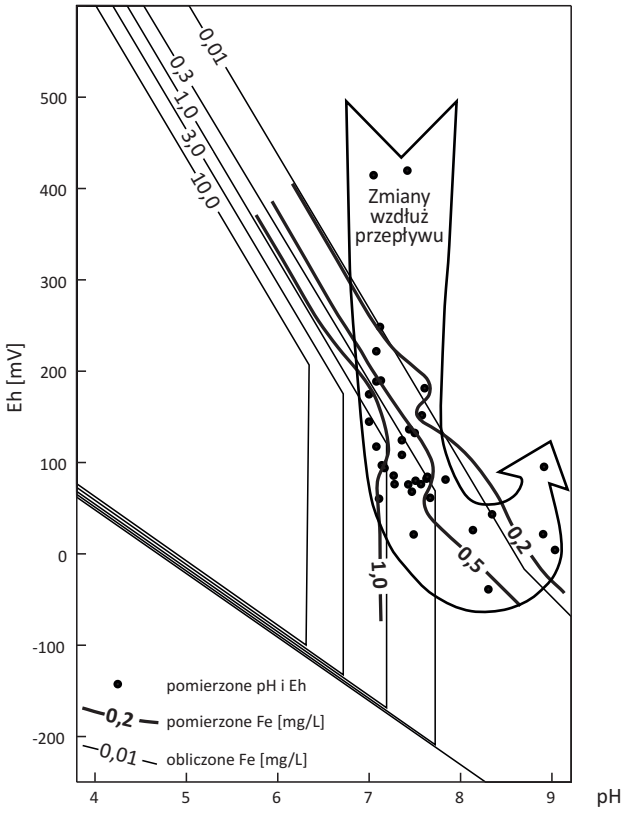
fie zasilania piasków bogucickich. Dalszy przepływ w naporowej warstwie wodonośnej generuje rosnące stężenia Fe zależne od zmiennych warunków Eh i pH. Druga grupa wód o niskiej zawartości żelaza występuje w głębokiej strefie zbiornika gdzie panuje wprawdzie niskie Eh ale przy wysokich wartościach pH.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalnie wysokie stężenia żelaza mogą wynikać z przyczyn naturalnych lub powstawać pod wpływem czynników antropogenicznych. Wysokim stężeniom żelaza sprzyjają wytworzone naturalnie lub pod wpływem antropopresji środowiska kwaśne, zawierające znaczną ilość substancji organicznych – z warunkami Eh przejściowymi od utleniających do redukcyjnych (rys. 14.18.1). Minerałami żelaza często odpowiedzialnymi za zakwaszenie środowiska i wysokie stężenia żelaza w wodzie są siarczki żelaza, a szczególnie drobnodyspersyjny piryt (FeS_2). W warunkach redukcyjnych, np. w wodach błot i w głębszych warstwach skał litosfery, siarczki żelaza są trwałe. Po przejściu do warunków utleniających na powierzchni terenu lub w strefie aeracji piryt utlenia się z wydzieleniem kwasu siarkowego. Jeśli skały nie zawierają węglanu wapnia, zdolnego zobojętnić kwas, wody uzyskują pH nawet rzędu pH = 1–3. W skrajnych przypadkach pH może mieć wartość ujemną. Ekstremalne zmierzone pH wynosiło minus 3,6 (Nordstrom, Alpers, 1999). Wody środowisk silnie kwaśnych mogą zawierać znaczne ilości żelaza, do kilkuset a nawet kilku tysięcy mg/L. Sytuacje takie mogą wystąpić:

- w rejonie składowisk odpadów górniczych (skały płone) np. w rejonie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Twardowska i in., 1988);
- w strefie utlenienia kopalń rud siarczkowych, węgla oraz żelaza w trakcie ich działalności lub po likwidacji (Kleczkowski (red.), 1984);
- w strefie aeracji lejów depresji wytworzonych przy odwodnieniach, eksploatacji wód itp. (Błaszyk, Górski, 1978; Górski, 2007).

Możliwość tworzenia związków metaloorganicznych powoduje łatwą migrację żelaza w rejonie składowisk odpadów zawierających substancje organiczne. W rejonie składowisk odpadów komunalnych stwierdzono do 2050 mg Fe/L (Batstone i in., 1989) lub 1 do 1000 mg/L (Freeze, Cherry, 1979), a nawet do 5500 mg/L (Kempa, 1983).



Rysunek 14.18.3. Zmienność stężeń żelaza wzdłuż drogi przepływu w GZWP 451 Bogucice wg (Witczak i in., 2008). Obliczone stężenia Fe zależnie od Eh i pH adaptowane z (Hem, 1989) podano zgodnie z założeniami (Ratajczak, Witczak, 1983) dla $HCO_3^- = 5{,}46$ mmol/L, $SO_4^{2-} = 0{,}6$ mmol/L, siły jonowej 0,015, temperatury 10 °C. Punkty reprezentują dane pomiarowe z GZWP 451.

Anomalnie wysokie stężenia żelaza mogą też wynikać ze złego sposobu opróbowania – jeśli z otworów badawczych z rurami żelaznymi nie wymieni się wód stagnujących przed poborem próbek (Płochniewski, 1965; Remmler, 1990).

C Toksyczność

Żelazo w formie występującej w wodach naturalnych nie jest traktowane jako składnik toksyczny. Przeciwnie, żelazo w formie Fe^{2+} jest łatwo przyswajalne przez organizm człowieka i korzystne dla zdrowia. Około 60% żelaza w organizmie znajduje się w hemoglobinie przenoszącej tlen z płuc do całego organizmu (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Niekorzystny jest niedobór i nadmiar żelaza w diecie. Nadmiar Fe może się znaleźć w organizmie np. w wyniku częstych transfuzji krwi lub pobierania dużych ilości preparatów mineralnych. Może powodować uszkodzenia naczyń krwionośnych oraz śpiączkę i zapaść (Seńczuk, 2005) za (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Niedobór żelaza może powodować anemię, obniżenie sprawności fizycznej i odporności na infekcje. Niedobory są szczególnie niebezpieczne dla niemowląt i dzieci.

Wody o zawartości żelaza Fe^{2+} ponad 10 mg/L są uznawane za żelaziste wody lecznicze (Macioszczyk, 1987). Dopuszczalne zawartości żelaza w wodach przeznaczonych do spożycia wynikają z przyczyn organoleptycznych (metaliczny posmak przy stężeniu $> 0{,}5$ mg/L) oraz estetycznych jak tworzenie się osadu, mętnienie wody po utlenieniu żelaza dwu do trójwartościowego, rdzawe plamy na urządzeniach sanitarnych oraz praniu itp. (WHO, 2011; Postawa, Witczak (red.), 2011). Według (WHO,

2011) ocenia się, że stężenie żelaza powyżej 2 mg/L może niekorzystnie oddziaływać na zdrowie, ale jest to stężenie praktycznie niespotykane w wodach pitnych i dlatego nie wprowadzono dopuszczalnej granicy na tym poziomie.

Dopuszczalne stężenia żelaza ogólnego w wodach pitnych wynoszą:

- POLSKA: 0,2 mg Fe/L,
- EU: 0,2 mg Fe/L,
- WHO: Nie określono,
- USA: 0,3 mg Fe/L (standard drugorzędny).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Żelazo w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Fe. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne i kolorymetryczne pozwalające także na testowanie zawartości żelaza w warunkach terenowych (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania żelaza (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie żelaza wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19). Przybliżona granica oznaczalności żelaza przy długości fali 259,940 nm wynosi 2 μg/L. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Precyzja oznaczeń żelaza w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 24 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 1,7%, w warunkach odtwarzalności wynosi 4,7% (średnie stężenie żelaza w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie 196 μg/L przy odzysku na poziomie 93,9%) (Standard methods, 2012; PN-EN ISO 11885, 2009).

W analogicznych badaniach przeprowadzonych dla wód powierzchniowych precyzja w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 1,9%, a w warunkach odtwarzalności – 4,8% (średnie stężenie żelaza w próbkach wynosiło 302 μg/L – przy odzysku 97,4%) PN-EN ISO 11885 (2009).

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Deklarują one następujące zakresy oznaczeń żelaza:

- 0,0005–5000 mg/L (AB 145);
- 0,002–50 mg/L (AB 176);
- 0,01–500 mg/L (AB 283);
- 0,01–500 mg/L (AB 918);
- 0,01–100 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia żelaza w wodach podziemnych.

D.2 Metoda spektrofotometryczna (PN-ISO 6332, 2001)

W normie (PN-ISO 6332, 2001) opisana jest metoda spektrometryczna z 1.10-fenantroliną oznaczania żelaza w wodzie i ściekach. Opisano procedury oznaczania:

1) żelaza ogónego (suma żelaza rozpuszczonego i nierozpuszczonego) – oznaczanie bezpośrednie lub po mineralizacji;
2) rozpuszczonego żelaza ogólnego [suma żelaza(lI) rozpuszczonego i żelaza(III)];

3) żelaza(II) rozpuszczonego.

Metodę stosuje się do oznaczania żelaza w zakresie stężeń 0,01–5 mg/L. Wyższe stężenia można oznaczać po rozcieńczeniu.

Zasada metody opiera się na dodaniu roztworu 1,10-fenantroliny do próbki i pomiarze fotometrycznym pomarańczowoczerwonego kompleksu przy długości fali około 510 nm.

Żelazo trójwartościowe redukuje się odpowiednim odczynnikiem (hydroksylamina, kwas tioglikolowy) do żelaza dwuwartościowego i oznacza jako żelazo ogólne lub ogólne rozpuszczone (po filtracji przez filtr membranowy 0,45 μm).

Metody w kilku modyfikacjach pozwalają na oznaczenie żelaza w szerokich granicach od 0,002 do 1,0 mg/L. Rozcieńczenie umożliwia oznaczenie większych stężeń.

Metoda oparta jest na barwnej reakcji z jonami żelaza dwuwartościowego. Żelazo trójwartościowe redukuje się odpowiednim odczynnikiem (hydroksylamina, kwas tioglikolowy) do żelaza dwuwartościowego i oznacza jako żelazo ogólne lub ogólne rozpuszczone (po filtracji przez filtr membranowy 0,45 μm).

W oznaczeniu przeszkadzają: miedź, kobalt, nikiel >1 mg/L, cynk >3 mg/L, chrom >5 mg/L, mangan >10 mg/L, utlenialność >10 mg O_2/L, barwa >30 mg Pt/L. Interferencje usuwa się następująco: obecność substancji organicznych wywołujących przekroczenie utlenialności i barwy przez rozkład i mineralizację, a stężenia metali ciężkich, które rzadko uzyskują tak wysokie wartości, przez rozcieńczenie.

Precyzja metody zmienia się w zakresie od około 20% (dla próbek o stężeniu żelaza 0,01 mg/L) do ok. 1,4% (dla próbek o stężeniu żelaza 5 mg/L) (PN-ISO 6332, 2001).

Akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód nie wykorzystują powszechnie tej metody do oznaczania żelaza.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) opisuje sposób oznaczania równoległego żelaza z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności żelaza tą metodą wynosi 1 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 3 do 30 μg/L. Laboratoria akredytowane wykonujące badania wód rzadko stosują tę metodą do oznaczania żelaza.

W tabeli 14.18.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku żelaza w próbkach wody za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.18.1. Charakterystyka efektywności oznaczania żelaza metodą ASA (za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie żelaza [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	4,43	148	9,0	33,0
	27,0	100	3,4	13,8
Woda słodka	98,3	—	2,4	9,9
	116	—	1,6	11,2

D.4 Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (FAAS) (brak odniesienia do normy)

W celu oznaczania żelaza w wodzie techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu należy stworzyć procedurę badawczą opartą np. na normie (PN-ISO 8288, 2002) lub (PN-EN ISO 7980, 2002) i zwalidować ją w pełnym zakresie.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania żelaza. Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujące zakresy oznaczeń tego wskaźnika: 0,02–1000 mg/L lub 0,008–100 mg/L (AB 176). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia żelaza w wodach podziemnych.

D.5 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie żelaza wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). Nie jest wymieniona wśród metod referencyjnych, zatem należy przed jej użyciem potwierdzić równoważność z metodami referencyjnymi.

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla żelaza wynosi 20 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest zdecydowanie niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 1500\ \mu g/L$.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód deklaruje następujący zakres oznaczeń żelaza metodą ICP-MS: 0,02–100 μg/L (AB 1050). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia żelaza w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania żelaza w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D4.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) i D3 (ICP-MS).

E.2 Żelazo ogólne rozpuszczone uznaje się za podstawową formę, którą należy podawać w rezultatach badań monitoringowych.

F Literatura

Baas Becking L.G.M., Kaplan R., Moore D., 1960: *Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials*. The Journal of Geology, v. 68, nr 3, p. 243–284.

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Ed.], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Technn. Paper No. 93 vol. I-III, Washington D.C.

Błaszyk T., Górski J., 1978: *Zmiany jakości wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji*. Inst. Kszt. Środ. Warszawa.

Freeze R.A., Cherry J.A., 1979: *Groundwater*. 604p., Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs N.J.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia z.45, 117s. Kraków.

Górski J., 2007: *Zagrożenia antropogeniczne wód podziemnych*. [w:] Paczyński B., Sadurski [red.] - A.,Hydrogeologia regionalna Polski. T.I. rozdz. 13.1 s.498-513. Państwowy Instytut Geolog. Warszawa

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270s.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady. 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A., i in.,1984: *Ochrona wód podziemnych*, 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Kleczkowski A. (red.) 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56, s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Młodawska E., Witczak S., Ratajczak T., 1978: *Możliwości przewidywania procesów starzenia się studni wierconych na podstawie pomiarów fizykochemicznych*. Techn. Posz. Geolog. nr 2.

Płochniewski Z., 1965: *Wpływ rur stalowych i konserwacji próbek na zawartość żelaza w wodzie*. Przegl. Geol. nr 5.

Płochniewski Z., 1973: *Występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych utworów czwartorzędowych (na przykładzie obszarów północnej i centralnej Polski)*. Biul. Inst. Geolog., nr 277. Wyd. Geolog. Warszawa.

Postawa A., Witczak S.(red.), 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce*. Kraków, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, 2011. – 363 s. ISBN 978-83-88927-22-5.

Ratajczak T., Witczak S., 1983: *Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe*. Zesz. Nauk. AGH, ser. Geologia z. 29, 229s.

Remmler F., 1990: *Einflusse von Messstellenausbau und Pumpenmaterialen auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe*. Mitt. des Deutch. Verb. fur Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) Heft 20, 153 s., DVWK Bonn.

Seńczuk W., 2005: Toksykologia współczesna. Wyd. Lekarskie PZWL. Warszawa. 996s.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Twardowska I., Szczepańska J., Witczak S., 1988: *Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie*. PAN, Inst. Podstaw Inż. Środ. Prace i Studia 35. Wyd. Ossolineum Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Łódź, 251 s.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed*. 1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines.World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1

Witczak S., Zuber A., Kmiecik E., Kania J., Szczepańska J., Różański K., 2008: *Tracer based study of the badenian Bogucice Sands aquifer, Poland* [W:] Edmunds W.M., Shand P. [edit] - Natural groundwater quality. – Oxford : Blackwell Publishing Ltd, S. 335–352.

PN-ISO 6332:2001: *Jakość wody – Oznaczanie żelaza – Metoda spektrometryczna z 1,10-fenantroliną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7980:2002: *Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

14.19 Oznaczenie 35 pierwiastków metodą ICP-OES

A Wstęp

Metoda ICP-OES to metoda standardowo stosowana w laboratoriach analizujących zawartość metali w wodach. Metoda pozwala na oznaczenie wielu pierwiastków z jednej niedużej próbki wody (około 100 mL), co ma istotne znaczenie w monitoringu wód podziemnych. Niniejszy rozdział przygotowano w oparciu o normę (PN-EN ISO 11885, 2009) („Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)").

B Zakres stosowania

Metoda ICP-OES opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) służy do oznaczania w wodach pitnych i zanieczyszczonych (ściekach) następujących 35 pierwiastków: Ag srebro, Al glin, As arsen, B bor, Ba bar, Be beryl, Bi bizmut, Ca wapń, Cd kadm, Co kobalt, Cr chrom, Cu miedź, Fe żelazo, Ga gal, In ind, K potas, Li lit, Mg magnez, Mn mangan, Mo molibden, Na sód, Ni nikiel, P fosfor, Pb ołów, S siarka, Sb antymon, Se selen, Si krzem, Sn cyna, Sr stront, Ti tytan, V wanad, W wolfram, Zn cynk i Zr cyrkon.

Norma przedstawia zalecane długości fal, granice wykrywalności i interferencje dla poszczególnych wskaźników, dla typowych instrumentów. Rzeczywista granica wykrywalności zależy od rodzaju próbki i wraz ze zmianą składu ogólnego wody (matryca) może ulegać zmianom. Granica oznaczalności może być niższa przy zastosowaniu najwyższej klasy urządzeń i zapewnieniu optymalnych warunków pracy (np. zastosowanie tłumienia, odpowiednia czystość pomieszczeń).

Ze względu na występowanie na rynku wielu modeli przyrządów ICP-OES nie podano wskazówek dotyczących obsługi konkretnych instrumentów. Należy w tym zakresie stosować się do instrukcji producenta konkretnego przyrządu.

C Interferencje

Kilka typów interferencji może wpływać na dokładność oznaczenia pierwiastków śladowych metodą ICP-OES. Są to:

- **Interferencje spektralne** – powstają na skutek nałożenia się linii spektralnej innego pierwiastka (ten typ interferencji jest zazwyczaj usuwany przez komputerową korekcję danych surowych) lub przez nałożenie się molekularnych pasm spektralnych (interferencji unika się przez wybór innej długości fali do oznaczenia).
- **Wpływ tła** – podwyższenie poziomu tła w wyniku zjawisk ciągłych i okresowych lub podwyższenie poziomu tła na skutek emisji linii pochodzących od składników o wysokim stężeniu (interferencje wynikające z podwyższenia tła są zwykle kompensowane przez korekcję tła możliwą do zrealizowania w programie analitycznym poszczególnych składników).
- **Interferencje fizyczne** – mogą powstać w procesie transportu próbki w przyrządzie oraz jej nebulizacji (rozpylenia). Zmiany takich własności roztworu jak lepkość i napięcie powierzchniowe mogą wywoływać silne interferencje szczególnie w przypadku próbek o wysokiej mineralizacji albo silnie kwaśnych. Próbka o wysokiej lepkości będzie np. mniej intensywnie rozpylana, dając w efekcie niższe stężenia badanych pierwiastków. Usuwanie interferencji może nastąpić przez rozcieńczenie próbki lub przez oznaczenie analizowanych składników metodą dodatku.
- **Interferencje chemiczne** – powstają w wyniku tworzenia się połączeń molekularnych, różnych efektów związanych z jonizacją i od efektu odparowywania roztworu. Interferencje te są usuwane przez buforowanie matrycy roztworu i przez stosowanie dodatku wzorca. Przy analizie próbek nowych bądź o nietypowym składzie

należy zawsze wykonać serię testów zanim poda się wyniki analizy. Są to następujące testy:

- **Seria rozcieńczeń** – jeśli zawartość badanego składnika jest wystarczająco duża (minimalnie 10-krotnie większa od granicy wykrywalności po rozcieńczeniu) to analiza rozcieńczonego roztworu nie powinna się różnić po przeliczeniu o więcej niż ±5% stężenia w próbce oryginalnej (lub innej ustalonej granicy). Jeśli różnica jest większa należy podejrzewać interferencję fizyczną lub chemiczną.
- **Zastosowanie metody dodatku przy kalibracji** – wzorzec znacznika dodany do próbki w ilości dającej stężenie przewyższające co najmniej 10 razy granicę wykrywalności (maksymalnie 100 razy) powinien być odzyskany w przedziale 90–100% lub w przedziale ustalonym dla danego typu matrycy. Jeśli nie, to należy podejrzewać efekt interferencji matrycy. Wykonanie analizy metodą dodatku pozwala zwykle efekt ten wyeliminować.
- **Porównawcza analiza wykonana inną metodą** – przy badaniach efektu interferencyjnego matrycy można wykonać test porównawczy z inną techniką analityczną np. AAS.
- **Skanowanie otoczenia linii analitycznej** – jeśli zezwala na to stosowany spektrometr ICP-AES należy wykonać skanowanie w otoczeniu linii analitycznej w celu wykrycia potencjalnych źródeł interferencji spektralnej.

D Zasada oznaczenia metodą ICP-OES

Pomiar wykonywany jest metodą atomowej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym. Próbki po nebulizacji (rozpyleniu) wprowadzane są w postaci aerozolu do palnika plazmowego, gdzie następuje ich wzbudzenie. Emitowane są charakterystyczne dla poszczególnych atomów linie spektralne. Intensywność linii charakterystycznych dla określonych pierwiastków jest mierzona na fotopowielaczu. Kontrola ustawienia linii i rejestracja intensywności prądu fotopowielacza wykonywana jest przez program komputerowy. Program umożliwia korekcję tła dla skompensowania różnego rodzaju zakłóceń w czasie oznaczeń pierwiastków śladowych.

E Odczynniki i wzorce

Roztwory wzorcowe powinny być sporządzone z odczynników lub metali o najwyższej czystości. Wszystkie sole powinny być wysuszone przez godzinę w 105°C jeśli przepis szczegółowy nie stanowi inaczej.

E.1 Woda

Woda o stopniu czystości 1 zgodnie z normą (PN-EN ISO 3696, 1999). Jest to woda właściwie pozbawiona zanieczyszczeń rozpuszczonych lub koloidalnych jonowych i organicznych, spełniająca najostrzejsze wymagania analityczne (PN-EN ISO 3696, 1999). Norma zaleca jej otrzymywanie z wody o stopniu czystości 2, poddając ją dalszym zabiegom (na przykład odwróconej osmozie lub dejonizacji, a dalej przesączeniu przez filtr membranowy o wielkości porów 0,2 μm, lub dwukrotnej destylacji w aparaturze kwarcowej.

W tabeli 14.19.1 zestawiono wymagania dla wody o stopniu czystości 1 podane w normie PN-EN.ISO.3696:1999.

E.2 Roztwory wzorcowe jednoelementowe

Są to roztwory wzorcowe jednoelementowe oznaczanych pierwiastków (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn i Zr) – każdy pierwiastek w stężeniu 1000 mg/L.

Dopuszczalne są również roztwory w stężeniach 100 mg/L.

Tabela 14.19.1. Wymagania dla wody o stopniu czystości 1 (za (PN-EN ISO 3696, 1999).

Parametr	Stopień czystości 1
Wartość pH w temperaturze 25 °C, włącznie z granicami zakresu	Nie określono z powodu trudności związanych z pomiarem pH wody o dużej czystości
Przewodność elektryczna właściwa, mS/m w temperaturze 25 °C, nie więcej niż	0,01 (wartość odnosi się do świeżo przygotowanej wody)
Zawartość substancji podatnych na utlenianie wyrażona w mg/L tlenu (O), nie więcej niż	Nie określono z powodu trudności związanych ze zbadaniem wody o dużej czystości
Absorbancja przy długości fali 254 nm i grubości warstwy absorbującej 1 cm, w jednostkach absorbancji, nie więcej niż	0,001
Pozostałość po odparowaniu w temperaturze 110 °C, mg/kg, nie więcej niż	Nie określono z powodu trudności związanych ze zbadaniem wody o dużej czystości
Zawartość krzemionki (SiO_2), mg/L, nie więcej niż	0,01

Roztwory te są trwałe i mogą być przechowywane ponad rok, jednak w celu zapewnienia ich stabilności należy stosować się do zasad podawanych przez producenta.

E.3 Roztwory wzorcowe wieloelementowe

Roztwory te przygotowuje się z roztworów podstawowych jednoelementowych (E2) dobierając tak stężenia, aby odpowiadały w przybliżeniu stężeniom w badanych wodach obejmując cały zakres roboczy. Metoda ICP-OES charakteryzuje się liniową zależnością intensywności emisji od stężenia oznaczonego pierwiastka w zakresie 2–3 rzędów wielkości. Można zatem jednym wzorcem obejmować dość znaczny zakres pomiarowy.

Roztwory wieloskładnikowe są stabilne przez kilka miesięcy pod warunkiem, że są przechowywane w ciemnym otoczeniu.

Istnieją również produkowane fabrycznie gotowe roztwory wzorcowe wieloskładnikowe.

E.4 Ślepa próbka

W celu utworzenia ślepej próbki należy wymieszać w butelce (HDPE lub PP) 50 ml kwasu azotowego i 1000 mL wody (E1). Przy analizie pierwiastków w ultra niskich stężeniach należy zastosować pojemnik z politetrafluoroetylenu (PTFE).

E.5 Aparatura

Poniżej zamieszczono podane w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) ogólne wymagania dotyczące aparatury. W sprawach szczegółowych ze względu na różnorodność procedur należy stosować się do instrukcji fabrycznych poszczególnych modeli aparatów.

1) Spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem plazmowym ICP-AES składający się z:
   - sterowanego komputerowo spektrometru ICP-AES z korekcją tła,
   - generatora wysokiej częstotliwości,
   - układu zasilania argonem o wysokiej czystości.
2) Pojemniki na próbki 250 ml i 500 ml z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) lub z teflonu. Pojemniki powinny być przed każdorazowym użyciem przemyte 10% kwasem azotowym.
3) Zestaw do filtracji z filtrami membranowymi o średnicy porów 0,45 μm zarezerwowany wyłącznie do przygotowania roztworów związanych z oznaczaniem pierwiastków śladowych.

F Przygotowanie i zabezpieczenie próbek wody

W celu przygotowania i zabezpieczenia próbek wody przed analizą ICP-OES należy stosować wytyczne następujących norm:

- (PN-EN ISO 5667-1, 2008): „Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 1: Wytyczne opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania". PKN, Warszawa.
- (PN-EN ISO 5667-3, 2005): „Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody". PKN, Warszawa.

Wytyczne te zostały częściowo omówione w tomie I Katalogu.

F.1 Uwagi ogólne

Kontaminacja próbek i straty oznaczanych składników w procesie analizy to najważniejsze problemy związane z oznaczaniem pierwiastków śladowych. Kurz w laboratorium, zanieczyszczenia w odczynnikach i zanieczyszczenia na aparaturze, z którą stykają się próbki, stanowią źródła potencjalnych błędów analitycznych.

Pojemniki na próbki mogą wywoływać zarówno powstanie nadmiaru, jak i ubytku stężenia pierwiastka śladowego przez:

- ługowanie lub desorpcję ze ścianek,
- zmniejszenie stężenia pierwiastka przez sorpcję na ściankach.

W związku z powyższym, naczynia laboratoryjne, w tym pojemniki na próbki powinny być przed użyciem płukane roztworem kwasu mineralnego.

Należy dokonywać odpowiedniej obróbki próbek wody (filtracja i zakwaszenie) w czasie poboru próbek wody lub najszybciej jak to możliwe bezpośrednio po poborze.

F.2 Obróbka próbek do oznaczenia pierwiastków rozpuszczonych w wodzie

Próbki wody powinny być filtrowane przez filtr membranowy 0,45 μm najszybciej jak to możliwe po pobraniu próbki wody (zaleca się stosowanie aparatów filtracyjnych wykonanych ze szkła lub teflonu). Pierwsze 50–100 mL filtratu używa się do opłukania pojemnika zbierającego filtrat i odrzuca się. Po zebraniu właściwej objętości filtratu zakwasza się go HNO_3 (1:1) do pH < 2. W praktyce jest to około 0,5 mL stężonego HNO_3 na 100 mL próbki. Do laboratorium transportuje się próbkę schłodzoną do temperatury $< 4^{\circ}$C.

F.3 Obróbka próbek do oznaczenia pierwiastków nierozpuszczonych występujących w zawiesinie

Określoną objętość badanej wody filtruje się przez filtr membranowy 0,45 μm najszybciej jak to możliwe po pobraniu próbki wody. Przenosi się ilościowo filtr membranowy wraz z zatrzymaną na nim zawiesiną do pojemnika w celu przechowania lub przesyłki do laboratorium.

Próbki nie utrwala się, transportuje się do laboratorium schłodzoną do temperatury $< 4^{\circ}$C.

F.4 Obróbka próbek do analizy ogólnej zawartości oznaczanych pierwiastków

Próbkę bez filtrowania zakwasza się HNO_3 do pH < 2 najszybciej jak to możliwe po jej pobraniu.

G Przygotowanie i analiza próbek w laboratorium

G.1 Przygotowanie próbek

Przygotowanie próbek do analizy pierwiastków rozpuszczonych w wodzie. Przefiltrowaną i zakwaszoną próbkę można analizować bezpośrednio. Rodzaj użytego

kwasu i jego stężenie powinno być takie samo w próbce oraz we wzorcach użytych do kalibracji przyrządu oraz ślepej próbie. Jeśli w trakcie zakwaszania, transportu i przechowywania próbek wytrąca się osad, należy rozpuścić go przez dodanie większej ilości kwasu i/lub przez ogrzewanie na grzejniku.

Przygotowanie próbek do analizy pierwiastków nierozpuszczonych występujących w zawiesinie. Przenieść filtr membranowy wraz z zawiesiną do zlewki szklanej dodać 4 mL stężonego HNO_3. Przykryć zlewkę szkiełkiem zegarowym i ogrzewać powoli. Ciepły kwas wkrótce rozpuści filtr membranowy. Po rozpuszczeniu filtra zwiększa się temperaturę grzejnika i rozkłada się zawiesinę. Kiedy kwas prawie w całości odparuje ochłodzić zlewkę i dodać następne 3 mL stężonego HNO_3. Przykryć szkiełkiem i ogrzewać do pełnego rozkładu zawiesiny, co można poznać zazwyczaj po odbarwieniu. Odparować prawie do sucha (2 mL), ochłodzić, dodać 10 mL HCl (0,2 mol/L) i 15 mL wody destylowanej i delikatnie ogrzewać zlewkę.

Przygotowanie próbek do oznaczenia ogólnej zawartości pierwiastków. Do 100 mL próbki dodać 1 mL stężonego HNO_3. Odparować roztwór prawie do sucha, upewniając się, że powierzchnia dna zlewki nie wyschła całkowicie (całkowite wyschnięcie może wywołać zaniżenie wyników). W razie potrzeby dodać nieco wody destylowanej i powtórzyć odparowanie. Rozpuścić pozostałość w 1 mL stężonego kwasu azotowego i wody destylowanej i dopełnić wodą do 100 mL. Niestety niektóre pierwiastki i ich związki (krzem, Al_2O_3) nie zostaną w trakcie powyższej obróbki rozpuszczone lub rozpuszczą się częściowo.

G.2 Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie należy wykonać zgodnie z instrukcją konkretnego używanego sprzętu ICP-OES.

Uwaga: Czułość przyrządu, granica wykrywalności, precyzja, zasięg liniowej zależności intensywności od stężenia (zazwyczaj 3 dekady) i efekty interferencyjne muszą być przebadane i określone dla każdej indywidualnej linii stosowanej do oznaczenia konkretnego pierwiastka.

Rutynowa kolejność postępowania jest następująca:

- uruchomić przyrząd;
- uruchomić odpowiedni program komputerowy;
- wykalibrować przyrząd zgodnie z instrukcją producenta i z użyciem typowych wzorców wieloskładnikowych obejmujących pożądany zestaw pierwiastków; przed każdym wzorcem przepłukuje się system wzorcem zerowym (*blank*);
- przed rozpoczęciem analiz próbek wody powtórzyć oznaczenie wzorca o najwyższych stężeniach traktując go jako próbkę wody. Należy upewnić się czy stężenie zawartych we wzorcu pierwiastków nie odbiega od założonego więcej niż ±5% (lub granicy niższej przyjętej w procedurze laboratorium). Jeśli występuje większa różnica przeprowadzić kalibrację przyrządu i usunąć przyczynę błędów zgodnie z instrukcją producenta przyrządu.
- rozpocząć analizę próbek wody przepłukując system wzorcem zerowym (*blank*) przed każdą próbką. Co każde 10 próbek wody analizować próbkę wzorcową kontrolującą pracę przyrządu oraz wzorzec zerowy.

G.3 Kontrola jakości analiz (QC)

Sprawdzenie na podstawie wzorca kontrolnego instrumentu. Sprawdzenie następuje w trakcie analizy co każde 10 próbek wody przez analizę wzorca kontrolnego zawierającego pożądany dla kontroli instrumentu zestaw pierwiastków. Wzorzec kontrolny pozwala wykryć dryft instrumentu. Jeśli analiza kolejnej próbki wzorcowej

wykazuje różnicę większą niż ±5% (lub inny mniejszy przedział kontrolny ustalony w laboratorium) oznacza to, że analiza wymyka się spod kontroli. Analizę należy przerwać, wyjaśnić przyczynę błędów i przeprowadzić ponowną kalibrację przyrządu.

Sprawdzenie na podstawie wzorca zerowego. Kontrola następuje co każde 10 próbek wody. Wyniki analizy wzorca zerowego powinny być zawarte w przedziale 2 odchyleń standardowych od wartości średniej. Jeśli różnica jest większa, należy powtórzyć analizę wzorca zerowego jeszcze dwukrotnie i uśrednić wszystkie trzy rezultaty. Jeśli uzyskana średnia nie mieści się w ustalonym przedziale kontrolnym, należy przerwać analizę, wyjaśnić przyczynę błędów i ponownie wykalibrować instrument.

Sprawdzenie na podstawie wzorca kontrolnego interferencji. W celu zweryfikowania współczynników redukujących interferencję ze strony innych pierwiastków oraz korygujących podwyższone tło należy poddać analizie wzorzec kontrolny interferencji na początku serii analiz, na jej końcu oraz przy dłuższych seriach periodycznie co pewną ilość próbek. Rezultaty analizy powinny mieścić się w ustalonym przedziale kontrolnym dwa razy większym od odchylenia standardowego od wartości średniej. Jeśli nie, należy przerwać analizę, wyjaśnić przyczynę błędu i ponownie wykalibrować instrument.

Sprawdzenie na podstawie próbki wzorcowej. Próbka wzorcowa (uzyskana ze źródła zewnętrznego) o znanych stężeniach składników powinna być wykorzystana do weryfikacji roztworów wzorcowych użytych do kalibracji instrumentu. W tym celu raz na tydzień należy ją analizować w celu określenia dokładności analiz. Jeśli wyniki analizy próbki wzorcowej różnią się więcej niż ±5% od wartości prawdziwej należy przygotować nowe roztwory wzorcowe i ponownie wykalibrować instrument. Jeśli i to nie poprawi dokładności należy przygotować lub zakupić nowe wzorce podstawowe (wg F6) z nich sporządzić nowe roztwory wzorcowe i powtórzyć kalibrację instrumentu.

G.4 Kontrola jakości analiz (QC) metodą dodatku wzorca

Przygotowanie roztworów. Roztwory wzorcowe poszczególnych analizowanych składników (pierwiastków) niezbędne do analizy metodą dodatku przygotowuje się z roztworów podstawowych.

Wykonanie analizy metodą dodatku wzorca. Metoda dodatku wzorca polega na przygotowaniu oprócz analizowanego roztworu (próbki) drugiego lub wielu roztworów o tej samej matrycy ale różniących się stężeniem oznaczonego pierwiastka. Dodaje się w tym celu do analizowanego roztworu znaną ilość wzorca oznaczanego pierwiastka. Dzięki takiej technice uzyskuje się sygnał analityczny pochodzący od wzrostu stężenia analizowanego pierwiastka skompensowany przez wszystkie inne składniki badanego roztworu (próbki). Przyrost sygnału może być przy tym zmniejszony lub powiększony w stosunku do przyrostu wynikającego z krzywej kalibracyjnej instrumentu.

Najprostszym sposobem wykonania analizy jest metoda pojedynczego dodatku wzorca. W tym celu bierze się dwie (A i B) jednakowe objętości badanej próbki (V_X). Do pierwszej (oznaczonej A) należy dodać małą objętość (V_S) roztworu wzorcowego o stężeniu C_S oznaczanego (kontrolowanego) pierwiastka. Mierzy się sygnał analityczny (S_A, S_B) próbek A i B skorygowany do wzorca zerowego. Nieznane stężenie badanego pierwiastka (C_X) w analizowanym roztworze (próbce) można obliczyć ze wzoru:

$$C_x = \frac{S_B \cdot V_S \cdot C_S}{(S_A - S_B) \cdot V_X}$$

Wartości V_S i C_S należy tak dobrać aby sygnał S_A był w przybliżeniu dwa razy większy niż S_B.

Najlepiej jeśli V_S jest dużo mniejsze niż V_X, czyli C_S jest dużo większe niż C_X. Pozwala to na uniknięcie rozcieńczenia badanej próbki.

Jeśli przed analizą próbka jest poddawana zagęszczeniu lub separacji badanego składnika należy dodatek wzorca wykonać przed obróbką próbki. Prawidłowe rezultaty przedstawioną metodą mogą być uzyskane jeśli:

- krzywa kalibracyjna posiada liniowy przebieg,
- chemiczna forma dodanego składnika i składnika oznaczanego jest taka sama,
- efekty interferencyjne w badanym zakresie stężeń są stałe,
- sygnał analityczny jest skorygowany w stosunku do innych dodatkowych interferencji.

Kontrolę jakości metodą dodatku wzorca powinno się stosować dla wyjaśnienia wpływu matrycy próbki przy każdej istotnej zmianie mineralizacji i typu chemicznego badanych próbek wody oraz okresowo dla kontroli jakości wykonywanych analiz.

H Obliczanie wyników

Wyniki dla wszystkich próbek powinny być pomniejszone o stężenia w próbce ślepej (E4), uwzględniającej czystość stosowanych odczynników. Jest to szczególnie ważne przy obróbce próbek wymagających rozkładu (badanie zawiesiny) z użyciem dużej ilości kwasów. W próbkach zagęszczonych lub rozcieńczanych należy uwzględnić to w obliczeniach. Wyniki podaje się w mg/L do trzech miejsc znaczących.

I Precyzja metody

W normie (PN-EN ISO 11885, 2009) zestawiono wyniki badań międzylaboratoryjnych przeprowadzonych w Niemczech w 2006 r. W badaniach wzięło udział 28 laboratoriów. Wyniki wskazują, że precyzja (wyrażona jako współczynnik zmienności) w warunkach powtarzalności i odtwarzalności kształtuje się na poziomie kilku do kilkunastu procent. Szczegółowe wyniki zamieszczone są przy charakterystyce poszczególnych wskaźników.

J Podawanie warunków wykonania analizy

Przy podawaniu warunków wykonania analizy powinno się przedstawić:

- odwołanie do normy międzynarodowej ISO 11885,
- pełną identyfikację (opis) próbki wody i jej obróbki,
- wyniki analizy próbki wody,
- odstępstwa od normy lub inne czynniki, które mogły wpłynąć na wyniki analiz.

K Literatura

PN-EN ISO 3696:1999: *Woda stosowana w laboratoriach analitycznych. Wymagania i metody badań*. PKN, Warszawa. Z poprawką PN-EN ISO 3696:1999/AP1 z grudnia 2004 r.

PN-EN ISO 5667-3:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-1:2008: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 1: Wytyczne opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN. Warszawa.

14.20 Oznaczenie 62 pierwiastków metodą ICP-MS

A Wstęp

Metoda ICP-MS to metoda standardowo stosowaną w laboratoriach analizujących zawartość metali w wodach. Metoda pozwala na oznaczenie wielu pierwiastków z jednej niedużej próbki wody (około 100 mL) co ma istotne znaczenie przy monitoringu wód podziemnych. Niniejszy rozdział przygotowano zgodnie z normą (PN-EN ISO 17294-2, 2006) („Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków"). Niektóre fragmenty zaczerpnięto z normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) („Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne").

B Zakres stosowania

Metoda ICP-MS opisana w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006) służy do oznaczania w wodach przeznaczonych do spożycia, powierzchniowych, podziemnych oraz w wodach zanieczyszczonych (ściekach i eluatach) następujących 62 pierwiastków: Al glinu, Sb antymonu, As arsenu, Ba baru, Be berylu, Bi bizmutu, B boru, Cd kadmu, Cs cezu, Ca wapnia, Ce ceru, Cr chromu, Co kobaltu, Cu miedzi, Dy dysprozu, Er erbu, Eu europu, Gd gadolinu, Ga galu, Ge germanu, Au złota, Hf hafnu, Ho holmu, In indu, Ir irydu, La lantanu, Pb ołowiu, Li litu, Lu lutetu, Mg magnezu, Mn manganu, Mo molibdenu, Nd neodymu, Ni niklu, Pd palladu, P fosforu, Pt platyny, K potasu, Pr prazeodymu, Rb rubidu, Re renu, Rh rodu, Ru rutenu, Sm samaru, Sc skandu, Se selenu, Ag srebra, Na sodu, Sr strontu, Tb terbu, Te telluru, Th toru, Tl talu, Tm tulu, Sn cyny, W wolframu, U uranu, V wanadu, Y itru, Yb iterbu, Zn cynku i Zr cyrkonu.

Zakres roboczy oznaczeń uzależniony jest od występującej matrycy i czynników przeszkadzających. W wodzie przeznaczonej do spożycia i wodzie stosunkowo niezanieczyszczonej, dolna granica stosowalności dla większości pierwiastków znajduje się między 0,1 μg/L i 1,0 μg/L. Norma podaje granice stosowalności dla 62 pierwiastków z zastrzeżeniem, że w zależności od klasy przyrządu mogą one być jeszcze niższe. Granica oznaczalności może być niższa przy zastosowaniu najwyższej klasy nowoczesnych urządzeń i zapewnieniu optymalnych warunków pracy (np. zastosowanie tłumienia, odpowiednia czystość pomieszczeń).

Na granice wykrywalności większości pierwiastków wpływają zanieczyszczenia próby ślepej oraz przede wszystkim urządzenia wentylacyjne znajdujące się w laboratorium. W przypadkach gdy oznaczanie może być zakłócone przez interferencje lub występujące efekty pamięciowe (szczegóły opisane są w normie (PN-EN ISO 17294-1, 2007) dolna granica stosowalności jest wyższa.

C Interferencje

W oznaczeniach metodą ICP-MS w pewnych przypadkach mogą wystąpić interferencje zarówno izobaryczne jak i nieizobaryczne. Interferencje izobaryczne związane są z występowaniem izotopów różnych pierwiastków lub jonów wieloatomowych o tym samym stosunku m/z. Tego typu interferencje oraz fizyczne interferencje pochodzące od matrycy próbki mają tu największe znaczenie. Szczegółowe informacje na ten temat można znaleźć w normie (PN-EN ISO 17294-1, 2007).

Norma (PN-EN ISO 17294-2, 2006) zestawia podstawowe interferencje izobaryczne. W celu ich wykrycia zaleca się oznaczanie kilku różnych izotopów pierwiastka. Wszystkie wyniki powinny być porównywalne. W przeciwnym razie, gdy dla danego pierwiastka nie istnieje izotop, który można oznaczyć bez interferencji, niezbędne jest

zastosowanie korekcji matematycznej (przykłady takich korekcji znajdują się w normie (PN-EN ISO 17294-1, 2007)).

Niewielkie dryfty lub zmienności w intensywności sygnału można korygować stosując technikę pierwiastka odniesienia (czyli standardu wewnętrznego). Odpowiednie do tego celu są pierwiastki: In, Lu, Re, Rh i Y. Aby uniknąć interferencji fizycznych i spektralnych stężenie masowe substancji rozpuszczonych (zawartość soli) nie powinno przekraczać 2 g/L.

D Zasada oznaczenia metodą ICP-MS

Oznaczenie metodą ICP-MS składa się z następujących etapów:

- wprowadzenia badanego roztworu do plazmy częstotliwości radiowej (na przykład z wykorzystaniem pneumatycznej nebulizacji), zachodzące procesy przeniesienia energii z plazmy powodują rozkład, atomizację i jonizację pierwiastków;
- ekstrakcji jonów z plazmy przez interfejs o różnicowo pompowanej próżni ze zintegrowaną optyką jonową i rozdzieleniem w oparciu o ich stosunek masy do ładunku za pomocą spektrometru masowego (na przykład kwadrupolowego MS);
- przepuszczenie jonów przez układ rozdzielania mas (na przykład kwadrupol) i detekcję, zwykle za pomocą podzespołu dynodowego powielacza elektronowego o działaniu ciągłym, i przetwarzanie informacji o sygnale jonowym za pomocą systemu opracowywania danych;
- ilościowe oznaczenie po przeprowadzeniu kalibracji za pomocą odpowiednich roztworów do kalibracji.

Zależność między natężeniem sygnału i stężeniem masowym jest zwykle liniowa w zakresie co najmniej pięciu rzędów wielkości.

E Odczynniki

Do oznaczenia pierwiastków występujących na śladowym i ultraśladowym poziomie należy stosować odczynniki odpowiedniej czystości. Zaleca się, aby stężenie analitu lub substancji interferujących w odczynnikach i wodzie było zaniedbywalne w porównaniu z najniższym oznaczanym stężeniem.

W celu minimalizacji interferencji wieloatomowych do utrwalania i mineralizacji próbek zaleca się stosowanie kwasu azotowego HNO_3.

E.1 Woda

Woda o stopniu czystości 1, zgodnie z (PN-EN ISO 3696, 1999), do przygotowania wszystkich próbek i rozcieńczeń (patrz tab. 14.19.1).

E.2 Wzorcowe roztwory podstawowe pierwiastków

Wzorcowe roztwory podstawowe pierwiastków: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Sr, Tb, Te, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr, każdy o stężeniu 1000 mg/L.

Wzorcowe roztwory podstawowe zarówno jednopierwiastkowe, jak i wielopierwiastkowe z odpowiednią specyfikacją określającą zastosowany kwas i technikę przygotowania są dostępne w handlu. Można stosować wzorcowe roztwory podstawowe pierwiastków z różnymi stężeniami analitów (na przykład 100 mg/L).

Roztwory te są trwałe przez ponad rok, jednak w celu zapewnienia ich stabilności należy ściśle stosować się do zasad podawanych przez producenta.

E.3 Wzorcowe roztwory podstawowe anionów

Wzorcowe roztwory podstawowe anionów: Cl^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, każdy o stężeniu 1000 mg/L. Roztwory te należy przygotować z odpowiednich kwasów. Są one również dostępne w handlu. Można stosować także wzorcowe roztwory podstawowe pierwiastków z różnymi stężeniami analitów (na przykład 100 mg/L).

Roztwory te również są trwałe przez ponad rok, jednak zaleca się, aby postępowano zgodnie ze wskazaniami producenta w odniesieniu do trwałości gwarantowanej.

E.4 Wielopierwiastkowe roztwory wzorcowe

W zależności od celu analizy mogą być wymagane różne wielopierwiastkowe roztwory wzorcowe. Podczas przyrządzania wielopierwiastkowego roztworu wzorcowego należy rozważyć możliwą hydrolizę składników i ich zgodność chemiczną. Należy zachować szczególną ostrożność, aby zapobiec reakcjom chemicznym (na przykład strącaniu).

Wielopierwiastkowe roztwory wzorcowe uważa się za trwale przez kilka miesięcy, jeżeli są przechowywane w ciemności. Nie ma to zastosowania w przypadku wielopierwiastkowych roztworów wzorcowych, które są podatne na hydrolizę (w szczególności roztwory Bi, Mb, Mo, Sn, Sb, Te, W, Hf i Zr). W ocenie trwałości gwarantowanej, w odniesieniu do wszystkich roztworów wzorcowych, należy postępować zgodnie z zaleceniami producenta.

E.5 Roztwór próby ślepej do kalibracji

Roztwór próby ślepej do kalibracji stanowi woda o stopniu czystości 1 z dodatkiem kwasu azotowego, w ilości odpowiadającej jego zawartości w analizowanych próbkach (standardowo przyjmuje się, że na 100 mL próbki należy dodać 0,5 mL kwasu azotowego). Jeżeli w analizie wykorzystuje się metodę wzorca wewnętrznego, należy dodać go również do próby ślepej.

E.6 Roztwór do optymalizacji

Roztwór do optymalizacji służy do kalibracji mas i optymalizacji warunków aparaturowych, na przykład ustawienia maksymalnej czułości przy minimalnej szybkości tworzenia się tlenków i jonów podwójnie naładowanych.

Zaleca się, aby roztwór ten zawierał pierwiastki z całego zakresu mas, jak również pierwiastki charakteryzujące się dużymi szybkościami tworzenia tlenków lub jonów podwójnie naładowanych. Na przykład odpowiedni jest roztwór do optymalizacji zawierający Mg, Cu, Rh, In, Ba, La, Ce, U i Pb. Ponieważ Li, Be i Bi mają tendencję do powodowania efektów pamięciowych, są mniej odpowiednie.

Zaleca się takie dobieranie stężeń masowych pierwiastków stosowanych do optymalizacji, aby zapewnić szybkości zliczania większe niż 10 000 zliczeń/s. Dalsze informacje można znaleźć w normie (PN-EN ISO 17294-1, 2007).

E.7 Roztwór matrycowy

Roztwory matrycowe służą do wyznaczenia współczynników korekcyjnych odpowiednich równań. Z uwagi na duże stężenia masowe stawiane są wysokie wymagania dotyczące czystości podstawowych odczynników.

Zaleca się, aby użytkownik zapewnił poziomy tła analitów w roztworze matrycowym nieistotne w stosunku do wyników analizy.

E.8 Aparatura

Poniżej zamieszczono podane w normie PN-EN ISO 17294-2 (2006) podano ogólne wymagania dotyczące aparatury. W sprawach szczegółowych ze względu na różnorodność procedur należy stosować się do instrukcji fabrycznych poszczególnych modeli aparatów.

Spektrometr mas. Wymagany jest spektrometr mas z plazmą indukcyjnie wzbudzoną (ICP), odpowiedni do analizy wielopierwiastkowej i izotopowej. Zaleca się, aby spektrometr umożliwiał przeglądanie zakresu mas od 5 m/z (AMU) do 240 m/z (AMU) z rozdzielczością co najmniej 1 m/z szerokości piku przy 5% wysokości piku (m – względna masa atomowa; z – ładunek). Przyrząd może być wyposażony w konwencjonalny system detekcji lub o rozszerzonym zakresie dynamicznym.

Spektrometr masowy ze wzbudzeniem plazmowym ICP-MS składa się z:

- sterowanego komputerowo spektrometru ICP-MS;
- kontrolera masowego natężenia przepływu;
- nebulizera z pompą perystaltyczną o zmiennej prędkości obrotowej;
- układu zasilania argonem o wysokiej czystości.

Butelki do przechowywania roztworów i próbek. W przypadku oznaczania pierwiastków w normalnym zakresie stężeń, do przechowywania próbek odpowiednie są butelki z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE lub HDPP) lub z politetrafluoroetylenu (PTFE). Do oznaczeń pierwiastków na ultra śladowym poziomie stężeń zaleca się stosowanie butelek wykonanych z perfluoroalkoksy (PFA) lub z fluorowanego etylenopropylenu (FEP). W każdym przypadku użytkownik powinien sprawdzać czy wybrane pojemniki są odpowiednie.

Zestaw do filtracji z filtrami membranowymi o średnicy porów 0,45 μm zarezerwowany wyłącznie do przygotowania roztworów związanych z oznaczaniem pierwiastków śladowych.

F Przygotowanie i analiza próbek w laboratorium

Trwałość próbek, roztworów analizowanych i do kalibracji zależy w dużym stopniu od materiału, z którego wykonany jest pojemnik. Materiał powinien być sprawdzony stosownie do określonego celu. Zaleca się, aby do oznaczeń pierwiastków w zakresie bardzo małych stężeń nie były stosowane szkło lub poli(chlorek winylu) (PVC). W zamian zaleca się stosowanie pojemników z perfluoroalkoksy (PFA), fluorowanego etylenopropylenu (FEP) lub kwarcu, oczyszczonych, w systemie zamkniętym, gorącym, stężonym kwasem azotowym. Do oznaczeń pierwiastków w zakresie większych stężeń dozwolone są również pojemniki z polietylenu o wysokiej gęstości (HDPE) lub politetrafluoroetylenu (PTFE).

Zaleca się, bezpośrednio przed użyciem, dokładne umycie szklanego sprzętu gorącym rozcieńczonym kwasem azotowym (na przykład 10%), a następnie kilkukrotne przepłukanie wodą (E1).

Oznaczenie należy wykonać zgodnie z instrukcją konkretnego używanego sprzętu ICP-MS.

Rutynowa kolejność postępowania jest następująca:

- ustawienia wstępne (m.in. ustawienie parametrów aparaturowych systemu ICP-MS zgodnie z instrukcją obsługi producenta, regulacja roboczych warunków instrumentalnych, sprawdzenie czułości i stabilności systemu z zastosowaniem roztworu do optymalizacji itd. – szczegóły opisane są w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006);
- kalibracja systemu ICP-MS;

- pomiar z zastosowaniem roztworu matrycowego w celu wyznaczenia współczynników korekcyjnych;
- analiza próbek.

G Obliczanie wyników

Stężenia masowe dla każdego pierwiastka są oznaczane za pomocą oprogramowania przyrządu. Szczegóły podane są w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Wyniki dla wszystkich próbek powinny być pomniejszone o stężenia w próbce ślepej. W próbkach zagęszczonych lub rozcieńczanych należy uwzględnić to w obliczeniach. Wyniki podaje się w mg/L z dokładnością do tylu miejsc znaczących, ile to jest akceptowane, stosownie do precyzji mierzonych wartości.

H Precyzja metody

W normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006) zestawiono wyniki badań międzylaboratoryjnych przeprowadzonych w Niemczech w 1997 r. dla wód powierzchniowych (z dokładnym określeniem matrycy). W badaniach wzięło udział 40 laboratoriów. Wyniki wskazują, że precyzja (wyrażona jako współczynnik zmienności) w warunkach powtarzalności i odtwarzalności kształtuje się na poziomie kilku do kilkunastu procent. Szczegółowe dane zamieszczone są przy charakterystyce poszczególnych wskaźników.

I Podawanie warunków wykonania analizy

Przy podawaniu warunków wykonania analizy powinno się przedstawić:

- odwołanie się do normy międzynarodowej ISO 17294-2,
- pełną identyfikację próbki;
- wyniki analizy próbki wody;
- pełną identyfikację (opis) próbki wody i jej obróbki;
- wszystkie odstępstwa od niniejszej metody i wszystkie okoliczności, które mogły wpłynąć na wyniki.

J Literatura

PN-EN ISO 3686:1999: *Woda stosowana w laboratoriach analitycznych. Wymagania i metody badań*. PKN, Warszawa. Z poprawką PN-EN ISO 3696:1999/AP1 z grudnia 2004 r.

PN-EN ISO 5667-1:2008: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 1: Wytyczne opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-3:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

Substancje śladowe nieorganiczne

14.21 Antymon

Parametr	**Antymon (Sb)**	(CAS: 35734-21-5)
Jednostki	mg Sb/L	
Typowe formy występowania w wodzie	$Sb(OH)_6^-$, $Sb(OH)_3$, $Sb(OH)_2^+$, $Sb(OH)_4^-$, $(SbS_2)^-$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,001 mg Sb/L	
Anomalie	0,005–0,2 mg Sb/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,005 mg Sb/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,002 mg Sb/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,005 mg Sb/L
	II	0,005 mg Sb/L
	III	0,005 mg Sb/L
	IV	0,1 mg Sb/L
	V	> 0,1 mg Sb/L
MPL	EU	0,005 mg Sb/L
	PL	0,005 mg Sb/L
	WHO	0,02 mg Sb/L
	USA	0,006 mg Sb/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	AAS	+
	ASF	++
	ICP-OES	+
	ICP-MS	++
PQL	0,000025 mg Sb/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	50,9415	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	f(pH i Eh)
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Antymon to pierwiastek wszechobecny w środowisku naturalnym i pochodzący z naturalnych procesów jak i z działalności człowieka. W zachowaniu geochemicznym antymon zbliżony jest do arsenu i bizmutu (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Niedzielski i in., 2000a,b; Kabata-Pendias, Szteke, 2012). W przyrodzie występuje na trzecim i piątym stopniu utlenienia, wykazuje właściwości amfoteryczne (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

W ciągu ostatnich dziesięcioleci zaobserwowano znaczny wzrost stężenia antymonu pochodzącego z antropogenicznej działalności w systemach wodnych. Największe antropogeniczne ogniska zanieczyszczeń antymonem są związane z przemysłem przeróbki rud miedzi oraz spalania węgla i odpadów komunalnych (Jabłońska i in., 2009).

Antymon jest pierwiastkiem, który do wód gruntowych przechodzi często w kompleksach z kwasami huminowymi. Jego stężenie w wodach naturalnych waha sie w gra-

nicach od dziesiątych części do 1 μg/L. Wody opadowe, zwłaszcza na zanieczyszczonych obszarach miejskich, zawierają do kilku μg/L. Zawartość antymonu w wodach uwarunkowana jest nie tylko przez czynniki antropogeniczne, ale również przez skład chemiczny utworów geologicznych otaczających wody. W środowisku wodnym antymon wykazuje duże podobieństwo do arsenu, zwłaszcza jeśli chodzi o dystrybucje i specjacje (Niedzielski i in., 2000a,b; Jabłońska i in., 2009).

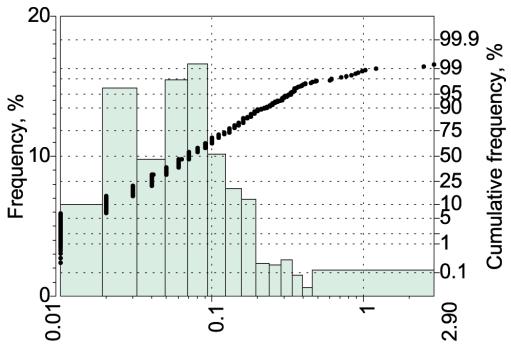
Antymon wykazuje urozmaiconą migrację wodną, nie w pełni rozpoznaną. Może podlegać sorpcji przez minerały ilaste, oraz przez substancję organiczną (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Zawartość antymonu w wodach morskich mieści się w granicach 0,15–0,44 μg/L, a w rzekach 0,05–0,27 μg/L. W wodach pitnych przygotowanych na bazie naturalnych wód podziemnych Polski stwierdzono średnio 0,13 μg Sb/L. Niektóre wody podziemne, np. w pobliżu składowisk odpadów komunalnych mogą zawierać ok. 3 μg Sb/L. Wody deszczowe w rejonach miejskich zawierają średnio 2,5 μg Sb/L. Stosunkowo wysokie zawartości antymonu (dochodzące do rzędu kilku mg/L) stwierdzono w niektórych gorących źródłach (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

W obszarach miejsko-przemysłowych stężenie antymonu w wodach podziemnych kształtuje się na poziomie od 0,1 do 45 μg/L (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ w 2003 roku stężenia antymonu w wodach podziemnych Polski stwierdzane są poniżej deklarowanej przez laboratorium granicy oznaczalności $< 0{,}02$ mg/L (Blat, 2006). Granica ta była zbyt wysoka, by oznaczyć ilościowo naturalne stężenia antymonu w wodach.

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.21.1) wykazują stężenia antymonu od $< 0{,}002$ do 2,91 μg/L z medianą 0,07 μg/L (Salminen (red.), 2005).



Rysunek 14.21.1. Rozkład stężeń antymonu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

W wodach podziemnych naturalnie podwyższone stężenia antymonu obserwowane są w sąsiedztwie złóż metali nieżelaznych, a także w wodach niektórych gorących źródeł (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Podwyższone w wyniku zanieczyszczeń stężenia tego pierwiastka obserwuje się w strefach oddziaływania przemysłu metalurgicznego, przy zanieczyszczeniach ściekami przemysłu gumowego, tekstylnego, szklarskiego (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Możliwe są też naturalnie podwyższone stężenia antymonu w wodach podziemnych rzędu kilkuset μg/L (Chiny) generujące poważne zagrożenia dla mieszkańców (Selinus i in., 2005).

C Toksyczność

W organizmie człowieka największe ilości antymonu (do 0,6 ppm) występują w kościach; podlega on też nagromadzeniu w nerkach (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Dzienna dawka antymonu w pożywieniu osoby dorosłej wynosi 30–50 μg, a szkodliwą dawkę ustalono na 100 μg/dzień. Toksyczność antymonu wzrasta ze stopniem utlenienia. Antymon jest łatwo wchłaniany z powietrza[3]. Włosy mieszkańców okolic rafinerii ropy naftowej zawierały więcej antymonu (15 ppm) niż włosy grupy kontrolnej (8 ppm) (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Antymon jest uważany za pierwiastek o pewnej toksyczności, potwierdzonej eksperymentami na zwierzętach. Efektem eksperymentów było skrócenie życia zwierząt, zaburzenia poziomu glukozy i cholesterolu we krwi (WHO, 2011).

(Kabata-Pendias, Pendias, 1999) zaliczają antymon do wskaźników o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia dla środowiska biologicznego ze względu na fakt bioakumulacji z wód. Z tego powodu związki antymonu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych. Dlatego antymon znalazł się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia antymon wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla antymonu. Zgodnie z załącznikiem 6 w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość antymonu nie może przekroczyć 0,002 mg Sb/L.

Antymon wpływa w różnym stopniu niekorzystnie na organizm ludzki, szczególnie na przewód pokarmowy oraz na układy: krążenia, moczowy i krwiotwórczy (Drobnik, Latour, 2003). Badania wykazały, że związki antymonu mogą wykazywać działanie mutagenne i kancerogenne (Niedzielski i in., 2000a,b).

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia są podane granice dopuszczalne zawartości antymonu:

- EU: 0,005 mg Sb/L,
- Polska: 0,005 mg Sb/L,
- WHO: 0,005 mg Sb/L,
- USA: 0,006 mg Sb/L.

W przepisach USA (SDWA, 2012) podano także w języku nietechnicznym, że część ludzi pijących wodę zawierającą antymon w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może być narażona na wzrost poziomu cholesterolu i spadek poziomu cukru w krwi.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Antymon w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) - 3500-Sb. W zależności od zakresu mierzonych stężeń, do oznaczania antymonu w wodach stosowane są różne metody analityczne: ASA, ASF, ICP-OES, ICP-MS. Ogólne opisy tych metod zostały podane w rozdziale 4.2. Szczegółowe opisy można znaleźć w literaturze: (Hermanowicz i in., 1999; Drobnik, Latour, 2003; Niedzielski i in., 2000a,b, 2002; Siepak, 2005; Matusiewicz, Krawczyk, 2008; Standard methods, 2012).

Metody referencyjne (D1, D2, D3, D4), które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania antymonu (Standard methods, 2012; WHO, 2011).

[3] W powietrzu rejonów zanieczyszczonych stężenie antymonu dochodzi nawet do 1000 ng/m^3, najczęściej stwierdza się ilości około 50 ng/m^3 (Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) „ Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)" pozwala na równoczesne oznaczanie antymonu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Przybliżona granica oznaczalności antymonu przy długości fali 206,834 nm wynosi 4 μg/L. Jest to wartość zbyt wysoka jeśli odniesiemy ją do typowych stężeń antymonu w wodach podziemnych. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń antymonu:

- 0,05–1 mg/L (AB 918);
- 0,001–10,0 mg/L (AB 176).

Zakresy te nie obejmują typowych naturalnych stężeń antymonu w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym" opisuje sposób oznaczania równoległego antymonu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności każdego pierwiastka tą metodą zależy od matrycy próbki i od używanego przyrządu, od typu atomizera oraz stosowania modyfikatorów chemicznych. W przypadku próbek wody o małej zawartości substancji rozpuszczonych granice wykrywalności uzyskiwane z zastosowaniem tej metody będą zbliżone do granic wykrywalności charakteryzujących przyrząd.

Podana w normie granica wykrywalności antymonu tą metodą (dla próbki o objętości 0,02 mL) wynosi 0,001 mg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 0,01 do 0,100 mg/L – jest to poza zakresem naturalnych zawartości tego wskaźnika w wodach podziemnych.

W tabeli 14.21.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku antymonu w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.21.1. Charakterystyka efektywności oznaczania antymonu metodą ASA (za (PN-EN ISO 15586, 2005)).

Próbka	Średnie stężenie antymonu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	7,39	92	3,3	17,9
	66,9	93	3,4	13,8
Woda słodka	5,78	—	4,9	21,2
	52,7	—	3,1	6,6

Większość akredytowanych laboratoriów wykonujących badania wód nie stosuje tej metody do oznaczania antymonu. Mogłaby ona być wykorzystana po walidacji w zakresie odpowiadającym mierzonym w wodach podziemnych stężeniom tego wskaźnika.

D.3 Atomowa spektrometria fluorescencyjna (ASF, AFS) (brak odniesienia do normy)

W trakcie opracowania jest norma: (ISO/DIS 17378-1, 2013). Water quality – Determination of arsenic and antimony – Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS).

Atomowa fluorescencja jest procesem, w którym atomy wzbudzone w wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego powracając do stanu podstawowego, uwalniają nadmiar energii w postaci fotonów. Mierzy się intensywność strumienia fotonów. Szczegóły dotyczące metody można znaleźć w publikacji (Walas, 2007).

Atomowa spektrometria fluorescencyjna połączona z generacją wodorków (HG-AFS) jest stosunkowo nową i złożoną techniką analityczną. Została wprowadzona w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku. W miarę doskonalenia i upowszechniania aparatury stała się ona techniką badania ultra śladów. Technika HG-AFS jest bardzo czułą i selektywną metodą wykorzystywaną do oznaczeń ekologicznie i biomedycznie ważnych pierwiastków, takich jak: As, Sb, Bi, Se, Fe, Hg, Cd, Pb, Zn. Jest szeroko stosowana m.in. do analizy wód, próbek geologicznych a w szczególności – do analizy materiałów biologicznych (np. próbek krwi, narządów wewnętrznych, włosów itp.) (Wietecha i in., 2002; Matusiewicz, Krawczyk, 2008).

Granica oznaczalności antymonu tą metodą kształtuje się na poziomie 0,03 ng/L (Matusiewicz, Krawczyk, 2008). Wg danych producenta spektrometrów (www.Envisense.eu), na spektrometrze AFS200T można uzyskać granicę wykrywalności antymonu na poziomie $< 0{,}01$ ng/L i zakres oznaczeń powyżej trzech rzędów wielkości stężenia.

Akredytowane laboratoria wykonujące badania wód podziemnych nie stosują aktualnie tej metody do oznaczania antymonu, może ona jednak być metodą konkurencyjną dla ICP-MS.

D.4 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) opisana w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006) „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków" pozwala na równoczesne oznaczenie antymonu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności antymonu metodą ICP-MS wynosi 0,2 μg/L. (WHO, 2011) podaje granicę wykrywalności antymonu tą metodą na poziomie 0,1–1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $\mathrm{DL}_{\max} = 1{,}5\,\mu$g/L.

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu 114 μg/L antymonu, 39 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS odzysk na poziomie 98,9%, powtarzalność 3,5% a odtwarzalność 9,8% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń antymonu:

- 0,2–10000 μg/L (AB 1050);

- 0,05–1000 μg/L (AB 283).

Są to zakresy akceptowalne do oznaczania tego wskaźnika w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg RMŚ (2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego to wszystkie wymienione wyżej metody: D1–D4.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia antymonu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D4 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie antymonu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. WGGIOŚ AGH Kraków.

Drobnik M., Latour T., 2003: *Modyfikacja oraz walidacja spektrofotometrycznej metody oznaczania śladowych ilości antymonu w różnego typu wodach mineralnych*. Roczniki PZH, tom 54, nr 2, 2003

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Jabłońska M., Szopa S., Skorek R., 2009: *Arsen i antymon w wodach wodociągowych Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*. W: III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska. 13-17 września 2009 r.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

Matusiewicz H., Krawczyk M., 2008: *Zastosowanie techniki generowania wodorków, wzbogacania in situ w „pułapce atomów" i płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej w analizie śladowej i specjacyjnej pierwiastków w próbkach biologicznych i środowiskowych*. Chemia, dydaktyka, ekologia, metrologia 2008, R. 13, NR 1-2.

Niedzielski P., Siepak J., Kowalczuk Z., 1999: *Analiza specjacyjna arsenu, antymonu i selenu w wodach jezior o różnym stopniu presji antropogennej*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna 1999, Vol. 6, nr 4, s. 359 –367.

Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2000: *Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska*. Rocznik Ochrony środowiska 2000, Tom 2, s. 317-341

Niedzielski P., Siepak J., Kowalczuk Z., 2000a: *Speciation analysis for determinations of arsenic, antimony and selenium in water samples from the Lednickie lake*. Archiwum Ochrony Środowiska 2000, Vol. 26, no. 1, s.73-82

Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2002: *Analytical conditions for the determination of arsenic antimony and selenium by atomic absorption spectrometry with generation of hydrides*. Chemia Analityczna 2002, Vol. 47, No. 6, s. 807–822.

Salminen R. (red.), 2005: *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background information, methodology and maps*. FOREGS. http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974–2004 – Electronic Code of Federal Regulations* http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page$=$browse. Current as of October 25, 2012

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., (red.), 2005: Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Siepak J., 2003: *Kierunki i tendencje rozwoju współczesnej analityki próbek środowiskowych*. W: Ogólnopolska konferencja naukowa na temat „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska". Ustronie Morskie, 2003.

Siepak M., 2005: *Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem.* Geologos 7(2005). UAM, Instytut Geologii. ISBN 83-89290-97-9.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th edition*. (Editors:Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Walas S., 2007: *Atomowa spektrometria fluorescencyjna (ASF)*. W: Bulska E., Pyrzyńska K. [red.] Spektrometria atomowa - Możliwości analityczne. Wydawnictwo Malamut, 978-83-925269-1-9

Wietecha R., Kościelniak P., Lech T., Rymanowski M., 2002: *Atomowa spektrometria fluorescencyjna w badaniach toksykologicznych*. Poster, Wydział Chemii UJ. http://www.chemia.uj.edu.pl/~wozniaki/posters/poznan.pdf

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

ISO/DIS 17378-1: *Water quality – Determination of arsenic and antimony – Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS).* ISO, www.iso.org

14.22 Arsen

Parametr	**Arsen (As)**	(CAS: 7440-38-2)
Jednostki	mg As/L	
Typowe formy występowania w wodzie	$HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, $H_3AsO_3^0$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,000 05–0,02 mg As/L	
Anomalie	0,02–10 mg As/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,02 mg As/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,05 mg As/L (TV dla I i II klasy wód)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,01 mg As/L
	II	0,01 mg As/L
	III	0,02 mg As/L
	IV	0,2 mg As/L
	V	> 0,2 mg As/L
MPL	EU	0,01 mg As/L
	PL	0,01 mg As/L
	WHO	0,01 mg As/L
	USA	0,01 mg As/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	COL	++
	VIS	+
	AAS	+
	ICP-OES	+
	ICP-MS	++
PQL	0,001 mg As/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	74,922	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	f(pH i Eh)
	rozpad/biodegradacja	trwały

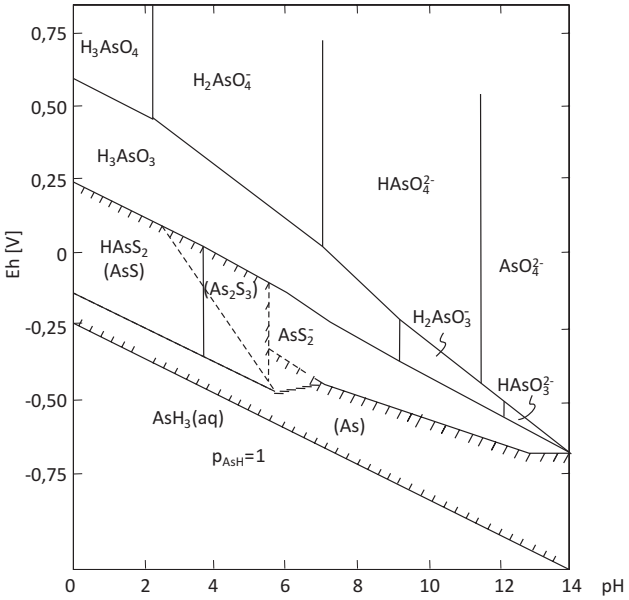
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Arsen może występować na ośmiu stopniach utlenienia, jednak najbardziej powszechnymi i jednocześnie najbardziej niebezpiecznymi formami arsenu w wodzie są arsen pięcio- i trójdodatni. W wielu regionach świata arsen wywołuje choroby, w tym także nowotworowe, będące ważnym problemem zdrowia publicznego (Selinus i in., 2005; Postawa, Witczak (red.), 2011).

Arsen jest pierwiastkiem o własnościach amfoterycznych, dzięki temu jego migracja w przyrodzie jest urozmaicona i skomplikowana (Dobrzyński, Stępień, 2009). W naturalnych warunkach występować może w formie pierwiastkowej, częściej jednak spotykany jest w minerałach takich jak arsenopiryt, apatyt i fosforyty (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Do wód podziemnych dostaje się w wyniku wietrzenia minerałów arsenonośnych, procesów hydrotermalnych, może też przenikać jako składnik zanieczyszczeń przemysłowych (z przemysłu metalurgicznego, paliwowo-energetycznego, szklarskiego), komunalnych lub rolniczych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Wg (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002) w wodach podziemnych arsen migruje najczęściej w formie anionowej: $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$ oraz obojętnych cząsteczek $H_3AsO_3^0$ (rys. 14.22.1). Anion $HAsO_4^{2-}$ dominuje w wodzie przy pH $>7{,}2$, poniżej tej wartości dominującą formą jest zwykle $H_2AsO_4^-$ (rys. 14.22.1).



Rysunek 14.22.1. Formy występowania arsenu na diagramie Eh-pH wg (Ferguson, Davis, 1972) za (IPCS, 2001). Warunki obliczeń: As (Total) 10^{-5} mol/L (około 0,75 mol/L), całkowita zawartość siarki 10^{-3} mol/L, temp. 25 °C, 1 atm. Zaszrafowane fragmenty to obszary występowania stałych form arsenu wskazujące na rozpuszczalność mniejszą od $10^{-5,3}$ mol/L.

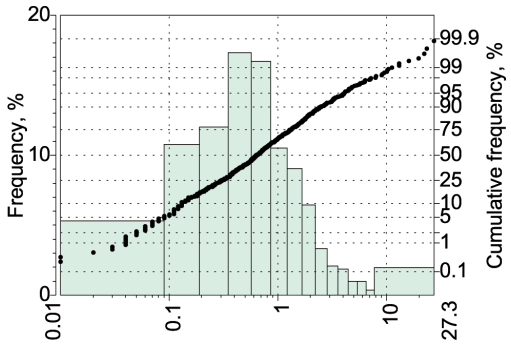
Migracja wodna arsenu może być ograniczona przez współwystępowanie pierwiastków tworzących z arsenianami trudno rozpuszczalne sole, np. miedzi, żelaza (Fe^{3+}), fosforu. Jest również ograniczana przez procesy sorpcyjne, którym podlegają arseniany. Sorbentem może być zarówno substancja organiczna, jak i przy wyższym pH wodorotlenki żelaza czy glinu (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Średnie stężenie arsenu w wodach podziemnych strefy klimatu umiarkowanego kształtuje się na poziomie 1,64 μg/L (Szwarcew, 1998). W czystych wodach podziemnych stężenie tego wskaźnika zazwyczaj nie przekracza 10 μg/L (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). W wodach podziemnych USA zawartość arsenu waha się w granicach 0,09 do 242,5 μg/L z medianą 0,72 μg/L (Lee, Helsel, 2005).

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ w 2003 roku, stężenia arsenu w wodach podziemnych Polski stwierdzane były w przedziale od <10 do 17 μg/L (Blat, 2006). Granica oznaczalności była w tym przypadku zbyt wysoka, aby określić cały przedział naturalnej zawartości arsenu.

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.22.2) wykazują stężenia arsenu od $<0{,}01$ do 27,3 μg/L z medianą 0,63 μg/L (Salminen (red.), 2005). Wody cieków powierzchniowych w Beskidzie Sądeckim zawierają arsen w stężeniach 0,32 do 0,48 μg/L (Kicińska, 2010). Porównanie

zawartości w źródłowych odcinkach cieków z zawartością w wyciągu wodnym ze skał nie wskazuje na prostą korelację z obecnością As w skałach (Kicińska, 2012).



Rysunek 14.22.2. Rozkład stężeń arsenu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Arsen uznawany był w przeszłości za składnik swoisty wód leczniczych, przy czym istnieje stosunkowo mała rozbieżność między dawką leczniczą (0,7 mg/L) a toksyczną (1 mg/L). W wodach leczniczych Polski arsen występuje w rejonie sudeckim – np. w Dusznikach, w źródle Agata stwierdzono 0,2 mg/L, w Pieniawie Chopina 0,21 mg/L, a w Kudowie, w źródle Marchlewski II wykryto 0,4 mg/L, w źródle Śniadeckiego – 1,2 mg/L (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Średnie stężenia arsenu w wodach podziemnych w prowincji hydrogeologicznej górsko-wyżynnej kształtują się na poziomie 2,29 μg/L dla wód z utworów czwartorzędowych i 6,9 μg/L dla wód z utworów starszych. Przekroczenia dopuszczalnych zawartości arsenu w wodach przeznaczonych do spożycia są częściej stwierdzane w wodach z piętra czwartorzędowego. W roku 2009 stwierdzono je w 7% przypadków. Maksymalne zmierzone stężenie wynosiło 23 μg/L. W wodach z utworów starszych odsetek przekroczeń zawartości dopuszczalnej jest niższy (2,9%) ale maksymalna stwierdzona zawartość arsenu wynosiła 656 μg/L (Kazimierski (red.), 2010; Postawa, Witczak (red.), 2011).

W źródłach termalnych w strefie aktywnego wulkanizmu maksymalne stężenia arsenu mogą osiągać nawet 40 mg/L (Hem, 1989). W strefach takich, w silnie zakwaszonych wodach siarczanowych (przy pH $\cong$ 3,5 i Eh $<$ 0,6) stężenie arsenu może osiągać lokalnie nawet kilkaset mg/L (Nordstrom i in., 1991). Tego rzędu zawartości arsenu w wodach podziemnych uznawane są za wskaźnik występowania w pobliżu złóż siarczkowych z arsenopirytem (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002; Drewniak i in., 2008, 2012) pokazują możliwość uruchamiania arsenu z polskich złóż w Złotym Stoku przez bakterie tolerujące wysokie stężenia As nawet do 500 mmol/L.

Zanieczyszczone wody jeziora Erie w Stanach Zjednoczonych zawierały $>$300 μg/L arsenu, w wodach rzeki Tocone, przepływającej przez skały wzbogacone w ten pierwiastek, stwierdzono stężenie do 800 mg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999)). Kilkadziesiąt milionów ludzi w Bangladeshu korzysta z wód podziemnych o zawartości arsenu ponad 50 μg/L, maksymalnie do 3200 μg/L Skutkiem tego jest wiele zachorowań na raka skóry. Obecność wysokich stężeń As wynika tam z przyczyn naturalnych. Podobne obszary występują również w szeregu innych krajów na świecie (Selinus i in., 2005).

C Toksyczność

Arsen występujący w środowisku naturalnym w minerałach nie jest zazwyczaj toksyczny dla żywych organizmów. Pod wpływem czynników fizyczno-chemicznych, wietrzenia skał, działalności wody czy tlenu może być powoli uwalniany do wód powierzchniowych i podziemnych w formie rozpuszczonej (Postawa, Witczak (red.), 2011).

Związki arsenu w niewielkich stężeniach mogą wykazywać działanie lecznicze, związane z wpływem na aktywność krwiotwórczą szpiku. Wpływają one również hamująco na ogólną przemianę materii, intensyfikując przyrost masy ciała. Wody arsenowe stosowane były głównie w leczeniu niedokrwistości i ogólnego wyczerpania (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Aktualnie arsen przestał być uznawany za składnik swoisty wód leczniczych (RMZ, 2006).

Toksyczność arsenu zależy zarówno od postaci pierwiastka, jak i od właściwości poszczególnych organizmów. Trójwartościowy arsen jest zazwyczaj bardziej szkodliwy od pięciowartościowego, a nieorganiczne jego związki od organicznych. Rozpuszczalne w wodzie związki arsenu są łatwiej wchłaniane przez przewód pokarmowy, zaś trudno rozpuszczalne związki stanowią zagrożenie szczególnie kiedy wdychane są w formie pyłów (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Ilości arsenu spożywane przez człowieka z żywnością nie stanowią na ogół zagrożenia. Zagrożeniem może być dawka w ilości 10–50 ppb na 1 kg masy ciała, która może powodować zaburzenia krążenia krwi. Następstwem tego mogą być nekrozy i gangrena kończyn (tzw. choroba czarnej nogi) (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Selinus i in., 2005).

Wchłanianie arsenu z przewodu pokarmowego głównie zależy od rozpuszczalności w wodzie i może sięgać nawet 95%. Arsen kumuluje się w tkankach bogatych w keratynę (np. nabłonku przewodu pokarmowego, włosach, skórze, paznokciach), wydalany jest z organizmu głównie przez nerki. Nieorganiczne formy arsenu zostały sklasyfikowane przez Światową Organizację Badań nad Rakiem (IARC) do pierwszej grupy toksyczności, a więc jako substancje rakotwórcze, dlatego też ważne jest przestrzeganie wymagań stawianych przez Światową Organizację Zdrowia dotyczących maksymalnego dopuszczalnego stężenia arsenu w wodzie przeznaczonej do spożycia (Sun, 2004; Rahman i in., 2005; Watanabe i in., 2004; Yoshida i in., 2004; Postawa, Witczak (red.), 2011; WHO, 2011). W ostatnich latach dopuszczalna zawartość arsenu w wodach przeznaczonych do spożycia zaostrzyła się pięciokrotnie z 50 do 10 μg/L (WHO, 2011). Wg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999) oraz (Kabata-Pendias, Szteke, 2012) wysokie stężenia arsenu w wodzie są przyczyną różnych chronicznych schorzeń oraz chorób nowotworowych, występujących głównie w strefach klimatu suchego oraz rejonach występowania skał wzbogaconych w ten pierwiastek. Wykazano, że istotne zagrożenie występuje przy zawartości arsenu ponad 350 μg/L, ale nie wyklucza się szkodliwego oddziaływania niższych stężeń arsenu. Szczegółowe informacje dotyczące toksyczności tego wskaźnika można znaleźć w literaturze – np. (IPCS, 2001; Selinus i in., 2005; Manahan, 2011; WHO, 2011).

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia dopuszczalna zawartość arsenu jest dość jednolita:

- Polska: 0,01 mg As/L,
- WHO: 0,01 mg As/L,
- EU: 0,01 mg As/L,
- USA: 0,01 mg As/L.

Przepisy USA (SDWA, 2012) podają także dla arsenu wartość MCLG[4] jako równą zeru. Jest to cel do którego należy dążyć. Ogólna ocena wg (SDWA, 2012) w języku nietechnicznym podsumowuje, że u niektórych ludzi pijących przez wiele lat wodę zawierającą arsen w stężeniach wyższych od MPL, mogą wystąpić choroby skórne i problemy z układem krążenia. Są też narażeni w wyższym stopniu na zachorowanie na raka.

Związki arsenu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego arsen znalazł się na liście Unii Europejskiej zawierającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska RMŚ (2011a) wymienia arsen wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a załącznik 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wartości progowe (TV) dla arsenu. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość arsenu nie może przekroczyć 0,05 mg As/L.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Arsen w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-As. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości arsenu w warunkach terenowych (Hach, 2012):

- testy paskowe (zakresy oznaczeń 0–500 ppb lub 0–4000 ppb);
- test fotometryczny (zakres oznaczeń 0–200 μg/L).

(Selinus i in., 2005) przywołują stosowaną w Bangladeszu terenową metodę kolorymetryczną oznaczeń arsenu o granicy wykrywalności tego wskaźnika na poziomie 50–100 μg/L.

W zależności od zakresu mierzonych stężeń, do oznaczania arsenu w wodach stosowane są różne metody analityczne: spektrofotometryczna, ASA, ICP-OES, ICP-MS. Ogólne opisy tych metod zostały podane w rozdziale 4.2. Metody referencyjne (D1, D2, D3, D4, D5), które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania arsenu (Standard methods, 2012; WHO, 2011).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)" pozwala na równoczesne oznaczanie arsenu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Przybliżona granica oznaczalności arsenu przy długości fali 193,696 nm wynosi 5 μg/L. Jest to wartość zbyt wysoka, jeśli odniesiemy ją do typowych stężeń arsenu w wodach podziemnych. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Precyzja oznaczeń arsenu w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 18 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 5,8%, w warunkach odtwarzalności wynosi 8,6% (średnie stężenie arsenu w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie 63,3 μg/L przy odzysku na poziomie 101,2%) (Standard methods, 2012; PN-EN ISO 11885, 2009).

[4] MCLG to poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej, poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

W analogicznych badaniach przeprowadzonych dla wód powierzchniowych precyzja w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 3,4%, a w warunkach odtwarzalności – 6,5% (średnie stężenie arsenu w próbkach wynosiło 143 μg/L – przy odzysku 99,2%) (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ta sugerowana jest do oznaczania arsenu w wodzie w stężeniach większych niż 50 μg/L (Standard methods, 2012).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń arsenu:

- 3–10000 μg/L (AB 176);
- 5-1000 μg/L (AB 918);
- 100–100000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te tylko częściowo obejmują naturalne stężenia arsenu w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z generacją wodorków (PN-EN ISO 11969, 1999)

Norma (PN-EN ISO 11969, 1999) „Jakość wody – Oznaczanie arsenu – Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa)" opisuje metodę oznaczania arsenu, łącznie z arsenem związanym w związkach organicznych w wodach do picia, gruntowych i powierzchniowych w zakresie stężeń od 1 do 10 μg/L. (WHO, 2011) podaje granicę oznaczalności arsenu tą metodą na poziomie 2 μg/L. Zakres ten tylko częściowo obejmuje naturalne stężenia arsenu w wodzie.

Metoda polega na pomiarze atomowej absorpcji arsenu utworzonego przez termiczny rozkład wodorku arsenu (III). W warunkach opisanych w normie, tylko As(III) jest ilościowo przetwarzany w wodorek. Aby uniknąć błędów, arsen na innych stopniach utlenienia, przed oznaczaniem, powinien być przekształcony w As(III).

Wyższe stężenia arsenu mogą być oznaczane po odpowiednim rozcieńczeniu próbki wody.

W tabeli 14.22.1 zestawiono parametry kontroli jakości metody.

Tabela 14.22.1. Precyzja i odzysk oznaczeń arsenu w próbkach wody wg (PN-EN ISO 11969, 1999).

Średnie stężenie arsenu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
1,40	108	6,0	19
4,38	109	3,9	12
7,99	107	7,1	12

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód do oznaczania arsenu.

D.3 Metoda spektrofotometryczna (PN-EN 26595, 1999)

Norma (PN-EN 26595, 1999) „Jakość wody – Oznaczanie arsenu ogólnego – Metoda spektrofotometryczna z dietyloditiokarbaminianem srebra" ma zastosowanie do oznaczania arsenu w próbkach wody w zakresie stężeń od 1 μg/L do 100 μg/L. Wyższe stężenia arsenu można oznaczać przy odpowiednim rozcieńczeniu próbki analitycznej wodą wolną od arsenu. W oznaczaniu arsenu tą metodą przeszkadza antymon.

Ze względu na stosunkowo długi czas przygotowania próbki do analizy większość akredytowanych laboratoriów wykonujących badania wód nie stosuje tej metody do oznaczania arsenu.

D.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym" opisuje sposób oznaczania równoległego arsenu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności arsenu tą metodą wynosi 1 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 10 do 100 μg/L.

Taki zakres oznaczeń arsenu deklaruje przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą: 10-100 μg/L (AB 176). Zakres ten częściowo obejmuje naturalne stężenia arsenu w wodach podziemnych.

W tabeli 14.22.2 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku arsenu w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.22.2. Charakterystyka efektywności oznaczania arsenu metodą ASA (za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie arsenu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	9,00	100	2,8	14,1
	77,5	96	2,7	10,5
Woda słodka	8,74	—	7,4	25,2
	68,6	—	3,6	17,8

D.5 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków" pozwala na równoczesne oznaczenie arsenu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla arsenu wynosi 1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 6\,\mu g/L$.

Precyzja oznaczeń arsenu w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 6,3%, w warunkach odtwarzalności – 13,8% (dane dla badań prowadzonych w 37 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu arsenu na poziomie 6,90 μg/L – (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu arsenu 20,1 μg/L arsenu 37 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS powtarzalność 7,2% a odtwarzalność 21,7% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń arsenu:

- 2–1000 μg/L (AB 283);
- 1–2000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują typowe naturalne poziomy stężeń arsenu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania arsenu w monitoringu środowiska wodnego to wszystkie wymienione wyżej metody: D1, D2, D3, D4, D5.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia arsenu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D5 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie arsenu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. WGGIOŚ AGH Kraków.

Dobrzyński D., Stępień M., 2009: *Ocena dystrybucji arsenu w wybranych wodach leczniczych Sudetów na podstawie filtracji membranowej i modelowania specjacyjnego*. Biuletyn PIG 436: 95-108, 2009.

Drewniak L. i in., 2008: *Bacteria, hypertolerant to arsenic In the rocks of an ancient gold mine, and their potential role in dissemination of arsenic pollution*, Environ. Pollut., 156 pp. 1069-1074

Drewniak L., Maryan N., Lewandowski W., Kaczanowski S., Sklodowska A., 2012: The contribution of microbial mats to the arsenic geochemistry of an ancient gold mine. Environ. Pollut., 162 pp. 190-201

Hach, 2012: *Katalog firmy HACH LANGE*. Pobrany strony interenetowej http://www.hach-lange.pl

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

IPCS, 2001: *Arsenic and arsenic compounds*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 224; http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm).

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Kazimierski B. (red.), 2010: *Rocznik hydrogeologiczny PSH 2010*. Wyd. PIG-PIB Warszawa 494 s.

Kicińska A., 2010: *Uwarunkowania jakości wód powierzchniowych Beskidu Sądeckiego*. Wyd. AGH Kraków.

Kicińska A., 2012: *Zróżnicowanie geochemiczne obszaru Beskidu Sądeckiego I jego wpływ na obieg wybranych pierwiastków*. Wyd. AGH Kraków. Rozprawy, Monografie 252, 153 s.

Lee L., Helsel D., 2005: *Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States*. Applied Geochemistry, 20, 1560-1570.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Manahan S.E., 2011: *Toksykologia Środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 530 s.

Nordstrom D.K., Alpers C.N., Ball J.W., 1991: *Measurement of negative pH values and high metal concentrations in extremely acid mine waters from Iron Mountain, California*. Geol. Soc. Amer. Mtg., San Diego, Calfornia.

Postawa A., Witczak S., (red.), 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce*. Kraków: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, 363 s.

Rahman M.M., Sengupta M.K. i in., 2005: *The magnitude of arsenic contamination in groundwater and ist health effects to the inhabitants of the Jalangi-one of the 85 arsenic affected blocks in West Bengal, India*. Science of the Total Environment 338, pp. 189–200.

RMZ, 2006: *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości* (Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565).

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations*. (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., (red.), 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Sun G., 2004: *Arsenic contamination and arsenicosis in China*. Toxicology and Applied Pharmacology, 198, pp. 272–282.

Szwarcew S., 1998: *Gidrogeochimija zony gipergeneza*. Izd. Nedra. Moskwa. 366 p.

Watanabe C., i in. 2004: *Water intake in an Asian population living in arsenic-contaminated area*. Toxicology and Applied Pharmacology, 198, pp. 272–282.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Yoshida T., Yamauchi H., Sun G.F., 2004: *Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationship in review*. Toxicology and Applied Pharmacology, 198, pp. 243–252.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11969:1999: *Jakość wody – Oznaczanie arsenu – Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa)*. PKN, Warszawa.

PN-EN 26595:1999: *Jakość wody – Oznaczanie arsenu ogólnego – Metoda spektrofotometryczna z dietyloditiokarbaminianem srebra*. PKN, Warszawa.

14.23 Bar

Parametr	**Bar (Ba)**	(CAS: 7440-39-3)
Jednostki	mg Ba/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Ba^{2+}, $BaHCO_3^+$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,01–0,3 mg Ba/L	
Anomalie	1-500 mg Ba/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,7 mg Ba/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,5 mg Ba/L (TV dla klasy I I II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,3 mg Ba/L
	II	0,5 mg Ba/L
	III	0,7 mg Ba/L
	IV	3 mg Ba/L
	V	> 3 mg Ba/L
MPL	EU	—
	PL	—
	WHO	0,7 mg Ba/L
	USA	2 mg Ba/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	++
	AAS	+
	IC	+
	ICP-MS	++
PQL	0,002 mg Ba/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	137,33	
Toksyczność		
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	trwały

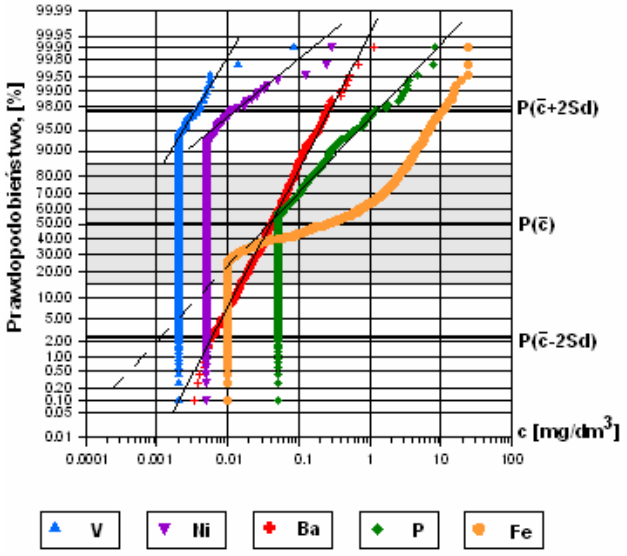
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Bar nie jest spotykany w przyrodzie w postaci rodzimej. Głównym źródłem baru dla wód podziemnych są minerały zawierające bar: baryt $BaSO_4$ i witeryt $BaCO_3$. Pod względem ilości bar jest 16 pierwiastkiem występującym na Ziemi. Istnieje siedem naturalnych izotopów baru od ^{126}Ba do ^{143}Ba (Hermanowicz i in., 1999).

Sole baru są stosowane np. w medycynie, do produkcji farb, w pirotechnice, w przemyśle papierniczym, ceramicznym i chemicznym. Najbardziej rozpowszechniony siarczan baru jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Bar występuje w wodzie najczęściej jako Ba^{2+}, w wodzie o dużym stopniu mineralizacji także w postaci par jonowych z węglanami i siarczanami. W wodach powierzchniowych nawet w obecności siarczanów mogą występować jony baru w postaci rozpuszczonej (Hermanowicz i in., 1999). Wg (Kabata-Pendias, Szteke, 2012) zawartość baru w wodach morskich

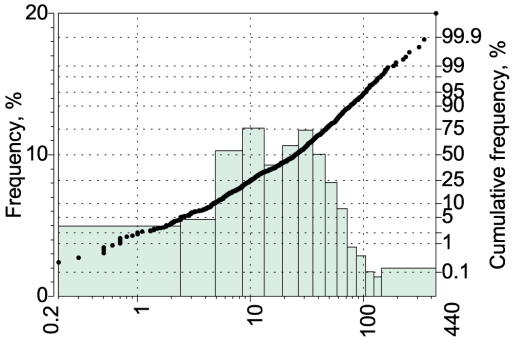
kształtuje się w przedziale 2–15 μg/L, w rzekach 4–73 μg/L, w wodach rzecznych zanieczyszczonych dochodzi do 450 μg/L.

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ w 2003 roku (Blat, 2006), stężenia baru w wodach podziemnych Polski stwierdzane są w przedziale od 0,0034 do 1,11 mg/L z medianą 0,045 mg/L (rys. 14.23.1). W wodach podziemnych USA zawartość baru waha się w granicach 0,001 do 1,232 mg/L z medianą 0,044 mg/L (Lee, Helsel, 2005).



Rysunek 14.23.1. Zmienność stężeń: wanadu, niklu, baru, fosforu i żelaza w wodach podziemnych badanych przez PIG PIB w 2003 roku, na wykresie prawdopodobieństwa dla generalnego zbioru danych wg (Blat, 2006)

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.23.2) wykazują stężenia baru od $<0{,}2$ do 436 μg/L z medianą 24,9 μg/L (Salminen (red.), 2005).



Rysunek 14.23.2. Rozkład stężeń baru [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005)

Właściwościami geochemicznymi bar przypomina wapń i stront, chociaż charakteryzuje się słabszą migracją wodną (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Stężenie baru w wodzie regulowane jest przez stężenie jonów siarczanowych, ze względu na bardzo małą rozpuszczalność barytu. Wysokie stężenia baru występują jedynie w wodach bezsiarczanowych. Migrację wodną baru ogranicza również adsorpcja jego jo-

nów przez tlenki i wodorotlenki (głównie manganu i żelaza) oraz minerały ilaste (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Bar jest powszechnym składnikiem wód powierzchniowych, ale stężenia jego są nieduże. Wynika to z małej rozpuszczalności większości soli baru oraz z łatwej adsorpcji przez gleby i osady denne. Ekstremalne ilości baru rzędu kilkuset mg/L (maksymalnie 2400 mg/L) mogą zawierać bezsiarczanowe solankowe wody kopalniane Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Pluta, 2011).

W wodach leczniczych Polski bar występuje w różnych stężeniach – w wodzie ze źródła Moszczenica w Jastrzębiu Zdroju na poziomie 70 mg/L, w źródle Słotwinki w Krynicy – 28 mg/L. Wody lecznicze Rymanowa zawierają od 7 do 11,4 mg/L tego pierwiastka (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

C Toksyczność

W małych ilościach sole baru są nieszkodliwe. Całkowity brak baru w pokarmie zwierząt powoduje ograniczenie ich rozwoju. W małych stężeniach bar działa stymulująco na pracę serca, na mięśnie, obieg krwi i system nerwowy. Duże dawki baru są toksyczne (Hermanowicz i in., 1999).

W organizmie człowieka najwięcej baru gromadzi się w kościach (do 70 ppm), podczas gdy w mięśniach występuje średnio 0,1 ppm (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Toksyczność baru zależy głównie od rozpuszczalności w wodzie jego soli. Łatwo rozpuszczalne związki, np. $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ są silnymi truciznami, zaś te trudno rozpuszczalne, jak np. $BaSO_4$ nie są szkodliwe dla organizmu. Zatrucia ludzi były notowane w przypadku omyłkowego spożycia rozpuszczalnych związków baru lub roślin o dużej zawartości tego pierwiastka (np. orzechów brazylijskich, które mogą zawierać do 3000 ppm Ba). Za toksyczną dawkę dla człowieka uważa się 200 mg baru, dzienne pobieranie oblicza się na około 500 μg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Bar powoduje w pierwszym stadium zatrucia zaburzenia żołądkowo-jelitowe, a następnie niedowład mięśni, zwłaszcza kończyn górnych i szyi oraz trudności w oddychaniu. Ponadto działa hamująco na proces mineralizacji kości, w których jest łatwo odkładalny. Mechanizm toksycznego działania baru polega na wypieraniu potasu oraz wiązaniu anionów siarczanowych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Bar jest silnie akumulowany przez fito- i zooplankton nawet do 5000 mg/kg (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Generalnie związki baru uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego bar znalazł się na liście Unii Europejskiej zawierającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia bar wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla baru. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość baru nie może przekroczyć 0,5 mg Ba/L.

W przepisach polskich i UE dotyczących wód przeznaczonych do spożycia nie ma podanych granic dopuszczalnych zawartości baru. Określają je przepisy (WHO, 2011) i USA (SDWA, 2012):

- EU: brak,
- Polska: brak,
- WHO: 0,7 mg/L,
- USA: 2 mg/L.

W przepisach USA (SDWA, 2012) podano także w języku nietechnicznym, że część ludzi pijących przez wiele lat wodę zawierającą bar w stężeniach wyższych od MPL, może być narażona na nadciśnienie.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Bar w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Ba. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości baru w warunkach terenowych (np. metoda fotometryczna z wykorzystaniem testu z saszetkami z proszkiem lub ACCUVAC – zakres pomiarowy obu metod 1–100 mg Ba/L – (Hach, 2012)).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania baru (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Norma (PN-EN ISO 11885, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)" opisuję metodę pozwala na równoczesne oznaczenia baru wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19). Granica wykrywalności baru metodą ICP-OES wynosi 3 μg/L (WHO, 2011), deklarowana przez akredytowane laboratorium hydrogeochemiczne KHGI granica oznaczalności jest na poziomie 10 μg/L (PCA 1050). Jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 0{,}21$ mg/L.

Precyzja oznaczeń baru w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 23 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 2,1%, a w warunkach odtwarzalności 3,9% (średnie stężenie baru w próbkach kształtowało się na poziomie 330 μg/L) (Standard methods, 2012; PN-EN ISO 11885, 2009).

W analogicznych badaniach przeprowadzonych dla wód powierzchniowych precyzja w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 1,6%, w warunkach odtwarzalności 4,1% (średnie stężenie baru w próbkach wynosiło 431 μg/L) (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń baru tą metodą:

- 0,001–10,0 mg/L (AB 176);
- 0,001–15 mg/L (AB 283);
- 0,02–10 mg/L (AB 918);
- $10{,}0 \times 10^{-3}$–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia baru w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA)

Do oznaczania baru w wodach zalecane są:

- płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (F-AAS – *Flame Atomic Absorption Spectrometry*);
- elektrotermiczna absorpcyjna spektrometria atomowa (E-AAS – *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Method*) lub (ET-AAS).

W metodzie AAS wykorzystuje się zjawisko absorpcji przez wolne atomy znajdujące się w plazmie termicznej wytworzonej w atomizerze, charakterystycznych dla danego pierwiastka linii rezonansowych, emitowanych przez źródło promieniowania. Ww.

metody różnią się typem atomizera, który wytwarza z próbki analitycznej wolne atomy oznaczanego pierwiastka. Technika F-AAS zapewnia dobrą odtwarzalność plazmy, dlatego w optymalnych warunkach można uzyskać wyniki z względnym odchyleniem standardowym w granicach 0,1–3%. W przypadku ET-AAS odtwarzalność jest gorsza, a wynika z niejednorodności plazmy i trudności z odtwarzalnością dozowania małej objętości próbki. W tym przypadku odtwarzalność jest gorsza, na poziomie 1–20% (Szczepaniak, 2010).

AAS jest metodą, w której w jednym cyklu można oznaczyć z reguły tylko jeden pierwiastek. Ponadto jest metodą podatną na wszelkiego rodzaju zakłócenia, zatem do obsługi spektrometrów AAS należy kierować personel o wysokich klasyfikacjach (Szczepaniak, 2010).

D.2a Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (FAAS) (brak odniesienia do normy)

Jest to historycznie pierwsza technika w atomowej spektrometrii absorpcyjnej. W opisie metody FAAS wg (Standard methods, 2012) nie ma baru. Nie istnieje również znormalizowany opis oznaczeń baru tą metodą. Zatem należy stworzyć procedurę badawczą oznaczania baru w wodzie za pomocą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej opartą np. na normie: (PN-ISO 8288, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu" i przeprowadzić jej pełną walidację.

Wg (Hermanowicz i in., 1999), przy długości fali 553,6 nm, granica oznaczalności baru wynosi w metodzie płomieniowej 30 μg/L.

D.2b Elektrotermiczna absorpcyjna spektrometria atomowa (EAAS lub ETAAS) (PN-EN ISO 15586, 2005)

W opisie normy (PN-EN ISO 15586, 2005) również nie jest wymieniony bar, zatem aby móc zastosować tę metodę do jego oznaczania należy napisać w tym celu procedurę badawczą opartą na normie i przeprowadzić jej walidację.

Granica wykrywalności każdego pierwiastka tą metodą zależy od matrycy próbki i od używanego przyrządu, od typu atomizera oraz stosowania modyfikatorów chemicznych. W przypadku próbek wody o nieskomplikowanej matrycy (tj. małej zawartości substancji rozpuszczonych i nierozpuszczonych), granice wykrywalności uzyskiwane z zastosowaniem tej metody będą zbliżone do granic wykrywalności charakteryzujących przyrząd.

Wg (Standard methods, 2012) granica wykrywalności tą metodą dla baru wynosi 2 μg/L, zaś optymalny zakres oznaczeń to 10–200 μg/L. Wg (Hermanowicz i in., 1999), przy długości fali 553,6 nm, granica oznaczalności baru wynosi w metodzie bezpłomieniowej 0,04 μg/L. Metoda ta pozwala więc na oznaczanie naturalnych stężeń baru w wodach podziemnych.

W tabeli 14.23.1 zestawiono dane dotyczące precyzji oznaczania baru metodą elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (Standard methods, 2012), za (Copeland, Maney, 1986). Parametry te nie są zadowalające.

Metody te nie są powszechnie stosowane przez akredytowane laboratoria wykonujące analizy wód do oznaczania baru.

D.3 Chromatografia jonowa (IC) (PN-EN ISO 14911, 2002)

Norma (PN-EN ISO 14911, 2002) opisuje metodę oznaczania m.in. baru w wodzie (np. wodzie do picia, wodzie powierzchniowej, ściekach) (por. rozdz. 14.11).

Metoda ta może być stosowana do wyższych stężeń tego pierwiastka w wodach. Wg normy typowy zakres roboczy oznaczeń baru obejmuje stężenia od 1 do 100 mg/L

Tabela 14.23.1. Precyzja oznaczeń baru metodą elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (wg (Standard methods, 2012), za: (Copeland, Maney, 1986))

Wody	Średnie stężenie baru [mg/L]	Powtarzalność (jeden analityk) [%]	Powtarzalność (jedno laboratorium) [%]	Odtwarzalność [%]
Pitne	56,5	21	38	54
	418	12	35	44
Powierzchniowe	56,5	29	43	—
	418	20	28	—

Tabela 14.23.2. Precyzja oznaczeń baru metodą chromatografii jonowej za (PN-EN ISO 14911, 2002)

Liczba laboratorów	Średnie stężenie baru [mg/L]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
14	1,93	5,3	10,8
14	2,17	6,2	11,1
12	3,04	3,9	6,9
14	3,24	3,2	7,8
14	5,00	7,6	12,1
14	2,87	4,0	9,4
14	6,51	3,2	9,9

(przy zastosowaniu pętli[5] 10 μL). Dla niższych zakresów roboczych należy użyć pętli o pojemności 100 μL i przeprowadzić walidację procedury badawczej.

W tabeli 14.23.2 zestawione są dane dotyczące precyzji oznaczeń wyznaczone w oparciu o wyniki badań międzylaboratoryjnych z 1997 r. (za (PN-EN ISO 14911, 2002)).

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące analizy wód do oznaczania baru.

D.4 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) opisana w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006) „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków" pozwala na równoczesne oznaczenie baru wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). Granica wykrywalności baru wynosi 0,2 μg/L (WHO, 2011), jest więc zdecydowanie niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 0{,}21$ mg/L.

Wg normy (PN-EN ISO 17294-2, 2006) dolna granica stosowalności ICP-MS wynosi 3 μg/L (^{137}Ba) lub 0,5 μg/L (^{138}Ba). Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Na granice wykrywalności większości pierwiastków w metodzie ICP-MS wpływają zanieczyszczenia roztworu do próby ślepej oraz przede wszystkim urządzenia wentylacyjne dostępne w laboratorium.

Precyzja oznaczeń baru w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 2,5%, w warunkach odtwarzalności – 6,1% (dane dla badań prowadzonych w 38 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu baru na poziomie 41,1 μg/L – (Standard methods, 2012).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów

[5] Tzw. pętla próbki – parametr w chromatografii jonowej, element do wprowadzania próbki. Chodzi o objętość próbki w pętli.

wzorcowych) o stężeniu baru 8 μg/L, 37 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS odzysk na poziomie 98,8%, powtarzalność 4% a odtwarzalność 7,3% (Standard methods, 2012).

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń baru tą metodą:

- 0,05–1000 μg/L (AB 283);
- 0,5–100 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia baru w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania baru w monitoringu środowiska wodnego to wszystkie metody: D1, D2, D3, D4.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie metod D1 i D4.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie baru, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. WGGIOŚ AGH Kraków.

Copeland T.R., Maney J.P, 1986: *EPA Method Study 31: Trace Metals by Atomic Absorption (Furnace Techniques)*. EPA-600/S4-85-070, U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Lab., Cincinnati, Ohio.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl.

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Lee L., Helsel D., 2005: *Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States*. Applied Geochemistry, 20, 1560-1570.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Pluta I., 2011: *Hydrogeochemia utworów karbonu obszarów górniczych południowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. Wyd. Głównego Instytutu Górnictwa, Katowice. 171s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974–2004 – Electronic Code of Federal Regulations* http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page$=$browse. Current as of October 25, 2012.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 14911:2002: *Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

14.24 Beryl

Parametr	**Beryl (Be)**	(CAS: 1932-52-9)
Jednostki	μg Be/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Be^{2+}, $BeOH^{+}$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,5 μg Be/L	
Anomalie	1–300 μg Be/L	
Wartość progowa (TV), PL	100 μg Be/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,8 μg Be/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,5 μg Be/L
	II	50 μg Be/L
	III	100 μg Be/L
	IV	200 μg Be/L
	V	> 200 μg Be/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	4 μg Be/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	COL	+
	ASA	+
	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
PQL	25 μg Be/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	9,012	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	brak danych
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Beryl należy do pierwiastków rozproszonych w skorupie ziemskiej, jego najczęstsza zawartość w głównych typach skał wynosi 0,2–6,5 ppm, przy czym największe ilości przypadają na skały wulkaniczne oraz osadowe ilaste. Pierwiastek ten podczas procesów wietrzenia może tworzyć szereg jonów kompleksowych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

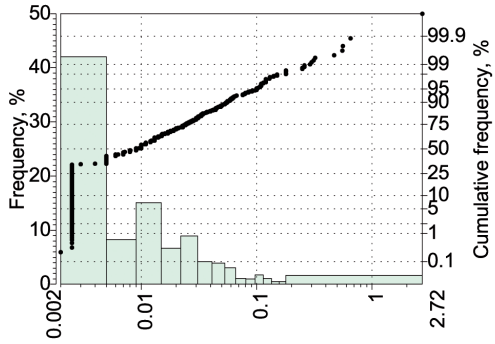
Beryl najbardziej odbiega właściwościami od pozostałych metali z grupy ziem alkalicznych. Właściwości chemiczne ograniczają jego migrację wodną – rozpuszczalność tlenków i wodorotlenków tego pierwiastka przy pH = 7 wynosi od 1×10^{-8} do 1×10^{-3} mg/L, dobrze rozpuszczalne są jedynie jego sole chlorkowe i azotanowe (Hermanowicz i in., 1999). W roztworach wodnych beryl występuje jako dwudodatni. W niskozmineralizowanych wodach migruje głównie jako kation (Be^{2+}, $BeOH^{+}$)

lub w formie bardziej złożonych kompleksów, jednak jego stężenie nie przekracza zazwyczaj 0,5 μg/L (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Migrację wodną berylu ogranicza aktywność, z jaką uczestniczy on w procesach sorpcyjnych. Jest zatrzymywany w glebach i warstwach ilastych. Procesy sorpcyjne najintensywniej przebiegają przy niskim pH, gdy beryl występuje głównie w formie kationu Be^{2+} (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Naturalnym źródłem berylu w wodach podziemnych są jego minerały, występujące na ogół rzadko i zwykle w znacznym rozproszeniu. Większość z nich to krzemiany (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Zarówno związki berylu (tlenki i wodorotlenki), jak i jego minerały są trudno rozpuszczalne w wodzie o pH obojętnym, dlatego naturalne stężenie tego pierwiastka w wodach powierzchniowych jest małe i na ogół nie przekracza 0,5 μg/L (zakres 0,02–1,22 μg/L) (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

W wodach podziemnych USA zawartość berylu waha się w granicach 0,03 do 7 μg/L (Lee, Helsel, 2005). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.24.1) wykazują stężenia berylu od $<0{,}005$ do 2,72 μg/L z medianą 0,009 μg/L (Salminen (red.), 2005).



Rysunek 14.24.1. Rozkład stężeń berylu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005)

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Podwyższone zawartości berylu w wodach podziemnych mogą być związane z przenikaniem ścieków z przemysłu metalurgicznego, zakładów spalających węgiel, zakładów przemysłu elektronicznego i zbrojeniowego. Ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego mogą zawierać do 1000 μg Be/L (RMŚ, 2009). Istotna jest także emisja do atmosfery ze spalania węgli. Taka emisja w 1990 roku w krajach UE wynosiła 50 ton berylu (Pacyna, Pacyna, 2008), za (Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

C Toksyczność

Beryl jest pierwiastkiem toksycznym nawet w niewielkich dawkach, działa destruktywnie na cały organizm (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Wykazuje liczne działania toksyczne, ale mechanizm działania toksycznego berylu nie został dotąd wyjaśniony (Seńczuk, 2005). Najczęstsze z nich są związane ze skórą – np. owrzodzenie skóry i jej ziarniniaki są wynikiem ekspozycji na beryl. Uczulenie na beryl może się objawiać zapaleniem skóry, ostrym zapaleniem spojówek i okaleczeniem rogówki (Manahan, 2011).

Brak w literaturze doniesień o toksycznym działaniu berylu pochodzącego z wód do picia. Znana jest natomiast beryloza, choroba wywołana zatruciem związkami berylu wdychanymi wraz z pyłami, objawiająca się zespołem różnych zmian zapalnych oraz

zaburzeniami w gospodarce wapniem (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002; Seńczuk, 2005).

Związki berylu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego beryl znalazł się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia beryl wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla berylu. Zgodnie z tym załącznikiem, w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość berylu nie może przekroczyć 0,8 μg Be/L.

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia w większości regulacji nie ma podanych granic dopuszczalnych zawartości berylu:

- EU: brak,
- Polska: brak,
- WHO: brak,
- USA: 4 μg/L.

W przepisach USA (SDWA, 2012) podano także w języku nietechnicznym, że część ludzi pijących przez wiele lat wodę zawierającą beryl w stężeniach wyższych od MPL, może być narażona na zmiany w jelitach.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Beryl w wodach podziemnych oznaczany jest w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Be. Wg (Standard methods, 2012) do oznaczania berylu w wodach zalecane są metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) oraz spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) i atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES). Można też do jego oznaczania zastosować metodą kolorymetryczną.

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) to ICP-OES i ICP-MS.

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)" pozwala na równoczesne oznaczenia berylu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.11).

Granica wykrywalności berylu tą metodą wynosi 3 μg/L (WHO, 2011), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 30\,\mu g$/L.

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń berylu tą metodą są następujące:

- 0,0005–1 mg/L (AB 918);
- 0,005–20 mg/L (AB 1050).

Zakresy te nie obejmują naturalnych stężeń berylu w wodach podziemnych.

D.2 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) opisana w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006) „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków"

pozwala na równoczesne oznaczenie berylu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). Granica wykrywalności berylu wynosi 0,5 μg/L (PN-EN ISO 17294-1, 2007). Jest więc zdecydowanie niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 30\,\mu g/L$.

Na granice wykrywalności większości pierwiastków tą metodą wpływają zanieczyszczenia roztworu do próby ślepej oraz przede wszystkim urządzenia wentylacyjne dostępne w laboratorium.

Metoda ICP-MS jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń berylu tą metodą są następujące:

- 0,05–1000 $\mu g/L$ (AB 283);
- 0,5–10000 $\mu g/L$ (AB 1050).

Zakresy te obejmują tylko częściowo naturalne stężenia berylu w wodach podziemnych.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA)

Do oznaczania berylu w wodach można zastosować:

- płomieniową absorpcyjną spektrometrię atomową (F-AAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry),
- elektrotermiczną absorpcyjną spektrometrię atomową (EAAS – Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Method) lub (ET-AAS).

Obie metody różnią się typem atomizera, który wytwarza z próbki analitycznej wolne atomy oznaczanego pierwiastka.

D.3a Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (FAAS) (brak odniesienia do normy)

Historycznie pierwsza technika w atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Nie jest to metoda znormalizowana, zatem w celu oznaczania za jej pomocą berylu należałoby stworzyć procedurę badawczą opartą np. na normie: (PN-ISO 8288, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu”.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana do oznaczania berylu w wodach.

D.3b Elektrotermiczna absorpcyjna spektrometria atomowa (EAAS lub ETAAS) (PN-EN ISO 15586, 2005)

W opisie normy nie wymieniony jest beryl, zatem aby móc zastosować tę metodę do jego oznaczania należy napisać w tym celu procedurę badawczą opartą na normie i przeprowadzić jej walidację.

Granica wykrywalności każdego pierwiastka tą metodą zależy od matrycy próbki i od używanego przyrządu, od typu atomizera oraz stosowania modyfikatorów chemicznych. W przypadku próbek wody o nieskomplikowanej matrycy (tj. małej zawartości substancji rozpuszczonych i nierozpuszczonych), granice wykrywalności uzyskiwane z zastosowaniem tej metody będą zbliżone do granic wykrywalności charakteryzujących przyrząd.

Nie są to metody powszechnie stosowane do oznaczania berylu w próbkach wody.

D.4 Metoda kolorymetryczna z aluminonem

Beryl można także oznaczyć metodą kolorymetryczną z aluminonem (w stężeniach powyżej 0,005 mg Be/L) (Hermanowicz i in., 1999; Standard methods, 2012). Metoda ta charakteryzuje się jednak gorszą precyzją i dokładnością niż pozostałe metody,

a granica wykrywalności kształtuje się na poziomie 5 μg/L, zatem metodą tą nie da się oznaczyć naturalnych stężeń berylu w wodach.

Nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania wód.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania berylu w monitoringu środowiska wodnego to metody D1 i D2.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia berylu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie, obejmującym odpowiednio niskie stężenia berylu.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie metod D1 i D2.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie berylu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Manahan S.E., 2011: *Toksykologia Środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 530 s.

Pacyna J.M., Pacyna E.G., 2008: *Metale ciężkie w środowisku jak problem ogólnoeuropejski*. [w:] Hławiczka S. [red.], Metale ciężkie w środowisku. Wyd. Ekonomia i środowisko. Białystok, 11-31.

RMŚ, 2009: *Rozporządzenie Ministra Środowiska zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz.U. 2009.27.169).

RMŚ, 2011: *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych* (Dz.U. 2011.257.1545).

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012

Seńczuk W. [red], 2006: *Toksykologia współczesna.* Wydawnictwa Lekarskie PZWL Warszawa. 993 s.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

14.25 Bor

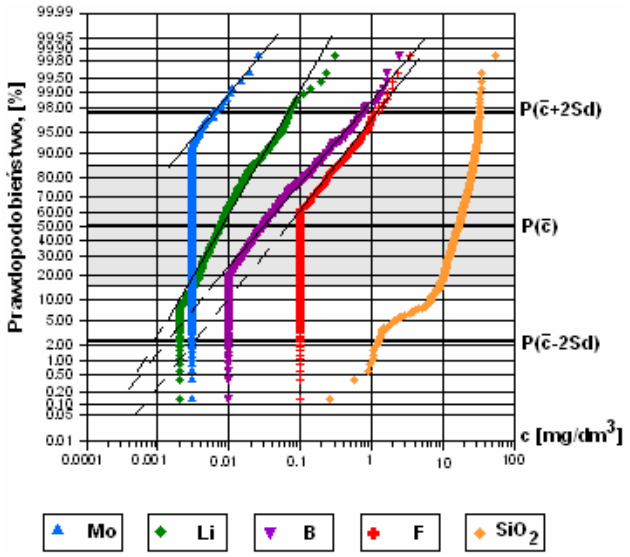
Parametr	**Bor (B)**	(CAS: 7440-42-8)
Jednostki	mg B/L	
Typowe formy występowania w wodzie	$H_3BO_3^0$ (pH < 9)	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,01–0,5 mg B/L	
Anomalie	100–n·1000 mg B/L	
Wartość progowa (TV), PL	1,0 mg B/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	2,0 mg B/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, I	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,5 mg B/L
	II	1,0 mg B/L
	III	1,0 mg B/L
	IV	2,0 mg B/L
	V	> 2,0 mg B/L
MPL	EU	1,0 mg B/L
	PL	1,0 mg B/L
	WHO	2,4 mg B/L
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	COL	+
	ASA	+
	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
PQL	0,01 mg B/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	10,811	
Toksyczność	N (T)	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1–2
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Bor jest pierwiastkiem biofilnym, bardzo ruchliwym. Występuje zawsze na trzecim stopniu utlenienia. W wodach podziemnych o pH mniejszym od 9 bor migruje głównie w postaci niezdysocjowanego $H_3BO_3^0$ (Bassett, 1980), chociaż mogą też występować kompleksowe aniony, np. fluoroborany.

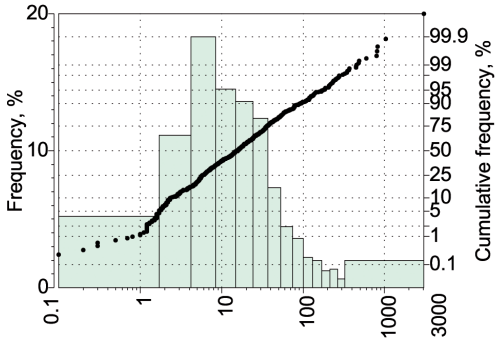
W wodach podziemnych bor występuje powszechnie, jednak zwykle w niskich stężeniach rzędu 0,01–0,1 mg/L. Wg (Dojlido, 1995) w wodach powierzchniowych stężenia boru zawierają się w przedziale 0,01–0,1 mg/L. Wg (Macioszczyk, 1987) w naturalnych wodach podziemnych Polski zawartości boru nie przekraczają z reguły 0,050 mg/L. Nieco wyższe, średnio 1,33 mg/L, stwierdzono w wodach z utworów trzeciorzędowych niecki warszawskiej (mazowieckiej) (Macioszczyk, 1979). Stężenia powyżej 0,05 mg B/L uznawane są jako wskaźnik zanieczyszczenia wód podziemnych borem, np. w rejonie wysypisk odpadów komunalnych (por. niżej).

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ w 2003 roku (Blat, 2006), stężenia boru w wodach podziemnych Polski stwierdzane są w przedziale od $<0{,}01$ do 2,52 mg/L, z medianą 0,03 mg/L (rys. 14.25.1).



Rysunek 14.25.1. Zmienność stężeń: molibdenu, litu, boru, fluoru i krzemionki w wodach podziemnych badanych przez PIG PIB w 2003 roku, na wykresie prawdopodobieństwa dla generalnego zbioru danych wg (Blat, 2006).

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.25.2) wykazują stężenia boru od 0,0001 do 3,03 mg/L z medianą 0,0156 mg/L (Salminen (red.), 2005).

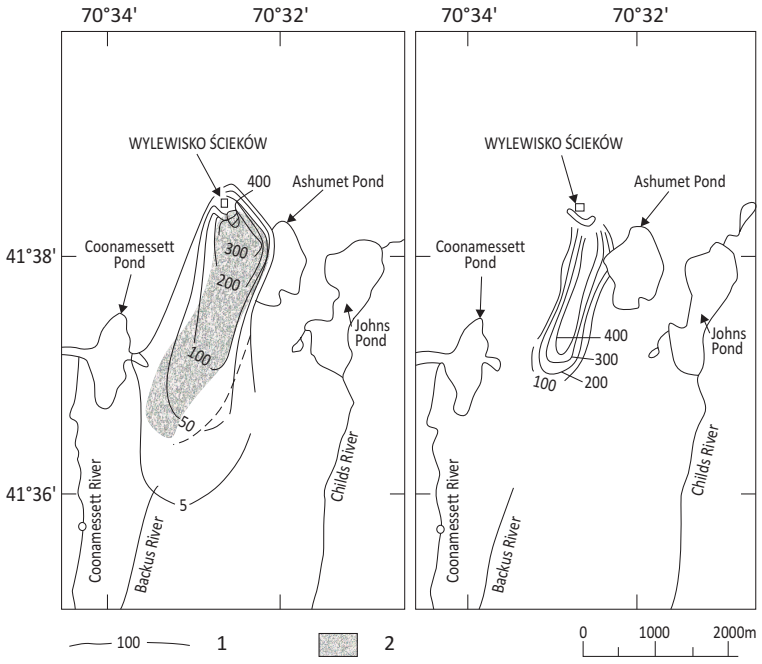


Rysunek 14.25.2. Rozkład stężeń boru [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Powszechne stosowanie związków boru w gospodarstwie domowym (składniki detergentów i wybielaczy – np. nadboran sodowy $NaBO_3 \cdot 4\,H_2O$) powoduje, że zarówno ścieki, jak i odpady komunalne mogą być powodem wymywania boru do wód podziemnych (Domenico, Schwartz, 1998; Kempa, 1992). Podwyższone zawartości boru mogą osiągać rząd miligramów na litr. Łatwość migracji boru powoduje, że może być użyty do monitorowania ognisk zanieczyszczeń związanych z przenikaniem ścieków do wód podziemnych (rys. 14.25.3). (Klojzy-Karczmarczyk i in., 2003) stwierdzali bor w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych w stężeniach od 8 do 33,5 mg B/L

a (Tomaszewska, 2009, 2010) w zakresie od 3,18 do 18,62 mg B/L. Składowiska popiołów elektrownianych są źródłem boru, podobnie jak składowiska odpadów górniczych (bor zasorbowany przez zasolone skały ilaste np. karbonu Górnego Śląska).



Rysunek 14.25.3. Stężenia boru w piaszczysto-żwirowej warstwie wodonośnej w otoczeniu wylewiska ścieków bytowych po 40 latach eksploatacji: a) wg symulacji komputerowej; b) według obserwacji terenowych.

Objaśnienia: 1 – izolinie stężenia boru (μg/L), 2 – zasięg wód zanieczyszczonych wg zawartości Cl > 20 mg/L (wg (Domenico, Schwartz, 1990)

Bor ma zastosowanie do wyrobu szkła i emalii (wg (Moll, 1987; Ernst, Joosse-van Damme, 1989) bor może być przy tym emitowany do środowiska, łącznie ze związkami fluoru), w przemyśle skórzanym, farmaceutycznym, środków piorących i galwanizerniach. Odpady tych przemysłów mogą stanowić ogniska zanieczyszczeń wód borem. Boraks $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ jest używany jako herbicyd nieselektywny wykorzystywany do trwałego usuwania roślinności na ścieżkach itp. (Kidd, James, 1991). Boraks jest dobrze rozpuszczalny i może być wymywany do wód podziemnych.

Naturalne wysokie i bardzo wysokie stężenia boru wiążą się z wodami termalnymi regionów wulkanicznych oraz z niektórymi wodami mineralnymi. Maksymalnie w wodach mineralnych Karpat odnotowano 270 mg B/L (Macioszczyk, 1987; Szpakiewicz, 1980).

C Toksyczność

Bor jest pierwiastkiem biofilnym, istotnym przede wszystkim dla życia roślin (stąd zainteresowanie rolnictwa tym pierwiastkiem). Niekorzystny jest zarówno niedobór, jak i nadmiar tego pierwiastka w środowisku. Tolerancja na wysokie stężenie boru jest zróżnicowana dla różnych gatunków roślin. Stąd konieczność kontroli wód używanych do nawodnień, gdzie bor nie powinien występować w ilościach ponad 1 mg/L (PN-C-04635, 1984). Z oddziaływaniem na roślinność wiąże się dopuszczalna zawartość boru w wodach powierzchniowych w Polsce. Wskaźnik ten znalazł się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wy-

mienia bor wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla boru. Zgodnie z tym załącznikiem, w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość boru nie może przekroczyć 2 mg B/L.

Bor w stężeniach występujących w typowych wodach nie jest uważany za toksyczny dla organizmów zwierzęcych i człowieka. Zatrucia zdarzają się na skutek przypadkowego spożycia większych ilości, np. środków do prania (dawka śmiertelna to 2,4 g/kg wagi – (Moll, 1987)). Nadmiar boru u człowieka uszkadza nerki, system nerwowy, wywołuje niedokrwistość i podrażnienia błon śluzowych. Nie wykazano kancerogenności boru (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

Przepisy polskie, podobnie jak europejskie, ograniczają zawartość boru w wodach pitnych do poziomu dwa razy ostrzejszego niż wartość progowa podana wyżej dla wód powierzchniowych. Łagodniejsza jest dopuszczalna zawartość zalecana przez (WHO, 2011). Przepisy USA nie normują zawartości boru. W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia mamy więc dość zróżnicowane podejście:

- Polska: 1,0 mg B/L,
- EU: 1,0 mg B/L,
- WHO: 2,4 mg B/L,
- USA: nie określono.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Bor w wodach podziemnych oznaczany jest w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-B.

(Standard methods, 2012) wśród metod przeznaczonych do oznaczania boru w wodach wymieniają atomową spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP-OES, atomową spektrometrię absorpcyjną (ASA), spektrometrię mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) oraz metody kolorymetryczne (zostały one opisane krótko poniżej).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) to ICP-OES, ASA i ICP-MS.

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)" pozwala na równoczesne oznaczenia boru wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności boru tą metodą wynosi 4 μg/L (przy długości fali 249,77 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 30\,\mu g/L$.

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń boru tą metodą są następujące:

- 0,001–10,0 mg/L (AB 176);
- 0,01–20 mg/L (AB 283);
- 0,02–10 mg/L (AB 918);
- 0,1–100 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują zakres naturalnych stężeń boru w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) (brak odniesienia do normy)

Do oznaczania boru w wodach można zastosować:

- Płomieniową absorpcyjną spektrometrię atomową (F-AAS – Flame Atomic Absorption Spectrometry),
- Elektrotermiczną absorpcyjną spektrometrię atomową (EAAS – Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Method) lub (ET-AAS).

Obie metody różnią się typem atomizera, który wytwarza z próbki analitycznej wolne atomy oznaczanego pierwiastka. Metody te nie są powszechnie stosowane przez laboratoria wykonujące badania jakości wód.

Użycie metody bezpłomieniowej (kuweta grafitowa) pozwala przy długości fali 249,77 nm na wykrycie stężeń powyżej 20 μg/L. Wymaga to jednak wstępnej ekstrakcji boru 20% roztworem (2-ethyl-l,3-hexanedid) w MIBK – keton metylo-izobutylowy (Fresenius i in. (red.), 1988).

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) opisana w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006) „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków" pozwala na równoczesne oznaczenie boru wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). Granica wykrywalności boru tą metodą wynosi 10 μg/L (PN-EN ISO 17294-2, 2006). Jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 30\,\mu g/L$.

Metoda ICP-MS jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń boru tą metodą są następujące:

- 5–1000 μg/L (AB 283);
- 10–100 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia boru w wodach podziemnych.

D.4 Metoda spektrofotometryczna z karminem (PN-C-04563-01, 1975)

Metoda ta pozwala na oznaczenie boru od 100 do 1000 μg/L. Rozcieńczenie lub zatężanie umożliwia rozszerzenie zakresu oznaczenia. Karmin w obecności kwasu siarkowego tworzy barwny związek o kolorze od czerwonego do fioletowego, zależnie od stężenia boru. Intensywność zabarwienia ocenia się na spektrofotometrze przy długości fali 585 nm. Możliwa jest także ocena wizualna przez porównanie ze skalą wzorców. Oprócz metody z karminem objętej normą stosowane są także inne metody spektrofotometryczne, np.:

- z kurkuminą (zakres oznaczeń 0,1–1 mg B/L) (Fishman, Friedman (red.), 1989),
- z azometyną H (zakres oznaczeń 0,01–0,40 mg B/L) (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Zakresy stężeń boru możliwe do oznaczania tą metodą są wyższe niż naturalne stężenia tego pierwiastka w wodach.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania boru w monitoringu środowiska wodnego to metody D1, D2 i D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia

boru w zakresie jego naturalnych stężeń. Może to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie, obejmującym odpowiednio niskie stężenia boru.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie metod D1 i D3.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie boru, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Bassett R.L., 1980: *A critical evaluation of the thermodynamic data for boron ions, ion pairs, complexes and polyanions in aqueous solutions at 298, 15 K and 1 bar*. Geoch. Cosmoch. Acta v. 44 p. 1151-1160.

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. WGGIOŚ AGH Kraków.

Domenico P.A. Schwartz F.W., 1990: Physical and Chemical Hydrogeology.John Wiley & Sons, New York 519 s.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Ernst W.H., Joosse-van Damme E.N.G., 1989: *Zanieczyszczenia środowiska substancjami mineralnymi. Skutki biologiczne.* Państw. Wyd. Roln. i Leśne. Warszawa. 320 s.

Fishman M.J., Friedman L.C. [red.], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [red.], 1988: *Water Analysis. A practical Guide o Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012 – Pierwiastki śladowe w geo i biosferze. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Kempa E.S., 1992: *Antropogeniczne zagrożenia wód podziemnych przez odpady*. [W:] Sozański M.M. [Red.]- Mat. XII Kraj. Konf. Nauk.-techn. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi" s. 211-218. Poznań.

Kidd H., James R. [red.], 1991: *The Agrochemical Handbook*. 3rd Ed., The Royal Society of Chemistry. Cambridge.

Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J., Czajka K., 2003: *Jakość odcieków a wybór charakterystycznych wskaźników zanieczyszczenia wód wokół składowisk odpadów komunalnych*. Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom XI, cz. 2 – Gdańsk.

Macioszczyk A., 1979: *Chemizm wód trzeciorzędowych i kredowych oraz jego geneza w zachodniej części Niecki Mazowieckiej*. Pr. Hydrogeol. Inst. Geol. z. 11.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Moll W.L.H., 1987: *Taschenbuch fur Umweltschutz Band IV, Chemikalien in der Umwelt Ausgewahlte stoffe*. 3 Ernst Reinhardt Verlag Munchen Basel.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Szpakiewicz M., 1980: *Problemy badań pierwiastków śladowych w wodach mineralnych Karpat fliszowych*. Mat. Symp.: Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej. Jachranka.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Tomaszewska B., 2009: *Transformations of soil and aquatic environment under the impact of anthropogenic factors - examples from the selected area in Skawina*. Przeobrażenia środowiska wodnogruntowego Skawiny pod wpływem czynników antropogenicznych. Studia, Rozprawy, Monografie IGSMiE PAN, SIR Nr 158 , ISDN 978 -83-60195-97-0.

Tomaszewska B., 2010: *Bor w wodach podziemnych i odciekach składowiskowych*. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1-2/2010.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality* - 4th ed.1.Potable water - standards. 2.Water - standards. 3.Water quality - standards.4.Guidelines.World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1

PN-C-04635:1984: *Woda do nawadniania roślin na użytkach rolnych oraz do ich opryskiwania chemicznymi środkami ochrony roślin*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-C-04563/01:1975: *Oznaczenie boru metodą kolorymetryczną z kwasem karminowym*. PKN, Warszawa (wycofana bez zastąpienia).

14.26 Chrom

Parametr	**Chrom (Cr)**	(CAS: 7440-47-3)
Jednostki	μg Cr/L	
Typowe formy występowania w wodzie	CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, $CrOH^{2+}$, Cr^{3+}	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,1–10 μg Cr/L	
Anomalie	50 μg Cr/L do n· mg Cr/L	
Wartość progowa (TV), PL	50 μg Cr/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	20 μg Cr/L (Cr(VI)) (TV dla klasy I i II) 50 μg Cr/L (Cr ogólny) (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	10 μg Cr/L
	II	50 μg Cr/L
	III	50 μg Cr/L
	IV	100 μg Cr/L
	V	> 100 μg Cr/L
MPL	EU	50 μg Cr/L
	PL	50 μg Cr/L
	WHO	50 μg Cr/L
	USA	100 μg Cr/L
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	VIS	+
	ASA	+
	IC	+
	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
PQL	5 μg Cr/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	51,996	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M, R = 1,2–2 (dla Cr(VI))
	rozpad/biodegradacja	f(pH, Eh)

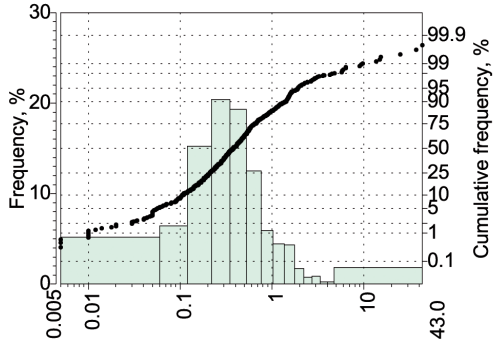
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Chrom należy do pierwiastków słabo migrujących w wodach podziemnych. W czystych wodach podziemnych stężenia chromu zawierają się najczęściej w przedziale 0,1–20 μg/L. Zawartość w pitnych wodach podziemnych Polski podawana przez (Macioszczyk, 1987) za (Roman, 1978) wahała się w granicach 0,07 do 2 μg/L.

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.26.1) wykazują stężenia chromu od < 0,01 do 43,3 μg/L z medianą 0,38 μg/L (Salminen (red.), 2005).

W wodach podziemnych i powierzchniowych chrom występuje najczęściej na dwóch stopniach utlenienia, tj. trójdodatnim i sześciododatnim. Głównymi formami migracji chromu w wodach podziemnych w strefie utleniającej są formy sześciododatnie, głównie aniony CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$. W warunkach redukcyjnych i środowisku kwaśnym

dominują formy trójdodatnie, głównie kationy jak $CrOH^{2+}$ i Cr^{3+}. Chrom tworzy także pary jonowe i związki kompleksowe. Ligandami mogą być cząsteczki obojętne H_2O, NH_3 lub aniony: Cl^-, Fe^-, SO_4^{2-}, CN^-.



Rysunek 14.26.1. Rozkład stężeń chromu ogólnego [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005)

Chrom ulega procesom sorpcji fizykochemicznej, a także w mniejszym stopniu bioakumulacji. W utworach piaszczysto-żwirowych stwierdzano opóźnienie migracji chromu sześciowartościowego wywołane sorpcją rzędu R = 1, 2–2 (Witczak, 1984; Roszak, 1990), chociaż w niektórych warunkach sorpcja chromu ogólnego może być duża (rys. 3.18).

W niewielkich ilościach chrom w próbkach wody może pochodzić z materiałów obudowy i wyposażenia studni (Postawa, Witczak (red.), 2011). W środowisku korozyjnym nawet stal nierdzewna może uwalniać niewielkie ilości chromu (Remmler, 1990; Barcelona, Helfrich, 1986).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Źródłami wysokich stężeń chromu w wodach podziemnych mogą być procesy wietrzenia zasadowych skał magmowych. Jednakże głównie pochodzi on ze źródeł antropogenicznych, takich jak: garbarnie, galwanizernie, zakłady przemysłu samochodowego i lotniczego, zakłady przetwórstwa rud chromu. Zawartość chromu w podziemnych wodach pitnych pochodzących z obszarów miejsko-przemysłowych w Polsce zawiera się w przedziale do około 15 μg/L (Roman, 1978). (Adamczyk, Witczak, 1985) stwierdzili w wodach podziemnych w sąsiedztwie galwanizerni stężenie chromu sześciowartościowego dochodzące do 100 000 μg/L (100 mg/L). Stężenia rzędu n·1000 unitμg/L stwierdzało wielu autorów (Perlmutter i in., 1963; Pinder, 1973), zaś (Adamczyk, Haładus, 1991) stwierdzili w sąsiedztwie składowiska odpadów zakładów przemysłowych stężenia chromu przekraczające 1500 000 μg/L (1500 mg/L) Cr(VI). Daleki regionalny rozpływ antropogenicznego chromu w utworach jury górnej na północ od Częstochowy opisywany i modelowany był przez wielu autorów (Hermański, 1993; Nikiel, 1999; Dąbrowska i in., 2005; Hermanski i in., 2012). Stężenia chromu pochodzące z kilku ognisk zanieczyszczeń osiągają stężenia od kilkunastu do kilkuset μg/L. Dominuje chrom sześciowartościowy.

Przy stężeniach przekraczających 200 μg/L (0,2 mg/L) w szeregu krajach przepisy wymagają podjęcia działań oczyszczających zanieczyszczone środowisko wód podziemnych (Hölting, 1992).

C Toksyczność

Poglądy na temat toksyczności chromu są podzielone. (Hermanowicz, 1984) zalicza go do składników toksycznych, podkreślając jego kancerogenne działanie (zwłaszcza, gdy dostaje się do organizmu poprzez drogi oddechowe). Chrom działa również

drażniąco na skórę. (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Kabata-Pendias, Szteke, 2012; Dojlido, 1995) stwierdzają, że chrom pobierany z wody nie należy do pierwiastków silnie toksycznie oddziaływujących na organizm ludzki. Silniej oddziaływuje wchłanianie go ze skażonego powietrza. W niewielkich ilościach chrom jest niezbędny dla życia, spełniając istotną rolę w przemianach metabolicznych glukozy, niektórych białek i tłuszczów. Wchodzi także w skład niektórych enzymów i stymuluje działalność innych. Ogólnie przyjęty jest jednak pogląd o toksyczności chromu (WHO, 2011), stąd w normatywach dla wód przeznaczonych do spożycia przyjęto dość ostre granice dopuszczalnych zawartości chromu ogólnego:

- Polska 50 μg/L,
- EU 50 μg/L,
- WHO 50 μg/L,
- USA 100 μg/L.

Przepisy USA (SDWA, 2012) podają także w języku nietechnicznym, że u niektórych ludzi pijących wodę zawierającą chrom w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, mogą wystąpić choroby skórne na tle alergicznym.

Związki chromu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych. Dlatego chrom znalazł się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia chrom wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla chromu. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość chromu ogólnego nie może przekroczyć 50 μg Cr/L, a zawartość chromu sześciowartościowego 20 μg/L.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej" (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 20 μg/L chromu ogólnego uważa się za czyste (klasa A). Stężenie chromu ponad 50 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 200 μg/L traktowane jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Chrom w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Cr. Może być oznaczany w terenie za pomocą testów kuwetowych Lange w zakresie stężeń 0,03–1 mg/L, a więc zdecydowanie wyższych niż naturalne stężenia tego pierwiastka w wodach (Hach, 2012).

W Polsce ze względu na fakt że wartość TV ustalona jest dla wód powierzchniowych rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011a) podaje metody referencyjne dla oznaczania chromu sześciowartościowego[6]. Inne kraje, jak również wytyczne (WHO, 2011) przechodzą w monitoringu wód podziemnych na chrom ogólny, ze względu na trudności z oznaczaniem wyłącznie chromu (VI).

W zależności od zakresu mierzonych stężeń, do oznaczania chormu w wodach stosowane są różne metody analityczne. Dla chromu (VI) są to metody spektrofotometryczna, atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA) i chromatografia jonowa (IC). Chrom ogólny oznacza się metodami ASA, ICP-OES i ICP-MS (RMŚ, 2011a; Standard methods, 2012).

[6]W poprzedniej wersji rozporządzenia Ministra Środowiska (z 2009 roku) znajdowały się również metodyki referencyjne do oznaczania chromu ogólnego.

D.1 Metoda spektrofotometryczna (PN-EN ISO 18412, 2007)

Do oznaczania chromu w wodach można zastosować metodę spektrofotometryczną, opisaną w normie (PN-EN ISO 18412, 2007) „Jakość wody – Oznaczanie chromu (VI) – Metoda fotometryczna dla wód słabo zanieczyszczonych". Normę stosuje się do oznaczania chromu (VI) w wodzie do spożycia w stężeniach od 2 μg/L do 50 μg/L. W celu oznaczania wyższych stężeń, próbkę rozcieńcza się przed analizą. Metoda może być stosowana również do słabo zanieczyszczonych wód podziemnych i powierzchniowych pod warunkiem, że nie zawierają one substancji redukujących.

Dla próbki wody do spożycia z dodatkiem chromu, przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych, o stężeniu chromu 8 μg/L, 19 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą odzysk na poziomie 106,5%, powtarzalność 5,5% a odtwarzalność 9,0% (PN-EN ISO 18412, 2007).

Akredytowane laboratoria badawcze nie stosują powszechniej tej metody do oznaczania chromu w wodzie.

D.2 Chromatografia jonowa (IC) (PN-EN ISO 10304-3, 2001)

Do oznaczania chromu (VI) w wodzie można zastosować metodę chromatografii jonowej opisaną w normie (PN-EN ISO 10304-3, 2001) „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą cieczowej chromatografii jonowej – Część 3: Oznaczanie chromianów, jodków, siarczynów, tiocyjanków i tiosiarczanów". Wg normy metoda ta pozwala na oznaczanie chromu w postaci chromianów (CrO_4) w zakresie stężeń od 0,05 mg/L do 50 mg/L. Zakres roboczy ograniczony jest zdolnością wymienną kolumn.

Dla próbki wody do picia z dodatkiem chromianów, przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu chromianów 0,122 mg/L, 10 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 6,29% a odtwarzalność 8,66% (PN-EN ISO 10304-3, 2001).

Akredytowane laboratoria badawcze nie stosują powszechniej tej metody do oznaczania chromu w wodzie. Nie pozwala ona na oznaczanie naturalnych stężeń tego pierwiastka w wodzie.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

W normie (PN-EN ISO 15586, 2005) „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym" opisany jest sposób oznaczania równoległego chromu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków. Granica wykrywalności chromu tą metodą wynosi 0,5 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 2 do 20 μg/L.

Akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują oznaczanie chromu ogólnego w zakresie 1–100 μg/L (AB 176). Zakres ten częściowo obejmuje naturalne stężenia chromu w wodach podziemnych.

W tabeli 14.26.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku chromu w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.26.1. Charakterystyka efektywności oznaczania chromu metodą ASA (za (PN-EN ISO 15586, 2005)

Próbka	Średnie stężenie chromu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	1,90	101	7,5	12,4
	17,5	102	2,0	7,9
Woda słodka	1,95	—	7,7	24,7
	14,0	—	2,0	7,3

D.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją bezpłomieniową lub płomieniową (ASA) (PN-EN 1233, 2000)

Norma (PN-EN 1233, 2000) „Jakość wody – Oznaczanie chromu – Metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej" opisuje dwie metody oznaczania chromu ogólnego w wodzie:

- metodę płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej FAAS (A);
- absorpcyjnej spektrometrii atomowej z elektrotermiczną atomizacją ET-AAS (B).

Wybór metody zależy od stężenia chromu w danej wodzie. Metodę A stosuje się do wód i ścieków, do oznaczania chromu w zakresie od 0,5 do 20 mg/L. Niższe stężenia można oznaczyć po ostrożnym odparowaniu próbki do mniejszej objętości. Na oznaczanie niższych stężeń chromu w wodzie pozwala metoda B – od 5 do 100 μg/L dla próbki o objętości 20 μg/L.

Dla próbki wody dejonizowanej z dodatkiem chromu, przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych, o stężeniu chromu 14,64 mg/L, 11 laboratoriów badawczych uzyskało metodą A powtarzalność 0,6% a odtwarzalność 5,5% (PN-EN 1233, 2000).

Dla próbki wody dejonizowanej z dodatkiem chromu, przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych, o stężeniu chromu 23,99 μg/L, 18 laboratoriów badawczych uzyskało metodą B powtarzalność 2,96% a odtwarzalność 14,9% (PN-EN 1233, 2000).

Laboratoria akredytowane rzadko stosują tę metodę do oznaczania chromu ogólnego w wodach.

Deklarowany przez przykładowe laboratorium zakres oznaczeń tego wskaźnika w wodach to:

- metoda ET-AAS: 0,001–0,10 mg/L (AB 176);
- metoda FAAS: 0,1–1000 mg/L (AB 176).

Metody te nie pozwalają na oznaczenie naturalnych stężeń chromu ogólnego w wodach podziemnych.

D.5 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)" pozwala na równoczesne oznaczanie chromu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Przybliżona granica oznaczalności chromu przy długości fali 205,559 nm wynosi 1 μg/L. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Precyzja oznaczeń chromu w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 23 laboratoriów) kształtowała się w warunkach powtarzalności na

poziomie 3,1%, w warunkach odtwarzalności wynosiła 9,0% (średnie stężenie chromu w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie 16 μg/L przy odzysku na poziomie 100,9%) (Standard methods, 2012; PN-EN ISO 11885, 2009).

W analogicznych badaniach przeprowadzonych dla wód powierzchniowych precyzja w warunkach powtarzalności kształtowała się na poziomie 2,1%, a w warunkach odtwarzalności – 5,8% (średnie stężenie chromu w próbkach wynosiło 30,2 μg/L – przy odzysku 98,9%) (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ta jest powszechnie stosowana do oznaczania chromu w wodach. Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń chromu:

- 0,5–10 000 μg/L (AB 176),
- 3–15 000 μg/L (AB 283),
- 5–1000 μg/L (AB 918),
- 10–10 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia chromu w wodach podziemnych.

D.6 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków" pozwala na równoczesne oznaczenie chromu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla chromu wynosi 1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 15$ μg/L.

Precyzja oznaczeń chromu w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 8,7%, w warunkach odtwarzalności – 18,7% (dane dla badań prowadzonych w 38 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu chromu na poziomie 3,39 μg/L – (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu chromu 9,0 μg/L chromu 36 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS powtarzalność 7,7% a odtwarzalność 21,2% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń chromu:

- 2–1000 μg/L (AB 283);
- 5–10 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują typowe naturalne stężenia chromu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania chromu (VI) w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2, D3. Metody stosowane do oznaczania chromu ogólnego to D3, D5, D6.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia chromu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium

konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D5 (ICP-OES) i D6 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie chromu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Adamczyk A.F., Haładus A., 1991: *Zanieczyszczenie chromem wód podziemnych i powierzchniowych w rejonie składowisk Z. Ch. Alwernia*. [W:] Mat. Konf. Geochemiczne. hydrochemiczne i biochemiczne zmiany środ. przyr. na obszarach objętych antropopresją. Analiza stanu. prognoz., zapobieganie. Wyd. AGH Kraków.

Adamczyk A.F., Witczak S., 1985: *Warunki migracji chromu w utworach piaszczysto-żwirowych na przykładzie tarasu rzeki Ropy*. Mat. III Symp. „Aktualne Problemy Hydrogeologii", Kraków, Karniowice 1985, s. 443-452. Wyd. AGH Kraków.

Barcelona M.J., Helfrich J.A., 1986: *Well construction and purging effects on Ground-water samples*. Envir. Science and Technol. vol. 20 no 11 p. 1179-1184.

Dąbrowska L., Malina G., Karwowska E., 2005: *Analiza antropogenicznych zmian jakości wód podziemnych w wybranych ujęciach regionu częstochowskiego*. Współczesne Problemy Hydrogeologii, tom XII, Toruń 2005, s. 149-154.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Hach, 2012: *Katalog firmy HACH LANGE*. http://www.hach-lange.pl.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Hermański S., 1993: *Sprawozdanie z badań zanieczyszczenia wód podziemnych związkami Cr*. Biuro Badawczo-Projektowe Geologii i Ochrony Środowiska GEOBIOS Sp. Zoo. Częstochowa (praca niepublikowana).

Hermanski S., Lukaczynski I., Nikiel G., Mizera J., Dulinski M., Kania J., Rozanski K., Szklarczyk T., Wachniew P., Witczak S., Zurek A., 2012: *Persistent pollution of Warta river catchment with chromium: case study from central Poland*. Geophysical Research Abstracts, Vol. 14, EGU2012-3438-1,

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Postawa A., Witczak S. (red.), 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce.* Kraków : Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,363 s. ISBN 978-83-88927-22-5.

Perlmutter N.M., Lieber M., Frauentahal H.L., 1963: *Movement of waterborne kadmium and hexavalent chromium wastes in South Farmingdale, Nassau County, Long Island, New York*. Geol. Survey Prof. Pap., 475C, p. 179-184. Washington D.C.

Pinder G.F., 1973: *A Galerkin finite element simulation of groundwater contamination on Long Island.* Water Resources Res., no 9, p. 1657-1669.

Remmler F., 1990: *Einflüsse von Messtellenausbau und Pumpenmaterialen auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe*. Mitt. des Deutch. Verb. für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) Heft 20, 153 s.

Roman J., 1978: *Pierwiastki śladowe jako wskaźniki zanieczyszczenia wód podziemnych*. [W] „Rozpoznanie wód podziemnych dla potrzeb gospodarki narodowej". Mat. Konf. SITG Warszawa.

Roszak W., 1990: *Sorpcja, a proces migracji metali ciężkich w wodach podziemnych*. Zesz. Nauk. AGH. Ser. Sozologia i Sozotechnika z. 31.

SDWA, 2012 US Safe Drinking Water Act 1974–2004 - *Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22 edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality* - 4th ed. 1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines. World Health Organization. Genewa. 541 p. ISBN 978 92 4 154815 1

Witczak S., 1984: *Ocena laboratoryjnych metod określania parametrów migracji zanieczyszczeń*. Mat. Symp. „Metody badania wód podziemnych, ich użytkowania i ochrony". Tuczno, 8-10 maja 1984, IG CAG, Warszawa, s. 156-171.

PN-EN 1233:2000: *Jakość wody – Oznaczanie chromu – Metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-3:2001: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą cieczowej chromatografii jonowej – Część 3: Oznaczanie chromianów, jodków, siarczynów, tiocyjanków i tiosiarczanów*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 18412:2007: *Jakość wody – Oznaczanie chromu(VI) – Metoda fotometryczna dla wód słabo zanieczyszczonych*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 23913:2009: *Jakość wody – Oznaczanie chromu (VI) – Metoda z zastosowaniem analizy przepływowej (FIA i CFA) i detekcji spektrometrycznej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

14.27 Cyjanki wolne

Parametr	**Cyjanki wolne (CN^-)**		(CAS: 57-12-S)
Jednostki	mg CN/L		
Typowe formy występowania w wodzie	CN^-, HCN		
Pochodzenie	N, A		
Naturalne tło hydrogeochemiczne	—		
Anomalie	0,05–2 mg CN/L		
Wartość progowa (TV), PL	0,05 mg CN/L		
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,05 mg CN/L (cyjanki wolne) (TV dla klasy I i II) 0,05 mg $MeCN_x$/L (cyjanki związane) (TV dla klasy I i II)		
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S		
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,01 mg CN/L	
	II	0,05 mg CN/L	
	III	0,05 mg CN/L	
	IV	0,1 mg CN/L	
	V	> 0,1 mg CN/L	
MPL	EU	0,05 mg CN/L	
	PL	0,05 mg CN/L	
	WHO	nie określono	
	USA	0,2 mg CN/L	
Pobór próbek	pojemniki	S	
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm	
	transport	1–5°C, w ciemności 24 h, dodanie NaOH do pH > 12, 7 dni	
Metody analityczne	V	+	
	VIS	+	
	ISE	+	
	CFA/FIA	++	
PQL	0,01 mg CN/L		
Masa atomowa/cząsteczkowa	26,0174		
Toksyczność	T		
Parametry migracji	sorpcja	S	
	rozpad/biodegradacja	A2	

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Cyjanki występujące w wodach podziemnych dzielone są na cyjanki wolne (proste) i kompleksowe lub związane (Dojlido, 1995; Hermanowicz i in., 1999). Cyjanki wolne mogą występować w wodach jako CN^- lub HCN. Podstawową formą przy pH < 8 jest HCN (Kjeldsen, 1999). Anion CN^- ma własności ligandu i tworzy kompleksy z wieloma metalami (cyjanki kompleksowe lub związane). Najbardziej stabilne są kompleksy żelaza $[FeCN_6]^{3-}$ i $[FeCN_6]^{4-}$ oraz kobaltu $[CoCN_4]^{2-}$. Zawarty w tym rozdziale opis dotyczy tylko cyjanków wolnych.

Cyjanki wolne są na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia cyjanki wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545)

zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla cyjanków, zarówno wolnych jak i kompleksowych. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość cyjanków wolnych nie może przekroczyć 50 μg CN/L. Podobna wartość progowa 50 μg $MeCN_x$/L dotyczy cyjanków związanych.

Cyjanki mogą powstawać w wyniku biochemicznego rozkładu niektórych naturalnych związków organicznych, chociaż naturalne stężenia w wodach wynikające z tego faktu są zazwyczaj bardzo niskie (Dojlido, 1995). Czasem może dochodzić do znacznych koncentracji cyjanków w sokach z owoców pestkowych, np. domowy sok wiśniowy może zawierać 5,1 mg CN/L (drylowany), a nawet 23 mg CN/L z pestkami (WHO, 2004). Dla wód podziemnych i powierzchniowych problemy stwarzają antropogeniczne ogniska zanieczyszczeń cyjankami. Duże stężenia, do kilku mg CN/L, mogą występować w ściekach z galwanizerni, koksowni i gazowni (Dojlido, 1995). Także zakłady przemysłu spożywczego mogą wytwarzać odpady i ścieki zawierające cyjanki. Zawartość cyjanków w wodach podziemnych w rejonie holenderskich gazowni wynosiła około 0,5–35 mg/L (Meeussen i in., 1994). Cyjanki są również używane przy przeróbce minerałów, szczególnie przy wydobyciu złota. Odpady z tej produkcji zawierają jednak prawie wyłącznie cyjanki kompleksowe.

Własności migracyjne cyjanków wolnych w wodach podziemnych są stosunkowo słabo zbadane, ale wg przeglądu dokonanego przez (Kjeldsen, 1999) cyjanki wolne mogą ulegać biodegradacji, zazwyczaj do CO_2 i amoniaku. Sorpcja cyjanków wolnych przez większość gruntów jest mało znacząca, natomiast w płyt kich wodach podziemnych istotne jest zanikanie cyjanków przez ulatnianie się w postaci HCN. Źródłem cyjanków wolnych może być proces rozkładu cyjanków kompleksowych ale jest to proces bardzo powolny przy pH typowym dla wód podziemnych ($t_{1/2}$ rzędu setek lat).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Źródłem podwyższonych stężeń cyjanków wolnych w wodach podziemnych są zanieczyszczenia antropogeniczne związane ze ściekami z galwanizerni, koksowni i gazowni (Dojlido, 1995). Cyjanki są również używane przy przeróbce minerałów, szczególnie przy wydobyciu złota. Jednak w większości przypadków występują w tych sytuacjach cyjanki kompleksowe (Kjeldsen, 1999). Zawartość cyjanków wolnych wyrażona jako mediana w próbkach pozytywnych w rejonie badanych 154 typowych ognisk zanieczyszczeń cyjankami w USA wynosiła 160 μg CN/L w wodach podziemnych, a 479 μg CN/L w odciekach (WHO, 2004).W Polsce na ujęciu Srocko w rejonie koksowni Huty Częstochowa stężenie cyjanków w 2002 roku w 8 studniach wahało się od 18 do 35 μg/L. Maksymalne (150 μg/L) obserwowano w studni 13 w roku 1979 (Dąbrowska i in., 2005).

C Toksyczność

Cyjanki wolne w postaci HCN i CN^- są silnie toksyczne. Śmiertelna dawka doustna dla dorosłego człowieka wynosi jedynie od 60 do 90 mg (Manahan, 2011). Cyjanek odbiera organizmowi tlen, działając jako chemiczny środek duszący.

Szereg autorów nie przypisuje cyjankom charakteru toksycznego przy stężeniach, z którymi spotykamy się w wodach służących do przygotowania wód pitnych. Dla przykładu, ostatnia wersja zaleceń WHO nie przewiduje dopuszczalnej zawartości dla cyjanków wolnych w wodzie przeznaczonej do spożycia (WHO, 2009, 2011). W uzasadnieniu zapisano, że cyjanki występują w wodach pitnych w stężeniach wielokrotnie niższych od tych, które mogą mieć niekorzystne oddziaływanie na zdrowie człowieka. Przyjmuje się, że około 0,5 mg/L cyjanków może mieć takie oddziaływanie.

Zagrożenie poważne powstaje tylko w sytuacjach nadzwyczajnych rozpatrywanych niezależnie.

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia dopuszczalna zawartość cyjanków wolnych jest zazwyczaj na poziomie 0,05 mg CN/L:

- Polska: 0,05 mg CN/L,
- WHO: nie określono,
- EU: 0,05 mg CN/L,
- USA: 0,2 mg CN/L.

W przepisach USA (SDWA, 2012) podano także w języku nietechnicznym, że część ludzi pijących wodę zawierającą cyjanki w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może być narażona na uszkodzenia układu nerwowego lub problemy z tarczycą.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Cyjanki są najczęściej oznaczane w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012).

Można je również oznaczyć w terenie metodą spektrofotometryczną, w polowych laboratoriach (Hach, 2012). Dla przykładu procedura LCK 315 pozwala oznaczać cyjanki w wodach w zakresie stężeń 0,01–0,60 mg CN/L. Jony cyjankowe reagują z chlorem tworząc CNCl, który w obecności kwasu barbiturowego ulega kondensacji z pirydyną, dając fioletowe zabarwienie. Absorbancję mierzy się na polowym spektrofotometrze przy długości fali 578 nm. Przy oznaczaniu cyjanków należy zwrócić uwagę na zawartość składników powodujących interferencje (formaldehyd, siarczyny i inne związki reagujące z chlorem).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) wykazują tylko jedną metodę (por. D1) i dwie procedury badawcze (D2, D3). Analiza cyjanków jest zazwyczaj trudna na skutek obecności substancji przeszkadzających. Eliminacja substancji przeszkadzających następuje przez odpowiednią obróbkę i destylację cyjanków z próbki. Wydzielony podczas destylacji HCN jest oznaczany przez miareczkowanie D3, spektrofotometrycznie D2 lub potencjometrycznie D4. Procedura destylacji może być prowadzona tak, że oznaczona zostanie całkowita zawartość cyjanków wolnych i kompleksowych lub tylko cyjanków wolnych (Standard methods, 2012).

D.1 Analiza przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną (PN-EN ISO 14403-1, 2012; PN-EN ISO 14403-2, 2012)

Metoda ta opisana jest w normie (PN-EN ISO 14403-1, 2012; PN-EN ISO 14403-2, 2012) „Jakość wody – Oznaczanie cyjanków ogólnych oraz cyjanków wolnych metodą ciągłej analizy przepływowej” Według tej metody oznacza się stężenie cyjanków, wyrażonych jako jony cyjankowe, zazwyczaj powyżej 3 μg CN/L. Metodę stosuje się w zakresie stężeń masowych od 10 μg CN/L do 100 μg CN/L. Zakres stosowania można zmienić przez zmianę warunków oznaczania. Zasada metody została podana w zarysie w części pierwszej katalogu (rozdz. 4.2). Szerszy opis metody podaje norma.

Przykładowo, akredytowane laboratorium stosujące tę metodę do oznaczania cyjanków wolnych w wodach podaje zakres oznaczeń 0,002–5000 mg/L metodą CFA z detekcją spektrofotometryczną (AB 145).

W trakcie opracowania jest norma (ISO/CD 17690, 2013) „Water quality - Determination of free cyanide using flow injection analysis (FIA), gas-diffusion and amperometric detection” (www.iso.org).

D.2 Metoda spektrofotometryczna (procedura badawcza)

Jest to metoda nieznormalizowana, zatem aby zastosować ją do oznaczania cyjanków w wodach należy opracować procedurę badawczai poddać ją walidacji.

Według (Standard methods, 2012) metoda ta nadaje się do oznaczania cyjanków w wodzie w granicach 0,01 do 1 mg CN/L. CN^- zawarty w alkalicznym destylacie (por. wyżej) przeprowadza się do CNCl za pomocą chloraminy, przy $pH < 8$. CNCl tworzy fioletowe zabarwienie po dodaniu pirydyny z kwasem barbiturowym. Intensywność zabarwienia mierzy się spektrofotometrycznie przy długości fali 578 nm. Precyzja metody wg (Standard methods, 2012) jest rzędu $S_T = 0,04x + 0,003$ mg CN/L (gdzie x to stężenie CN).

Akredytowane laboratoria badawcze powszechnie wykorzystują tę metodę do oznaczania cyjanków wolnych w wodzie. Przykładowe laboratoria akredytowane wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń tego wskaźnika:

- 0,001–0,05 mg/L, 0,01–60,0 mg/L (AB 213);
- 0,005–20,0 mg/L (AB 418).

D.3 Metoda miareczkowa (procedura badawcza)

Metoda ta pozwala oznaczać cyjanki po ich destylacji (por. wyżej) przy stężeniach powyżej 1 mg CN/L. Roztwór CN po destylacji jest miareczkowany za pomocą $AgNO_3$. Podczas miareczkowania tworzy się rozpuszczalny związek kompleksowy $Ag(CN)_2^-$. Koniec reakcji jest sygnalizowany przez wskaźnik (p-Dwumetyloaminobenzylidenorodanina) zmieniający barwę roztworu z żółtej na łososiową. Precyzja wg (Standard methods, 2012) jest rzędu $S_T = 0,06x + 0,711$ mg CN/L (gdzie x to stężenie CN).

Metoda ta nie jest stosowana powszechnie w laboratoriach wykonujących badania jakości wód, nie jest przydatna ze względu na zbyt wysoką granicę oznaczalności.

D.4 Metoda z użyciem elektrody jonoselektywnej (Standard methods, 2012)

Metoda ta pozwala na oznaczanie cyjanków (wolnych) występujących w stężeniach w granicach od 0,05 do 10 mg/L. Elektrody jonoselektywnej używa się do oznaczenia cyjanków po ich wydzieleniu z próbki na drodze destylacji por. wyżej.

Metoda ta nie jest stosowana powszechnie w laboratoriach wykonujących badania jakości wód, nie jest przydatna ze względu na zbyt wysoką granicę oznaczalności.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania cyjanków wolnych w monitoringu środowiska wodnego to metody D1, D2 i D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia cyjanków w zakresie typowych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie ciągłej analizy przepływowej (D1).

E.2 Metody tradycyjne z destylacją i późniejszym oznaczeniem przez miareczkowanie (D4), spektrofotometrycznie (D3) lub potencjometrycznie (D2) wymagają opracowania i zwalidowania procedur badawczych. Zgodnie z wytycznymi rozporządzenia (RMŚ, 2011a) procedury takie należy zweryfikować poprzez uczestnictwo w badaniach biegłości lub porównaniach międzylaboratoryjnych, w celu potwierdzenia, że stosowana technika i procedura badawcza spełniają wymagania w zakresie jakości wyników oraz potwierdzenia kompetencji laboratorium do ich stosowania.

E.3 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie cyjanków podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Dąbrowska L., Malina G., Karwowska E., 2005: *Analiza antropogenicznych zmian jakości wód podziemnych w wybranych ujęciach regionu częstochowskiego*. Współczesne Problemy Hydrogeologii, tom XII, Toruń 2005, s. 149-154.

Dojlido J., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko. Białystok 342 s.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd. 2, Arkady, Warszawa, 556 s.

Kjeldsen P., 1999: *Behaviour of cyanides in soil and groundwater: A review*. Water, Air, and Soil Pollution 115: 279–307.

Manahan S.E., 2011: *Toksykologia Środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 530 s.

Meeussen J.C.L., Keizer M.G., Van Reimsdijk W.H., De Haan F.M., 1994: *Solubility of cyanide in contaminated soils*. J. Environ. Qual. 23, 785.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2004: *Hydrogen cyanide and cyanides: Human health aspects.* Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Concise International Chemical Assessment.

WHO,2009: *Cyanide in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. World Health Organization (WHO/HSE/ WSH/09.01/3). Genewa. 18 p.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 14403:2004: *Jakość wody – Oznaczanie cyjanków ogólnych oraz cyjanków wolnych metodą ciągłej analizy przepływowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14403-1:2012: *Jakość wody – Oznaczanie cyjanków ogólnych i wolnych przy zastosowaniu analizy przepływowej (FIA i CFA) – Część 1: Metoda wstrzykowej analizy przepływowej (FIA)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14403-2:2012: *Jakość wody – Oznaczanie cyjanków ogólnych i wolnych przy zastosowaniu analizy przepływowej (FIA i CFA) – Część 2: Metoda analizy przepływowej ciągłej (CFA)*. PKN, Warszawa.

ISO/CD 17690: *Water quality - Determination of free cyanide using flow injection analysis (FIA), gas-diffusion and amperometric detection*. www.iso.org.

14.28 Cyna

Parametr	Cyna (Sn)	
Jednostki	mg Sn/L	
Typowe formy występowania w wodzie	($Sn(OH)_4$, $SnO(OH)_2$, $SnO(OH)_3$), Sn^{2+}, Sn^{4+}	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,02 mg Sn/L	
Anomalie	0,1–2 mg Sn/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,2 mg Sn/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono (kation tributylocyny por. pestycydy)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,02 mg Sn/L
	II	0,1 mg Sn/L
	III	0,2 mg Sn/L
	IV	2 mg Sn/L
	V	> 2 mg Sn/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ASF	+
	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
	ASA	+
PQL	0,002 mg Sn/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	118,69	
Toksyczność	N, T (jako TBT)	
Parametry migracji	sorpcja	—
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

W przyrodzie cyna występuje głównie jako kasyteryt (SnO_2), minerał bardzo odporny na wietrzenie. Podczas wietrzenia niewielkie ilości cyny mogą przenikać do wód podziemnych, gdzie spotykamy ją na dwóch stopniach utlenienia, drugim i czwartym. Może też tworzyć metaloorganiczne rozpuszczalne kompleksy o różnym stopniu mobilności. Cyna podlega często koncentracji w biolitach. Jest też łatwo wiązana przez wodorotlenki żelaza i glinu oraz substancję organiczną, co ogranicza jej migrację wodną (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Typowe specjacje cyny w wodzie to: $Sn(OH)_4$, $SnO(OH)_2$, $SnO(OH)_3$ (Standard methods, 2012).

W środowiskach wodnych cyna podlega metylacji (biotycznej i abiotycznej), tworząc związki o różnym stopniu mobilności i toksyczności. Stężenia cyny w wodzie morskiej zmieniają się w zakresie od 0,003 do 0,05 μg/L (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Wody

powierzchniowe w rejonie naturalnych złóż kasyterytu zawierają podwyższone ilości cyny do około 20 μg/l, a naturalna zawartość w wodach gruntowych zazwyczaj nie przekracza 20 μg/l (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokie stężenia cyny w wodach podziemnych są głównie związane z przenikaniem ścieków z przemysłu metalurgicznego, chemicznego (produkcja farb, wyrobów gumowych) oraz przemysłu papierniczego. Organiczne związki cyny stosowane są przy produkcji plastików (Hermanowicz i in., 1999; Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego (RMŚ, 2009), mogą zawierać do 1000 μg Sn/L (w przypadku ścieków z produkcji farb i powłok lakierniczych) a do 2000 μg Sn/L (pozostałe typy ścieków).

C Toksyczność

Cyna jest metalem powszechnie wykorzystywanym w przemyśle, występującym w podwyższonych stężeniach w ściekach (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Cyna pochodząca z farb stosowanych do malowania okrętów i łodzi nagromadza się w osadach dennych wód powierzchniowych. Aktualnie okręty malowane taką farbą nie mogą wpływać do portów UE. W tego typu farbach cyna występuje jako TBT (tributylocyna lub kation tributylocyny (CAS: 36643-28-4)). TBT jest biocydem, który został uznany jako szczególnie szkodliwy dla ekosystemów wodnych. Dlatego TBT znalazł się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia TBTr wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 9 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) określa standard środowiskowy (EQS) z bardzo ostrą granicą dopuszczalnej zawartości TBT (kationu tributylocyny). Zgodnie z załącznikiem 9 w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zawartość TBT nie może przekroczyć 0,0002 μg/L (stężenie średnioroczne) i 0,0015 μg/L (stężenie maksymalne). Inne związki cyny są brane pod uwagę jako szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego, ale zgodnie z zał. 6 do ww. rozporządzenia (RMŚ, 2011b), warunki referencyjne są w trakcie uzgadniania.

Fizjologiczna funkcja cyny nie jest poznana, ale przypuszcza się, że bierze ona udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych, i że małe ilości potrzebne są do prawidłowego rozwoju organizmów. Nadmierne ilości cyny, jak też długotrwałe pobieranie średnio podwyższonych dawek, zwłaszcza jej związków organicznych, powodują u człowieka zaburzenia neurologiczne. Szczególnie toksyczne są alkilowe związki cyny, a ich szkodliwość wzrasta z ilością grup metylowych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Dorosłe osoby, które spożywały od 116 do 203 mg Sn/dzień przez okres 23 dni, nie wykazały żadnych ujemnych skutków zwiększonej dawki tego metalu w diecie (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Dzienne spożycie cyny z pożywieniem przez dorosłego człowieka oblicza się na 1–15 mg, jednak maksymalne spożycie może osiągnąć 50–60 mg w przypadku osób, które ciągle spożywają żywność z nielakierowanych puszek (Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia nie ma podanych granic dopuszczalnych zawartości cyny.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Cyna w wodach podziemnych oznaczana jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Sn. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości cyny w warunkach terenowych (metoda Pirydynofluoron (PYF), test kuwetowy w zakresie stężeń 0,1–2 mg/L (Hach, 2012)).

W zależności od zakresu mierzonych stężeń, do oznaczania cyny w wodach stosowane są różne metody analityczne: ASF, ICP-OES, ICP-MS, FAAS, EAAS. Ogólne opisy tych metod zostały podane w rozdziale 4.2. Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania cyny (WHO, 2011; Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria fluorescencyjna (ASF) (brak odniesienia do normy)

W celu oznaczania cyny metodą atomowej spektrometrii fluorescencyjnej można napisać procedurę badawczą opartą na normie (PN-EN ISO 17852, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metoda atomowej spektrometrii fluorescencyjnej" i zwalidować ją w pełnym zakresie (określić podstawowe parametry metody – granice wykrywalności, oznaczalności, zakres i precyzję).

Spektrometry fluorescencji atomowej (AFS) są stosowane do oznaczania bardzo niskich stężeń – na poziomie ppt – takich pierwiastków jak Hg, Cd, Pb, As, Se, Sn, Zn, Bi, Sb, Te, Ge.

Atomowa fluorescencja jest procesem, w którym atomy wzbudzone w wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego powracając do stanu podstawowego, uwalniają nadmiar energii w postaci fotonów. Mierzy się intensywność strumienia fotonów. Szczegóły dotyczące metody można znaleźć np. w publikacji (Walas, 2007).

Akredytowane laboratoria badawcze nie stosują powszechnie tej metody do oznaczania cyny w wodzie.

D.2 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) metoda pozwala na równoczesne oznaczanie cyny wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Przybliżona granica oznaczalności cyny przy długości fali 189,988 nm wynosi 60 μg/L. Jest to wartość zbyt wysoka jeśli odniesiemy ją do typowych stężeń cyny w wodach podziemnych. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń cyny:

- 0,005–5000 mg/L (AB 145);
- 0,001–50,0 mg/L (AB 176);
- 0,005–1 mg/L (AB 918);

Zakresy te obejmują naturalne stężenia cyny w wodach podziemnych.

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczenie cyny wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności cyny metodą ICP-MS wynosi 1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 60\ \mu g/L$.

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów

wzorcowych) o stężeniu 120 μg/L cyny, 38 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS odzysk na poziomie 97,9%, powtarzalność 3,5% a odtwarzalność 7,1% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń antymonu:

- 0,5–1000 μg/L (AB 283);
- 1,0–20 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują typowe naturalne stężenia cyny w wodach podziemnych.

D.4 Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (FAAS) (brak odniesienia do normy)

Opis metody znajduje się w (Standard methods, 2012). Instrumentalna granica wykrywalności tego wskaźnika kształtuje się na poziomie 0,8 mg/L. Optymalny zakres oznaczeń to 10–200 mg/L. Wg (Hermanowicz i in., 1999), przy długości fali 224,6 nm, granica oznaczalności cyny wynosi w metodzie płomieniowej 20 μg/L, co oznacza, że metoda ta nie pozwala na oznaczanie naturalnych stężeń cyny w wodzie.

Do oznaczania cyny tą metodą należy opracować procedurę badawczą i zwalidować ją w pełnym zakresie, z granicą wykrywalności cyny na odpowiednio niskim poziomie.

D.5 Elektrotermiczna absorpcyjna spektrometria atomowa (EAAS lub ETAAS) (PN-EN ISO 15586, 2005)

W opisie normy (PN-EN ISO 15586, 2005) cyna nie jest wymieniona, zatem aby móc zastosować tę metodę do jego oznaczania należy napisać w tym celu procedurę badawczą opartą na normie i przeprowadzić jej walidację.

Wg (Standard methods, 2012)) granica wykrywalności tą metodą dla cyny wynosi 5 μg/l, zaś optymalny zakres oznaczeń to 20–300 μg/L. Wg (Hermanowicz i in., 1999), przy długości fali 224,6 nm, granica oznaczalności cyny wynosi w metodzie bezpłomieniowej 0,2 μg/L.

Metoda ta nie jest metodą referencyjną, dlatego przed zastosowaniem do oznaczania cyny należy udowodnić jej równoważność z inną metodą referencyjną.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania cyny w monitoringu środowiska wodnego to metody D1, D2 i D3.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie metod D2 i D3.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie cyny, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Walas S., 2007: *Atomowa spektrometria fluorescencyjna (ASF)*. W: Bulska E., Pyrzyńska K. [red.] Spektrometria atomowa - Możliwości analityczne. Wydawnictwo Malamut, 978-83-925269-1-9

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

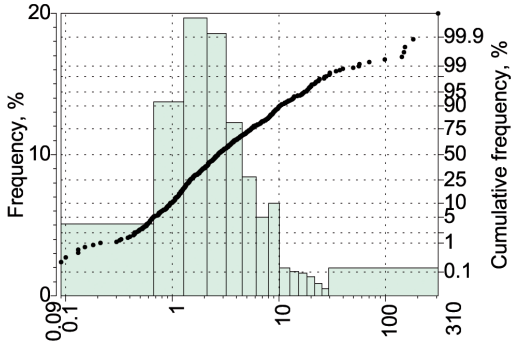
14.29 Cynk

Parametr	**Cynk**	(CAS: 7440-66-6)
Jednostki	mg Zn/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Zn^{2+}, $ZnSO_4^0$, $ZnHCO_3^+$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,005–0,05 mg Zn/L	
Anomalie	0,3–n·10 mg Zn/L	
Wartość progowa (TV), PL	1,0 mg Zn/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	1,0 mg Zn/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,05 mg Zn/L
	II	0,5 mg Zn/L
	III	1,0 mg Zn/L
	IV	2,0 mg Zn/L
	V	>2,0 mg Zn/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	5 mg Zn/L (MPL-drugorzędne)
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	AAS	+
	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
PQL	0,005 mg Zn/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	65,39	
Toksyczność	N	
Parametry migracji	sorpcja	M–D
	rozpad/biodegradacja	stabilny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Cynk należy do dobrych migrantów wodnych (Perelman, 1971; Adamczyk, 1979; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002) i dlatego też występuje powszechnie w wodach podziemnych. Najczęściej spotykane stężenia w strefie hipergenicznej zawierają się w granicach 5–50 μg/L. W środowisku wód kwaśnych stężenie cynku może dochodzić do 1000 μg/L (Macioszczyk, 1987). Według (Roman, 1978) stężenia cynku w czystych wodach podziemnych Polski służących do zaopatrzenia w wodę pitną zawierają się w granicach 1,5–80 μg/L.

Wg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999) średnia zawartość cynku w czystych wodach rzecznych wynosi 10 μg/L, a w zanieczyszczonych w Polsce 37–220 μg/L. Natomiast przeciętne stężenie cynku w naturalnych roztworach glebowych wynosi najczęściej 20–570 μg/L (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.29.1) wykazują stężenia cynku od < 0,09 do 310 μg/L z medianą 2,68 μg/L.



Rysunek 14.29.1. Rozkład stężeń cynku [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na generalnie lognormalny charakter rozkładu.

Cynk występuje w wodach w formie dwuwartościowej. Głównymi formami migracji cynku w niezmineralizowanych wodach podziemnych są jony Zn^{2+} i pary jonowe $ZnSO_4^0$, $ZnHCO_3^{1+}$, zaś wodach zasadowych $ZnOH^+$ i $Zn(OH)_2^0$. Cynk silnie podlega procesom sorbcji na gruntach zawierających minerały ilaste (por. np. rys. 3.18). W piaszczystych warstwach opóźnienie migracji R jest rzędu 1,5 do kilkudziesięciu, zależnie od stopnia zailenia. Cynk zaadsorbowany na cząstkach zawiesin ilastych może migrować na znaczne odległości, jeśli migracja zawiesin jest możliwa (głównie wody powierzchniowe).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokie stężenia cynku w wodach podziemnych związane są ze strefami utleniania złóż rud tego metalu oraz zanieczyszczeniami antropogenicznymi. W sąsiedztwie złóż rud cynku i ołowiu powstają hydrogeochemiczne aureole rozproszenia o rozmiarach do kilkunastu kilometrów. W obrębie takich aureoli maksymalne stężenie cynku może dochodzić do kilku, rzadziej kilkunastu mg/L (Żabiński, 1960; Serafin-Radlicz, 1963; Adamczyk, 1979).

Innym źródłem cynku w wodach podziemnych są zanieczyszczenia antropogeniczne. W ściekach komunalnych i przemysłowych koncentracja cynku może dochodzić do kilkunastu, a nawet kilkuset mg/L (w wodach kanałów poflotacyjnych odprowadzających wody z zakładów wzbogacania rud cynku). W oczyszczonych ściekach przemysłowych zawartość cynku nie może przekraczać 2 mg/L.

Według (Roman, 1978) stężenia cynku w zanieczyszczonych wodach podziemnych rejonów miejsko-przemysłowych zawierają się w granicach 1,5–6840 μg/L. Znaczącym źródłem cynku w wodach pitnych mogą być instalacje do poboru i przesyłania wód zawierające rury ocynkowane (Postawa, Witczak (red.), 2011).

Również używane czasem w konstrukcji otworów piezometrycznych rury ocynkowane, a także ocynkowane lub mosiężne elementy armatury użyte w otworach służących za punkty monitoringowe mogą być przyczyną podwyższonych zawartości cynku w próbkach wody (Barcelona, Helfrich, 1986; Remmler, 1990).

C Toksyczność

Cynk jest pierwiastkiem niezbędnym dla organizmu człowieka. Jego niedobór powoduje zaburzenia rozwoju układu kostnego, funkcji rozrodczych oraz stany zapalne skóry i łysienie (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Stwierdzono, że obecność cynku w wodach leczniczych wpływa korzystnie na leczenie chorób skóry, choroby wrzodowe, schorzenia geriatryczne i szereg innych.

Według (WHO, 2011) cynk jest zaliczany do grupy pierwiastków nie zagrażających zdrowiu człowieka. Dopuszczalne zawartości cynku w wodach pitnych są wysokie (por. USA) i wynikają głównie ze zmian własności organoleptycznych wody (wygląd, smak):

- POLSKA: nie określono,
- EU: nie określono,
- WHO: nie określono,
- USA: 5 mg Zn/L (MPL-drugorzędne).

Próg smakowy dla cynku jest na poziomie około 4 mg/L (WHO, 2011), a wody o stężeniach na poziomie 3–5 mg/L mogą opalizować i wytwarzać „tłusty film" po gotowaniu.

Związki cynku są bardziej szkodliwe dla ryb. W przeszłości polskie przepisy ograniczały zawartość Zn nawet do 10 μg/L w wodach I klasy. Aktualnie przepisy są łagodniejsze, mimo, że cynk znalazł się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska RMŚ (2011b) wymienia cynk wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla cynku. Zgodnie z tym załącznikiem, w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość cynku nie może przekroczyć 1 mg Zn/L.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej" (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 50 μg/L cynku uważa się za czyste (klasa A). Stężenie cynku ponad 200 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 800 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Cynk w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Zn. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne i kolorymetryczne pozwalające także na testowanie zawartości cynku w warunkach terenowych (Hach, 2012):

- POCKET Colorimeter II (zakres oznaczeń 0,02–3,0 mg/L);
- Testy kuwetowe (zakres oznaczeń 0,2–6,0 mg/L);
- Test z saszetkami z proszkiem (zakres oznaczeń 0,01–2,0 mg/L).

W zależności od zakresu mierzonych stężeń, do oznaczania cynku w wodach stosowane są różne metody analityczne: absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA), atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES), spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS). Ogólne opisy tych metod zostały podane w rozdziale 4.2. Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg RMŚ (2011a) (por. wykaz metod referencyjnych badań, tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania cynku (Standard methods, 2012; WHO, 2011).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)" pozwala na równoczesne oznaczanie cynku wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Przybliżona granica oznaczalności cynku przy długości fali 213,857 nm wynosi 1 μg/L. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one

uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Precyzja oznaczeń cynku w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 23 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 1,9%, w warunkach odtwarzalności wynosi 4,9% (średnie stężenie cynku w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie 124 μg/L przy odzysku na poziomie 97,3%) (Standard methods, 2012; PN-EN ISO 11885, 2009).

W analogicznych badaniach przeprowadzonych dla wód powierzchniowych precyzja w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 1,5%, a w warunkach odtwarzalności – 4,9% (średnie stężenie cynku w próbkach wynosiło 187 μg/L – przy odzysku 94,6%) (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Deklarują one następujące zakresy oznaczeń cynku:

- 0,005–5000 mg/L (AB 145);
- 0,007–10 mg/L (AB 176);
- 0,003–100 mg/L (AB 283);
- 0,02–500 mg/L (AB 918);
- 0,010–100 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia cynku w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) „Jakość wody - Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym" opisuje sposób oznaczania równoległego cynku z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności cynku tą metodą wynosi 0,5 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 0,5 do 5 μg/L.

Laboratoria wykonujące badania wód nie stosują powszechnie tej metody do oznaczania cynku w wodach. Metoda ta cechuje się stosunkowo niską odtwarzalnością, w porównaniu do innych metod.

W tabeli 14.29.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku cynku w próbkach wody za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.29.1. Charakterystyka efektywności oznaczania cynku metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005)

Próbka	Średnie stężenie cynku [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	0,579	116	10,8	47,6
	3,71	82	2,1	35,9
Woda słodka	1,17	—	8,8	40,3
	5,99	—	6,5	30,4

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) opisana w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006) „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas

z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków" pozwala na równoczesne oznaczenie cynku wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. opis wskaźnika 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla cynku wynosi 1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 0{,}3$ mg/L.

Precyzja oznaczeń cynku w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 5,2%, w warunkach odtwarzalności – 9,3% (dane dla badań prowadzonych w 36 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu cynku na poziomie 27,60 μg/L – (PN-EN ISO 17294-2, 2006)).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu cynku 4,47 μg/L, 31 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS powtarzalność 7,5% a odtwarzalność 21,6% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń cynku:

- 1–1000 μg/L (AB 283);
- 1–100 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia cynku w wodach podziemnych.

D.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową (PN-ISO 8288, 2002)

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową opisana w normie (PN-ISO 8288, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu" pozwala na oznaczenie cynku i kilku innych metali w wodzie.

Norma podaje trzy metody oznaczania cynku w wodzie techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu:

- metoda bezpośredniego oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (A);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (APDC) i ekstrakcji (MIBK) (B);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (HMA-HMDC) i ekstrakcji (DIPK-ksylen) (C).

Metoda (A) pozwala na oznaczenie cynku w wodzie w zakresie stężeń od 0,05 do 2 mg/L, przy czym zakres ten będzie się różnił w zależności od rodzaju aparatu. Stosuje się ją dla próbek o dużym stężeniu cynku i w przypadku, gdy nie występują czynniki przeszkadzające. Nie jest zatem przydatna do oznaczania naturalnych stężeń cynku w wodach. Nie należy jej również stosować w przypadku próbek złożonych, próbek o nieznanym pochodzeniu lub o wysokim stężeniu rozpuszczonych soli (solanki lub wody zasolone).

Metody B i C stosuje się wtedy, gdy stężenia oznaczanych pierwiastków w próbce (lub rozcieńczonej próbce) są większe niż 0,5 μg/L, zatem mogą być stosowane do oznaczania naturalnych stężeń cynku w wodach. Nie należy ich stosować do próbek (lub próbek rozcieńczonych), w których wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) jest większa niż 500 mg/L.

Metodą B można oznaczać cynk w zakresie 0,5–50 μg/L, zaś metodą C: 0,2–50 μg/L.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania cynku. Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujący zakres oznaczeń cynku tą metodą: 0,02–1000 mg/L (AB 176).

Zakres ten obejmuje częściowo naturalne stężenia cynku w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania cynku w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D4.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) i D3 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie cynku, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Adamczyk A.F., 1979: *Cynk i ołów w wodach dołowych kopalń rejonu olkuskiego*. Praca dokt., Bibl. AGH. Kraków.

Barcelona M.J., Helfrich J.A., 1986: *Well construction and purging effects on Ground-water samples*. Envir. Science and Technol. vol. 20 no 11 p. 1179-1184.

Hach, 2012: *Katalog firmy HACH LANGE*. http://www.hach-lange.pl.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Perelman A.I., 1971: *Geochemia krajobrazu*. Wyd. PWN. Warszawa.

Remmler F., 1990: *Einflüsse von Messtellenausbau und Pumpenmaterialen auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe*. Mitt. des Deutch. Verb. für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) Heft 20, 153 s.

Roman J., 1978: *Pierwiastki śladowe jako wskaźniki zanieczyszczenia wód podziemnych*. [W] „Rozpoznanie wód podziemnych dla potrzeb gospodarki narodowej". Mat. Konf. SITG Warszawa.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Serafin-Radlicz J., 1963: *Problemy metalonośności wód wgłębnych z rejonu Bolesławia*. Kwart. geol. T. 7, z. 1.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Żabiński W., 1960: *Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu*. Pr. Kom. Nauk Geol. PAN, Kraków T. 19.

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu* PKN, Warszawa

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

14.30 Fluor

Parametr	**Fluorki (F^-)**	(CAS: 16984-48-8)
Jednostki	mg F/L	
Typowe formy występowania w wodzie	F^-, HF_2^-, HF^0	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,05–0,5 mg F/L	
Anomalie	2–n·100 mg F/L	
Wartość progowa (TV), PL	1,5 mg F/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	1,5 mg F/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,5 mg F/L
	II	1,0 mg F/L
	III	1,5 mg F/L
	IV	2,0 mg F/L
	V	> 2,0 mg F/L
MPL	EU	1,5 mg F/L
	PL	1,5 mg F/L
	WHO	1,5 mg F/L
	USA	2,0 mg F/L (MPL-drugorzędne)
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ISE	+
	VIS	++
	ICne	++
PQL	0,1 mg F/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	18,998	
Toksyczność	N (T)	
Parametry migracji	sorpcja	M–S, R = 1–10
	rozpad/biodegradacja	trwały

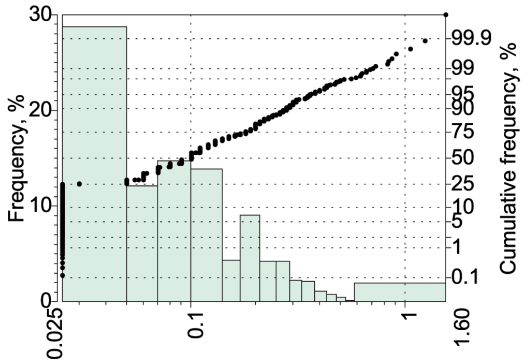
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

W typowych wodach podziemnych o niewielkiej mineralizacji zawartość fluoru mieści się przeważnie w granicach 0,05–0,5 mg/L. Stosunkowo niskie zawartości wynikają z niskiej rozpuszczalności fluorytu CaF_2 głównego związku kontrolującego stężenie fluoru w wodach (Hem, 1989). Wysokie stężenia fluoru rzędu mg/L i więcej są możliwe tylko w wodach o niskiej zawartości wapnia (Ca < 60 mg/L). Dotyczy to szczególnie wód typu HCO_3-Na o wysokim pH. Rozpuszczalność sodowych związków fluoru (np. kriolitu Na_3AlF_3) jest dużo wyższa niż soli wapniowych, co pozwala na stężenia fluoru rzędu kilkudziesięciu mg/L. Fluor występuje w wodach podziemnych w formie fluorków jako jonów prostych jak F^-, HF_2^-, HF^0 oraz kompleksowych z glinem, krzemem, żelazem. Specjacje w roztworze zależą silnie od pH wody.

W Polsce wody podziemne zawierają zazwyczaj 0,2–0,5 mg F/L (Macioszczyk, 1987). Naturalne geogeniczne anomalie występują w kilku obszarach (Sudety, rejon Gdańska, Malborka i Tczewa). Maksymalne stężenia w wodach z utworów kredy gdańskiej

osiągają 6 mg/L przy średniej 2,4 mg/L (Kozerski i in., 1987; Zuber i in., 1990). Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG PIB dla GIOŚ w 2003 roku (Blat, 2006), stężenia fluorków w wodach podziemnych Polski stwierdzane są w przedziale od $<0{,}1$ do 3,49 mg/L z medianą około 0,1 mg/L (por. rys. 14.25.1). Wartości rozkładu poniżej granicy oznaczalności można oszacować na podstawie ekstrapolacji (linia przerywana).

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.30.1) wykazują stężenia fluorków od $<0{,}05$ do 1,55 mg/L z medianą 0,1 mg/L.



Rysunek 14.30.1. Rozkład stężeń fluorków [mg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na generalnie lognormalny charakter rozkładu, w którym 25% próbek wykazuje stężenia poniżej granicy oznaczalności (0,05 mg/L)

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Oprócz przyczyn naturalnych geogenicznych (por. pkt. A), szereg ognisk zanieczyszczeń może być źródłem fluorków emitowanych do środowiska, a pośrednio do wód podziemnych:

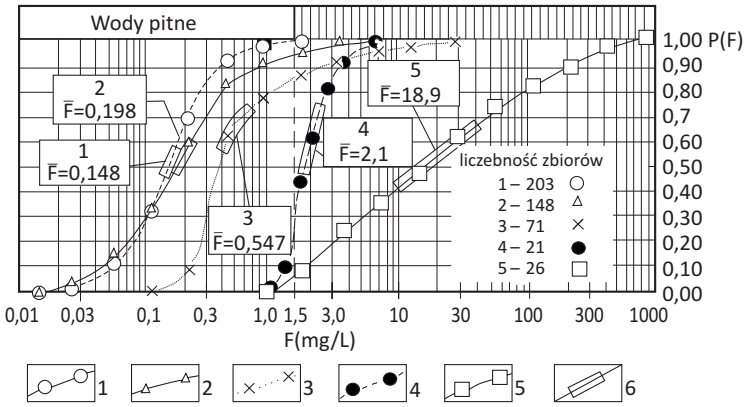
- emisje gazowo-pyłowe z elektrolitycznej produkcji glinu (huty aluminium – por. rys. 14.30.1 – opady atmosferyczne lub (Rajpolt, Tomaszewska, 2011));
- emisje z fabryk nawozów fosforowych;
- emisje z hut żelaza stosujących topniki fluoronośne;
- emisje z cegielni, przemysłu szklarskiego i emalierskiego;
- emisje ze spalania węgla (w mniejszym stopniu).

Nawozy fosforowe zawierają 0,85–1,55% fluoru (krajowe średnio 1,4% F), stanowiąc dodatkowe źródło fluoru w środowisku (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Istotne dla wód podziemnych jest ługowanie wodami deszczowymi odpadów stałych zawierających fluor, jak np.:

- fosfogipsów w fabrykach nawozów fosforowych;
- odpadów z burzenia wanien elektrolitycznych w hutach aluminium;
- odpadów stałych w zakładach przerabiających złom aluminiowy (oczyszczanie złomu).

Szczególnie nieroztropne jest rozwleczenie takich odpadów, np. w celu niwelacji terenu, utwardzania dróg oraz utylizacja odpadów sprzedawanych jako nawozy (fosfogipsy). Stężenia fluorków w wodach w otoczeniu nagromadzeń odpadów stałych mogą osiągać niekiedy ekstremalne wartości rzędu kilkuset mg/L. Tworzą się lokalne strefy wód zanieczyszczonych fluorem (rys. 14.30.2).



Rysunek 14.30.2. Krzywe kumulacyjne stężenia fluorków w wodach okolic Huty Aluminium w Skawinie (Pietras i in., 1985).

Objaśnienia: 1 – wody ze studni gospodarskich poza strefami potencjalnego zagrożenia przez związki fluoru wymywane z odpadów stałych Huty Aluminium; 2 – wody ze studni potencjalnie zagrożonych; 3 – wody powierzchniowe; 4 – fluor w opadach atmosferycznych; 5 – wody gruntowe ze stref pokrytych odpadami Huty Aluminium; 6 – dokładność oszacowania średniej.

C Toksyczność

Fluor jest zarówno niezbędnym, jak i toksycznym pierwiastkiem dla ssaków, i wiąże się głównie z procesami mineralizacji tkanek kostnych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Niedobór fluoru w organizmie człowieka wywołuje między innymi próchnicę zębów. Wysoki poziom fluoru w wodzie wywołuje fluorozę niszczącą zęby, osłabiającą kości i wywołującą zaburzenia psychiczne podobne do mongolizmu (Selinus i in., 2005) Optymalna ilość fluorków w wodach pitnych zapobiega próchnicy zębów zwłaszcza w okresie ich formowania. Stąd stosowany w szeregu wodociągach zabieg fluorkowania wody. Optymalna zawartość w wodzie zależy od przeciętnej temperatury środowiska. Im cieplejszy klimat, tym niższa granica dopuszczalnej zawartości fluoru. Wynika to z tendencji do picia większej ilości wody w gorącym klimacie. Woda pitna stanowi źródło około 50% fluoru wprowadzanego do organizmu człowieka. Fluor zawarty jest również w często spożywanej herbacie.

Zanieczyszczenie środowiska fluorem przez emisje gazowo-pyłowe stanowi poważne zagrożenie ze względu na długotrwałość oddziaływania (toksyczność chemiczna) chociaż największe problemy wiążą się raczej z oddziaływaniem zanieczyszczonego powietrza na roślinność i gleby a w mniejszym stopniu wody. Wynika to z ochronnej roli gleb i gruntów strefy aeracji sorbujących związki fluoru. Nawet na obszarach o wysokiej emisji fluoru do atmosfery stężenie w wodach gruntowych długo nie wzrasta (por. rys. 14.30.2).

Poziom fluoru w wodach przeznaczonych do spożycia jest określany z uwzględnieniem optymalnego przedziału ze względów zdrowotnych (WHO, 2011); dopuszczalne stężenia są następujące:

- POLSKA: 1,5 mg F/L,
- EU: 1,5 mg F/L,
- WHO: 1,5 mg F/L,
- USA: 2,0 mg F/L (MPL-drugorzędne).

Fluorki znalazły się na liście Unii Europejskiej określającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011a) wymienia fluorki wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545)

zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla fluorków. Zgodnie z tym załącznikiem, w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość fluorków nie może przekroczyć 1,5 mg/L.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej" (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 0,3 mg/L fluoru uważa się za czyste (klasa A). Stężenie fluoru ponad 1,2 mg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 4 mg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Fluorki w wodach podziemnych oznaczane są najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 4500-F. Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające także na oznaczanie tego wskaźnika w warunkach terenowych, w różnych zakresach oznaczeń, np.: POCKET Colorimeter II (0,1–2,0 mg/L, odczynniki SPANDS), testy kuwetowe LANGE (0,02–2,0 mg/L). Powtarzalność tych oznaczeń kształtuje się na poziomie ±10%.

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) – metoda potencjometryczna z użyciem elektrody jonoselektywnej (ISE), chromatografia jonowa (IC) – są w praktyce najczęściej stosowanymi metodami oznaczania fluorków (Standard methods, 2012).

D.1 Metoda spektrofotometryczna z odczynnikami SPADNS (PN-C-04588-01, 1975)

Metoda spektrofotometryczna opisana w normie (PN-C-04588-01, 1975) jest stosowana przy zawartości fluorków w wodzie w granicach 0,1–3 mg/L. Podstawą metody jest reakcja fluorków z barwnym kompleksem cyrkonu i SPADNS (sól sodowa kwasu p-sulfofenyloazochromotropowego). Powstaje bezbarwne połączenie fluorków z cyrkonem, a zabarwienie badanego roztworu maleje ze wzrostem zawartości fluorków. Pomiar wykonywany jest spektrofotometrycznie przy długości fali 570 nm. Próbek wody nie wolno pobierać do butelek szklanych.

W metodzie tej interferencje mogą powodować następujące wskaźniki: wolny chlor $Cl_2 > 1$ mg/L, barwa > 30 mg Pt/L, glin > 0,2 mg/L, chlorki > 3000 mg/L, siarczany > 100 mg/L, żelazo > 5 mg/L, fosforany > 8 mg/L, polifosforany > 0,5 mg/L. Usunięcie interferencji wymaga oddestylowania fluorków.

Wg normy PN-C-04588-01 (1975) precyzja metody wynosi około ±10%.

Przykładowe laboratorium akredytowane wykonujące badania jakości wód deklaruje następujący zakres oznaczeń fluorków metodą spektrofotometryczną: 0,02–2 mg/L (AB 176).

D.2 Metoda potencjometryczna z użyciem elektrody jonoselektywnej (ISE) (brak odniesienia do normy)

Jedną z metod referencyjnych do oznaczania fluorków jest metoda z użyciem elektrody jonoselektywnej. Rozporządzenie RMŚ (2011a) nie podaje dla niej odniesienia do normy.

Metoda ta opisana jest w normie (PN-C-04588-03, 1978) oraz literaturze (Fishman, Friedman (red.), 1989; Fresenius i in. (red.), 1988). Można ją stosować do oznaczania fluorków w granicach 0,100–1000 mg/L. Pomiar wykonywany jest potencjometrycznie. Mierzy się potencjał w mV między elektrodą jonoselektywną czułą na zawartość fluorków a elektrodą odniesienia. W określonych warunkach potencjał ten jest proporcjonalny do logarytmu ze stężenia jonów wodorowych. Pomiar może być zautomatyzowany (Fishman, Friedman (red.), 1989). Próbek nie wolno pobierać do butelek szklanych.

W metodzie tej interferencje są spowodowane zmianami temperatury w czasie pomiaru pH, czy zmiennością siły jonowej zależną od ilości substancji rozpuszczonych. Usunięcie interferencji wymaga oznaczenia i kalibracji w tej samej temperaturze oraz dodatku specjalnego buforu utrzymującego pH (5,8±0,2), eliminującego wpływ siły jonowej i umożliwiającego pomiar fluoru w kompleksach fluorkowych zawartych w roztworze. Bufor określany często jako TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment*) ma różny skład często firmowo zastrzeżony przez firmy produkujące elektrody. W tych warunkach elektroda fluorkowa jest pośród elektrod jonoselektywnych stosowanych w analityce najmniej podatna na interferencje i daje najlepszą precyzję i powtarzalność wyników. Pomiar można wykonać według krzywej wzorcowej albo jonometrami. Możliwy jest pomiar fluorków in situ, bezpośrednio u źródła wody.

Wg (Fishman, Friedman (red.), 1989) precyzja metody ISE w warunkach odtwarzalności, w zakresie typowych stężeń fluorków w wodach zmienia się w zakresie od 11% (dla próbki o średnim stężeniu fluorków 2,14 mg/L, wyniki dla 17 laboratoriów) do 167% (16 laboratoriów, próbka o średnim stężeniu fluorków 0,03 mg/L).

Przykładowe laboratorium akredytowane wykonujące badania jakości wód deklaruje następujący zakres oznaczeń fluorków metodą ISE: 0,100–1900 mg/L (AB 283).

D.3 Metoda chromatografii jonowej IC (PN-EN ISO 10304-1, 2009)

Opisana w normie (PN-EN ISO 10304-1, 2009) metoda pozwala na równoczesne oznaczanie fluorków wraz z innymi anionami (por. rozdz. 14.11).

Podana w normie granica oznaczalności dla fluorków to 0,01 mg/L (zakres oznaczeń 0,01–10 mg/L). Granica ta zależy od matrycy i wpływu czynników przeszkadzających. Zakres roboczy można rozszerzyć do niższych stężeń, stosując odpowiednie przygotowanie próbki (np. warunki analiz śladowych, technikę wstępnego zatężania) i/lub stosując detektor UV.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych pozwoliły uzyskać dane dotyczące precyzji oznaczeń (PN-EN ISO 10304-1, 2009) – dla próbki wody do picia o stężeniu fluorków 2,09 mg/L uzyskano powtarzalność 4,1%, a odtwarzalność 9,1%.

Jest to metoda powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe laboratoria akredytowane deklarują następujące zakresy oznaczeń fluorków tą metodą:

- 0,005–7000 mg/L (AB 145);
- 0,10–10 mg/L (AB 176);
- 0,10–5,00 mg/L (AB 283);
- 0,02–100 mg/L (AB 918).

Zakresy te obejmują typowe stężenia fluorków w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania fluorków w monitoringu środowiska wodnego to metody D2 i D3.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D3 (chromatografii jonowej).

Metody D1 i D2 można stosować w warunkach terenowych.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie fluorków, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide o Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kozerski B., Macioszczyk A., Pazdro Z., Sadurski A., 1987: *Rocznik PTG* v. 57, s. 349-374.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Pietras J., Ślęzak A., Witczak S., 1985: *Rozkład zawartości fluoru w wodach gruntowych w otoczeniu byłej Huty Aluminium w Skawinie*. Mat. III Symp. „Aktualne problemy hydrogeologii" Kraków - Karniowice, s. 453-463. Wyd. AGH Kraków.

Rajpolt B., Tomaszewska B., 2011: *Zanieczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego fluorem na przykładzie Huty Aluminium w Skawinie*. Studia, Rozprawy, Monografie IGSMiE PAN, Nr 172.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., [Edit], 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Zuber A., Kozerski B., Sadurski A., Kwaterkiewicz A., Grabczak J., 1990: *Origin of brackish waters in the quaternary aquifer of the Vistula delta*. Proc. 11th Salt Water Intrusion Meeting. Gdańsk 1990, p. 249-262.

PN-C-04588-01:1975: *Oznaczanie fluorków metodą kolorymetryczną z odczynnikiem SPADNS*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04588-03:1978: *Woda i ścieki – Badania zawartości związków fluoru – Oznaczanie fluorków metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-1:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów*. PKN, Warszawa.

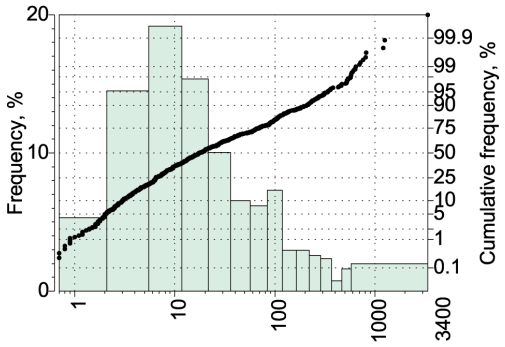
14.31 Glin

Parametr	**Glin (Al)**	(CAS: 7429-90-5)
Jednostki	mg Al/L	
Typowe formy występowania w wodzie	złożone ugrupowania jonowe i koloidy	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,05–0,1 mg Al/L	
Anomalie	0,1–n·1000 mg Al/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,5 mg Al/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,4 mg Al/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,1 mg Al/L
	II	0,2 mg Al/L
	III	0,5 mg Al/L
	IV	1,0 mg Al/L
	V	> 1,0 mg Al/L
MPL	EU	0,2 mg Al/L
	PL	0,2 mg Al/L
	WHO	nie określono
	USA	0,05–0,2 mg Al/L (MPL-drugorzędne)
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	w ciemności, +4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
	ASA	++
	VIS	+
PQL	0,1 mg Al/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	26,982	
Toksyczność	N (T)	
Parametry migracji	sorpcja	f(pH)
	rozpad/biodegradacja	trwały

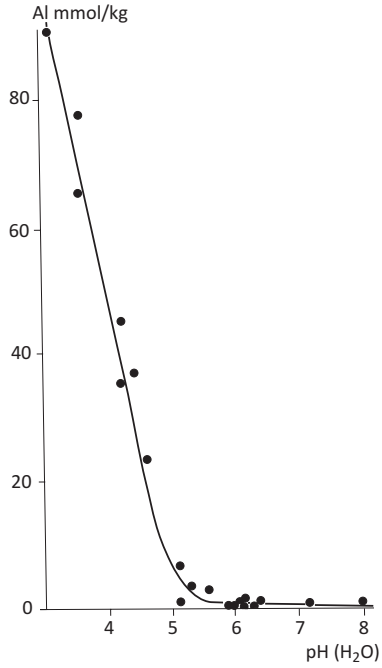
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Glin jest jednym z trzech najpowszechniej występujących pierwiastków w skorupie ziemskiej. Mimo to w wodach podziemnych o typowym pH (6,5–8) występuje najczęściej w ilościach niewielkich, rzędu dziesięciu do kilkuset μg/L. W wodach powierzchniowych przeciętne stężenie Al mieści się w granicach 5–1000 μg/L (Dojlido, 1995). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.31.1) wykazują stężenia glinu od $<$0,1 do 3400 μg/L z medianą 17,7 μg/L.

Rozpuszczalność glinu silnie rośnie przy pH poniżej 5 (rys. 14.31.2) do kilkuset mg/L i więcej. Stąd wysokie stężenia glinu w wodach obszarów występowania „kwaśnych deszczy".



Rysunek 14.31.1. Rozkład stężeń glinu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na generalnie lognormalny charakter rozkładu.



Rysunek 14.31.2. Zależność rozpuszczalności glinu w wodzie od pH roztworu wodnego wg (Ernst, Joosse-van Damme, 1989) (1 mmol Al = 26,98 mg).

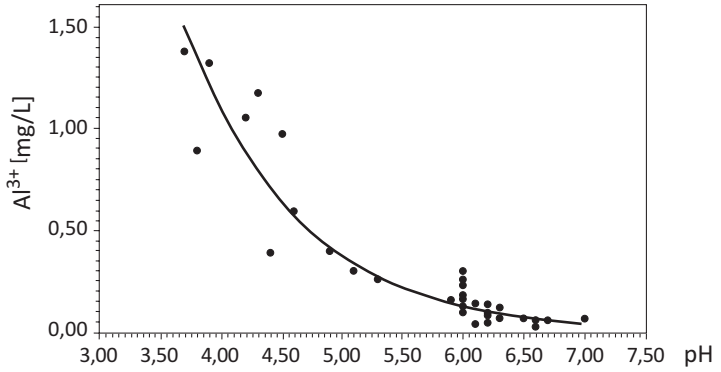
Glin występuje na jednym stopniu utlenienia jako trójdodatni. Ma własności amfoteryczne i zdolność do tworzenia skomplikowanych ugrupowań jonowych i związków kompleksowych (Hem, 1989) nieorganicznych (np. z fluorkami i fosforanami) i organicznych (w wodach o wysokiej barwie). Tylko w wodach kwaśnych o pH < 4 dominuje prosty kation Al^{3+}, przy wyższych pH dominują złożone ugrupowania. Związki glinu mogą także migrować w formie koloidalnej. Szerszy opis form występowania glinu w wodach naturalnych znaleźć można w innej pozycji Biblioteki Monitoringu Środowiska (Kotowski i in., 1994).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokie stężenia glinu rzędu mg/L, często n·10 do n·1000 mg/L występują w wodach kwaśnych o niskim pH (pH < 5). Takie środowisko rzadko występuje w warunkach naturalnych. Najczęściej środowisko kwaśne jest efektem oddziaływań antropogenicznych i utrzymuje się trwale tam, gdzie w skałach i gruntach brak dostatecznej

ilości substancji zobojętniających kwasy (przede wszystkim brak węglanów wapnia i magnezu). Przykładowo sytuacje takie występują:

- w strefach występowania „kwaśnych deszczy" (emisje SO_2 i NO_x) w obszarach zbudowanych ze skał krystalicznych (w Polsce znaczne obszary Sudetów – (Ciężkowski i in., 1986; Dobrzyński, 1993), lub zawierających mało węglanów wapnia i magnezu (np. Łysogóry, czy niektóre rejony Karpat – por. rys. 14.31.3);
- w miejscach deponowania płonych skał górnictwa węgla kamiennego zawierających siarczki żelaza, których utlenianie w strefie aeracji może obniżać pH do rzędu pH = 2–3 (Twardowska i in., 1988);
- w strefach wprowadzania do ziemi kwaśnych ścieków.



Rysunek 14.31.3. Odczyn pH i zawartość glinu w wodach źródeł Wisły pod Baranią Górą wg (Wróbel, 1993).

Warunki migracji glinu w wodach regulowane są głównie przez pH środowiska. Regulując pH można ograniczyć zawartość glinu w wodach.

C Toksyczność

Glin był do niedawna uznawany za pierwiastek mało szkodliwy, stąd powszechne stosowanie glinu do wyrobu naczyń stołowych, siarczanu glinowego jako koagulanta w technologii uzdatniania wody pitnej itp. Obserwacje poczynione dla wód powierzchniowych w obszarach występowania „kwaśnych deszczy", szczególnie w Skandynawii, wykazały niekorzystny wpływ na organizmy wodne, plankton i ryby już przy stężeniach ponad 0,1 mg/L (Moll, 1987; Knoch, 1991). U ludzi glin przy stężeniach ponad 110 mg/L może być promotorem groźnej choroby Alzheimera (Knoch, 1991), ale negatywne oddziaływanie na organizm jest łączone też z niższymi stężeniami PIOŚ (1993b). Mechanizmy wchłaniania glinu wymagają jeszcze dalszego rozpoznania aby ściśle określić ryzyko dla zdrowia (Massey, Taylor, 1989). W ostatnich zaleceniach (WHO, 2011) nie ustalono dopuszczalnej zawartości w wodach przeznaczonych do spożycia, gdyż wcześniejsze doniesienia o roli glinu jako promotora choroby Alzheimera uznano za wątpliwe. Problem pozostaje nadal otwarty.

Podwyższona zawartość glinu w wodach powierzchniowych utrudnia oddychanie ryb, szczególnie łososiowatych. Dlatego glin znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia glin wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla glinu. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość glinu nie może przekroczyć 0,4 mg Al/L.

Dopuszczalne stężenia glinu w wodach przeznaczonych do spożycia wynoszą:

- Polska 0,2 mg Al/L,
- EU 0,2 mg Al/L,
- WHO nie określono,
- USA 0,05–0,2 mg Al/L (MPL-drugorzędne).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Glin w wodach podziemnych oznaczany jest w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Al. Może być oznaczany w terenie za pomocą metod kolorymetrycznych (POCKET Colorymeter II, Lange) w zakresie stężeń 0,01–0,8 mg/L obejmującym naturalne stężenia tego pierwiastka w wodach lub testów kuwetowych (0,1–2 mg Al/L) (Hach, 2012).

(Standard methods, 2012) wśród metod przeznaczonych do oznaczania glinu w wodach wymienia atomową spektrometrię absorpcyjną, spektrometrię mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, atomową spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie oraz metody kolorymetryczne (zostały one opisane krótko poniżej).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) to ICP-OES, ICP-MS i ASA (bezpłomieniowa i płomieniowa).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie glinu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności glinu tą metodą wynosi 1 μg/L (przy długości fali 167,079 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 60\,\mu g/L$.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu glinu 125,3 μg/L, 24 laboratoria badawcze uzyskały tą metodą powtarzalność 2,9% a odtwarzalność 9,8% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń glinu tą metodą są następujące:

- 0,01–5000 mg/L (AB 145);
- 0,005–10 mg/L (AB 176);
- 0,01–50 mg/L (AB 283);
- 0,01–500 mg/L (AB 918);
- 0,01– 10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia glinu w wodach podziemnych.

D.2 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczenie glinu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla glinu wynosi 5 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 60\,\mu g/L$.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń glinu:

- 0,5–1000 μg/L (AB 283);

- 5–100 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia glinu w wodach podziemnych.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

W normie (PN-EN ISO 15586, 2005) opisany jest sposób oznaczania równoległego glinu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków. Granica wykrywalności glinu tą metodą wynosi 1 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 6 do 60 μg/L.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje oznaczanie glinu w zakresie 10–60 μg/L (AB 176). Zakres ten częściowo obejmuje naturalne stężenia glinu w wodach podziemnych.

W tabeli 14.31.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku glinu w próbkach wody za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.31.1. Charakterystyka efektywności oznaczania glinu metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005)

Próbka	Średnie stężenie glinu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	5,85	117	14,2	44,3
	38,6	86	2,4	16,4
Woda słodka	170	—	6,6	46,2
	193	—	5,4	44,0

D.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową (PN-EN ISO 12020, 2002)

W normie (PN-EN ISO 12020, 2002) opisano dwie metody oznaczania glinu w wodzie techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej:

- AAS z atomizacją w płomieniu (stosowana do oznaczania w wodzie glinu o stężeniu masowym od 5 mg/L do 100 mg/L; wyższe stężenia można oznaczać po odpowiednim rozcieńczeniu próbki, a niższe po ostrożnym odparowywaniu próbki zakwaszonej kwasem azotowym, aż do wystąpienia wytrącania osadu);
- AAS z atomizacją elektrotermiczną (stosowana do oznaczania glinu w wodach i ściekach o stężeniach masowych od 10 μg/L do 100 μg/L, przy zastosowaniu objętości próbki 20 μL; zakres roboczy można rozszerzyć do wyższych stężeń przez rozcieńczenie próbki lub użycie próbki o mniejszej objętości).

Metody te nie są powszechnie stosowane w laboratoriach wykonujących badania jakości wód. Do oznaczania naturalnych stężeń glinu w wodzie jest bardziej przydatna metoda AAS z atomizacją elektrotermiczną (możliwe do oznaczenia niższe zakresy stężeń).

D.5 Metoda z eriochromocyjaniną R (Standard methods, 2012; PN-C-04605-02, 1992)

Metoda ta opisana jest w wycofanej normie (PN-C-04605-02, 1992). Służy do badania wód i ścieków w zakresie 40 do 5000 μg Al/L. Jony glinu reagują z eriochromocyjaniną R przy pH 6,1±0,1, tworząc różowo-czerwony związek kompleksowy o maximum absorpcji przy 535 nm. Intensywność zabarwienia oznacza się spektrofotometrycznie.

W oznaczeniu mogą przeszkadzać następujące parametry: barwa ponad 30 mg Pt/L, substancje nierozpuszczone w zakwaszonej próbce, fluor ponad 0,1 mg/L, polifosforany ponad 0,5 mg/L.

Eliminowanie polifosforanów i fluoru $>1{,}75$ mg/L jest pracochłonne. Badania porównawcze na szerszym materiale analitycznym (Kotowski i in., 1994) wskazują, że w całym przedziale stężeń metoda z eriochromocyjaniną daje wyniki niższe od metody AAS, szczególnie dotyczy to dolnego zakresu stosowania metody (poniżej 100 μg Al/L).

Nie jest to metoda referencyjna, zatem przed zastosowaniem należy wykazać jej równoważność.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania glinu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2, D3, D4.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia glinu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES), D2 (ICP-MS) i D3 (ASA z atomizacją bezpłomieniową).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie chromu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Ciężkowski W., Kryza H., Kryza J., 1986: *Zmiany składu wód podziemnych pod wpływem zanieczyszczonych opadów - przebieg procesu w ultrasłodkich wodach krystaliniku Sudetów*. Prace Nauk. Inst. Geol. Polit. Wrocław nr 49 seria Konferencje nr 21, s. 193-198.

Dobrzyński D., 1993: *Stężenia glinu w wodach źródeł niecki śródsudeckiej*. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii. T.VI, s. 47-55. Uniw. Wrocław.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Ernst W.H., Joosse van Damme E.N.G., 1989: *Zanieczyszczenia środowiska substancjami mineralnymi*. Skutki biologiczne. Państw. Wyd. Roln. i Leśne. Warszawa. 320 s.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Knoch W., 1991: *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung*. Chemische und analytische Grundlagen, 387 s. Wyd. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

Kotowski M., Wieteska E., Pawłowski L., Kozak Z., 1994: *Charakterystyka występowania różnych form glinu w wybranych elementach Środowiska w Polsce*. 99s., Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wyd. PIOŚ Warszawa.

Massey R.C., Taylor D. [Ed.], 1989: *Aluminium in Food and the Environment*. Royal Society of Chemistry. Cambridge. 116 pp.

Moll W.L.H., 1987: *Taschenbuch fur Umweltschutz Band IV*, Chemikalien in der Umwelt Ausgewahlte stoffe. 3 Ernst Reinhardt Verlag Munchen Basel.

PIOŚ, 1993: *Glin, nowa trucizna środowiska*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, nr 14, Wyd. PIOŚ Warszawa.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Twardowska I., Szczepańska J., Witczak S., 1988: *Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie*. PAN, Inst. Podstaw Inż. Środ. Prace i Studia 35. Wyd. Ossolineum Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Łódź, 251 s.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Wróbel S., 1993: *Aluminium in some surface water in Poland.* Rocznik Państw. Zakładu Higieny. T.XLIV, Nr 1, s. 65-72.

PN-C-04605-02:1992: *Woda i ścieki – Badania zawartości glinu – Oznaczanie glinu metodą z eriochromocyjaniną R*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym.* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 12020:2002: *Jakość wody – Oznaczanie glinu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

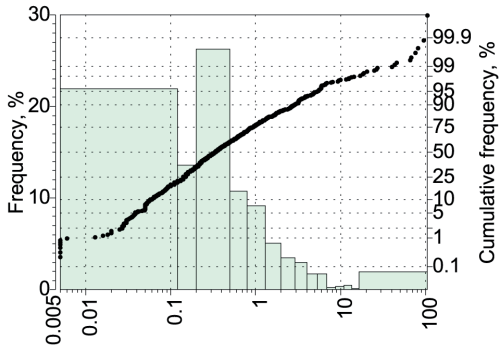
14.32 Jod

Parametr	**Jod (I)**	(CAS: 7553-56-2)
Jednostki	mg I/L	
Typowe formy występowania w wodzie	I^-, IO_3^-	
Pochodzenie	N	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,000 05–0,06 mg I/L	
Anomalie	0,1–n·10 mg I/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	w ciemności, +4°C, 48 h
Metody analityczne	IC	++
	VIS	++
	V	++
	inne	+
PQL	0,005 mg I/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	126,904	
Toksyczność	N (T)	
Parametry migracji	sorpcja	brak danych
	rozpad/biodegradacja	brak danych

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Jod jest pierwiastkiem biofilnym istotnym zwłaszcza dla organizmów zwierzęcych i człowieka Selinus i in. (2005). Stężenia jodu w niskozmineralizowanych wodach podziemnych są z reguły bardzo niskie, od śladów do 60 μg/L (Macioszczyk, 1987). (Dojlido, 1987) podaje 4–13 μg/L dla wód podziemnych oraz 1–20 μg/L dla wód powierzchniowych. Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.32.1) wykazują stężenia jodu od $<$0,01 do 100 μg/L z medianą 0,33 μg/L.

Lotność jodu i niektórych jego soli stwarza tendencję do migracji ze zbiorników wodnych, gdzie jod jest akumulowany, przez atmosferę, do wód opadowych. Stężenie jodu w wodach opadowych wynosi zazwyczaj 0,6–15,3 μg/L (Kabata-Pendias, Szteke, 2012).



Rysunek 14.32.1. Rozkład stężeń jodu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005)

W wodach podziemnych nienatlenionych jod występuje jako anion jodkowy I^-. W wodach natlenionych stabilniejsza jest forma jonu jodanowego IO_3^-. W środowisku mogą też znaleźć się radioaktywne izotopy jodu (I^{131}, I^{129}) które już przy bardzo niskich stężeniach wyrażonych w μg/L posiadają wysoką aktywność promieniotwórczą.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalnie wysokie stężenia jodu rzędu mg I/L a nawet dziesiątków mg I/L występują często w głębinowych wodach słonych i solankach towarzyszących złożom węglowodorów. Zawartość jodu ponad 1 mg/L jest hydrogeochemicznym wskaźnikiem poszukiwawczym węglowodorów (Bojarski, 1966). Wysokie zawartości jodu spotykane są również w słonych wodach leczniczych. Maksymalne stężenie w południowo zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego odnotowano w Zabłociu – 144 mg/L (Pluta, 2005). Wody lecznicze zawierające jod w stężeniu ponad 1 mg/L nazywane są swoistymi wodami jodkowymi.

Zanieczyszczenia wód podziemnych jodem pochodzenia antropogenicznego nie stwarzają zazwyczaj istotnego problemu z wyjątkiem zagrożeń radioaktywnymi izotopami jodu związanymi z awariami obiektów energetyki jądrowej (np. Czarnobyl w 1986 r.). Radioaktywne izotopy jodu (I^{131}, I^{129}) są typowym zanieczyszczeniem w odpadach elektrowni jądrowych. Aktywność substancji uwalnianych do wód i powietrza w trakcie normalnej eksploatacji jest jednak nieistotna. Groźne są ilości uwalniane w trakcie awarii, znane np. dla elektrowni w Czarnobylu.

Najgroźniejszy jest uwalniany w największych ilościach izotop I^{131}. Jednak ze względu na krótki okres połowicznego rozpadu (8,07 dnia) negatywne oddziaływanie utrzymuje się tylko przez kilka miesięcy i w tym czasie izotop nie dociera praktycznie do wód podziemnych.

Przy spalaniu paliw kopalnych, np. w rejonie elektrowni tradycyjnych, uwalnia się jod (niepromieniotwórczy) i procentowo około 60–70% jodu w opadach w okolicach przemysłowych może pochodzić z tego źródła (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

C Toksyczność

Jod jest pierwiastkiem toksycznym dopiero w dużych dawkach, niewspółmiernych do typowych zawartości w wodach. Ostre zatrucia są bardzo rzadkie. Duża waga przypisywana ocenie jodu w wodach pitnych wynika z faktu, że jest to mikroelement niezbędny dla wyższych organizmów i człowieka. Dzienne zapotrzebowanie człowieka wynosi około 150 μg (Knoch, 1991; Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Niedobór jodu może być przyczyną chorób tarczycy (objawy wola i związane z tym osłabienie różnych funkcji metabolicznych (Selinus i in., 2005; WHO, 2011). W strefach nie-

doborowych stężenie jodu w wodach wynosi zazwyczaj około 0,1–3 μg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Nadmiar jodu również jest niekorzystny. Wywołuje nadczynność tarczycy i szereg innych niekorzystnych zmian (Selinus i in., 2005). Zawartość jodu w diecie człowieka reguluje się powszechnie przez stosowanie dodatku jodu do soli kuchennej, bardzo rzadko przez jego regulację w wodzie pitnej (Taiwan – wg (Macioszczyk, 1987)). W Polsce Resort Zdrowia określił zasady jodowania części soli kuchennej na 25 mg jodku potasowego (KI) na kg soli. Sól kieruje się do województw Polski południowej zagrożonych niedoborem jodu. W regulacjach Polskich, WHO, EU i USA nie określa się granic dopuszczalnych zawartości jodu w wodach pitnych.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Jod w wodach podziemnych oznaczany jest w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 4500-I. Może być oznaczany w terenie za pomocą metod spektrofotometrycznych (np. spektrometr DREL 2800 pozwala na oznaczenie jodu w wodzie w zakresie 0,07–7,0 mg/L (Hach, 2012)).

(RMŚ, 2011a) nie podaje dla jodu metody referencyjnych, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego. Najczęściej stosowane do oznaczania jodków w wodzie metody to:

- Chromatografia jonowa (w zakresie stężeń 0,1–50 mg/L),
- Metoda spektrofotometryczna przy małych zawartościach ($< 200\ \mu$g/L),
- Metoda miareczkowa przy stężeniach ponad 1000 μg/L.

Dodatkowo, przy stężeniach ponad 200 μg/L można stosować: metodę polarograficzna lub metodę ISE z użyciem jodkowej elektrody jonoselektywnej, jednak nie są one przydatne do oznaczania naturalnych stężeń jodu w wodach.

D.1 Metoda Chromatografii Jonowej (IC) (PN-EN ISO 10304-3, 2001)

Do oznaczania jodków w wodzie można zastosować metodę chromatografii jonowej opisaną w normie (PN-EN ISO 10304-3, 2001). Wg normy metoda ta pozwala na oznaczanie jodków w zakresie stężeń od 0,1 mg/L do 50 mg/L. Zakres roboczy ograniczony jest zdolnością wymienną kolumn.

Dla próbki wody do picia z dodatkiem jodków, przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu jodków 0,248 mg/L, 19 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 4,89% a odtwarzalność 7,51% (PN-EN ISO 10304-3, 2001).

Przykładowe akredytowane laboratoria badawcze wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń jodków metodą chromatografii jonowej:

- 0,1–250 mg/L (AB 145),
- 0,1–50,0 mg/L (AB 283).

D.2 Metoda spektrofotometryczno-katalityczna z kwasem cerowym (PN-C-04599-01, 1975; Fishman, Friedman (red.), 1989)

Metoda ta stosowana jest do oznaczenia jodków przy ich zawartości od 1 do 100 μg/L. Jodki katalizują reakcję redukcji jonów cerowych Ce^{4+} przez kwas arsenawy. Zmniejszenie się stężenia jonów ceru i zabarwienia roztworu oznaczane spektrofotometrycznie przy długości fali 450 nm (Fishman, Friedman (red.), 1989) jest proporcjonalne do zawartości jodków w próbce wody. W metodzie wg (PN-C-04599-01, 1975) pozostałe jony cerowe reagują z wprowadzonymi jonami żelazawymi, utleniając je do jonów żelazowych, które następnie oznacza się kolorymetrycznie metodą rodankową na spektrofotometrze przy długości fali 520 nm.

W oznaczeniu przeszkadzają następujące parametry: mętność ponad 10 mg/L, barwa ponad 10 mg Pt/L, utlenialność ponad 5 mg O_2/L, substancje o podobnych własnościach katalitycznych do jodu (osm, ren, w mniejszym stopniu bromki i chlorki),

substancje tworzące z jodem nierozpuszczalne lub słaborozpuszczalne związki (rtęć, srebro, ołów), cyjanki i rodanki.

Interferencje usuwa się przez przesączenie (mętność), mineralizację substancji organicznych w środowisku alkalicznym (barwa, utlenialność), dodatek nadmiaru NaCl (chlorki).

Wg normy (PN-C-04599-01, 1975) precyzja metody wynosi około ±20%.

D.3 Metoda miareczkowego oznaczenia jodków (i bromków) po utlenieniu podchlorynem (Fresenius i in. (red.), 1988)

Metoda ta pozwala na oznaczenie stężeń jodu od 5 do 5000 μg/L. Możliwe jest zwiększenie zakresu poprzez rozcieńczenie lub zatężenie próbki przez odparowanie w środowisku alkalicznym. Jodki są utleniane do jodanów. Nadmiar podchlorynu jest rozkładany kwasem mrówkowym. Dodanie następnie jodków w środowisku kwaśnym powoduje, że są one utleniane do wolnego jodu przez wyzwolone wcześniej jodany. Wolny jod odmiareczkowuje się tiosiarczanem sodowym.

W metodzie te interferencje mogą być wywołane przez substancje organiczne, żelazo i mangan. Ich wpływ może być wyeliminowany przez obróbkę tlenkiem wapniowym (Fishman, Friedman (red.), 1989).

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania jakości wód deklaruje następujący zakres oznaczeń jodków metodą miareczkową: 0,2–250 mg/L (AB 145).

Metoda ta nie pozwala oznaczać naturalnych stężeń jodu w próbkach wód podziemnych.

D.4 Metoda potencjometryczna z użyciem elektrody jonoselektywnej (ISE) (Globan (red.), 1987)

Metoda ta pozwala określać jodki przez pomiar potencjału elektrody jodkowej względem elektrody odniesienia (chlorosrebrowa). Liniowa zależność potencjału od stężenia jonów jodkowych utrzymuje się od 1 mol/L do 1×10^{-6} mol/L (ok. 127 μg I/L), a czas ustalania się potencjału wynosi 5–15 minut. Po naświetlaniu próbki silnym światłem ultrafioletowym w celu mineralizacji ewentualnych substancji jodoorganicznych i fotochemicznej redukcji jodanów do jodków można oznaczyć całkowitą zawartość jodu w wodzie.

Interferencje mogą wywoływać: jony siarczkowe, cyjanki w ilości 0,5 stężenia jodków, bromki przewyższające zawartość jodu 5000 razy, chlorki w ilości 1000 000 razy wyższej od jodków.

Precyzja metody wg (Globan (red.), 1987) wynosi około ±10%.

D.5 Radioizotopowa fluorescencja rentgenowska (Hołyńska i in., 1991a,b)

metoda ta pozwala na oznaczenie śladowych ilości jodu – od 1 μg/L. Precyzja oznaczania jodu dla próbek o zawartości 2 μg/L wynosi wg autorów 7%. Wysoka precyzja jest istotną zaletą metody, ale wymagane jest w tym celu specjalistyczne laboratorium.

D.6 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Jodki można również oznaczać w wodach metodą ICP-MS, w oparciu o procedurę badawczą napisaną na podstawie normy (PN-EN ISO 17294-2, 2006). Szerszy opis metody można znaleźć w rozdziale 14.20.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje następujący zakres oznaczeń jodków: 0,01–100 mg/L (AB 1050). Zakres ten częściowo obejmuje naturalne stężenia jodków w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Dokładne określenie bardzo małych stężeń jodu, z którymi mamy zazwyczaj do czynienia w słodkich wodach podziemnych jest możliwe przy zachowaniu szczególnej czystości. W tym celu niezbędne jest wydzielenie specjalnych pomieszczeń i aparatury przeznaczonej tylko do tego celu. Należy zachować właściwą czystość szkła, wody destylowanej itp. Trzeba też brać pod uwagę interferencje i precyzję metod opisanych wyżej.

Dodatkowo, przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia jodków w zakresie ich naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

E.2 Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod chromatografii jonowej (D1), spektrofotometrycznej (D2) lub miareczkowej (D3). Metodę miareczkową należy jednak stosować dla próbek o zawartości jodu powyżej 1000 μg/L, co jest spotykane w szczególnych przypadkach (głębinowe wody słone i solanki) oraz w pobliżu zakładów przemysłowych stosujących jod.

F Literatura

Bojarski, 1966: *Jod i brom jako wskaźniki hydrochemiczne występowania węglowodorów w mezozoiku i paleozoiku północnej Polski*. Kwart. Geolog. T. 10.

Dojlido J.R., 1987: *Chemia wody*. 352 s., Wyd. Arkady, Warszawa.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide o Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Globan B. (red.), 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod. Tom 1. Osnownye metody s. 1-529. Tom 2. Osnovnye metody. s. 593-1244. Tom 3. Metody opredelenija pesticidow*. 189 s. Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomoszczci. Moskwa.

Hołyńska B., Ostachowicz B., Szybiński Z., 1991a: *Badania śladowych ilości jodu w wodzie pitnej i niektórych artykułach spożywczych*. [W:] Geochem. hydrochem. i biochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego na obszarach objętych antropopresją. Analiza stanu, prognozy, zapobieganie. Mat. 1 Konfer. Nauk. Kraków, 2 grudzień 1991. s. 29.

Hołyńska B., Ostachowicz B., Węgrzynek D., 1991b: *Simple method of determination of iodide at mg/l level in potable water with preliminary preconcentration by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis. vol. 5, s. 31-33.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata_Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Knoch W., 1991: *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. Chemische und analytische Grundlagen,* 387 s. Wyd. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Pluta I., 2005: *Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania*. Prace naukowe GIG, nr 865, Katowice.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., [Edit] 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 10304-3:2001: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą cieczowej chromatografii jonowej – Część 3: Oznaczanie chromianów, jodków, siarczynów, tiocyjanków i tiosiarczanów*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-C-04599-00:1975: *Woda i ścieki – Badania zawartości jodków – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04599-01:1975: *Woda i ścieki – Badania zawartości jodków – Oznaczanie jodków metodą katalityczno-kolorymetryczną*. PKN Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

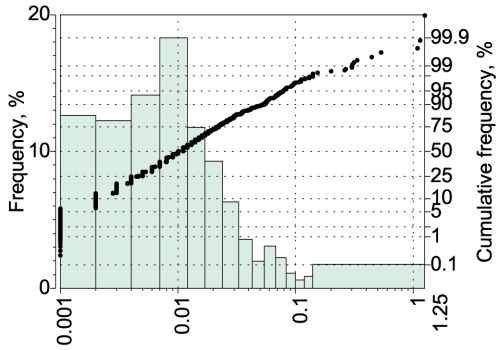
14.33 Kadm

Parametr	**Kadm (Cd)**	(CAS: 7440-43-9)
Jednostki	μg Cd/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Cd^{2+}, $CdCO_3^0$, $Cd(OH)^+$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,01–0,5 μg Cd/L	
Anomalie	5–20 μg Cd/L	
Wartość progowa (TV), PL	μg Cd/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,08 μg Cd/L (EQS – stężenie średnioroczne) 0,45 μg Cd/L (EQS – stężenie maksymalne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	1 μg Cd/L
	II	3 μg Cd/L
	III	5 μg Cd/L
	IV	10 μg Cd/L
	V	> 10 μg Cd/L
MPL	EU	5 μg Cd/L
	PL	5 μg Cd/L
	WHO	3 μg Cd/L
	USA	5 μg Cd/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
	ASA	++
	COL	+
	inne	+
PQL	1 μg Cd/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	112,411	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M do DB, R = 1–n·100
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

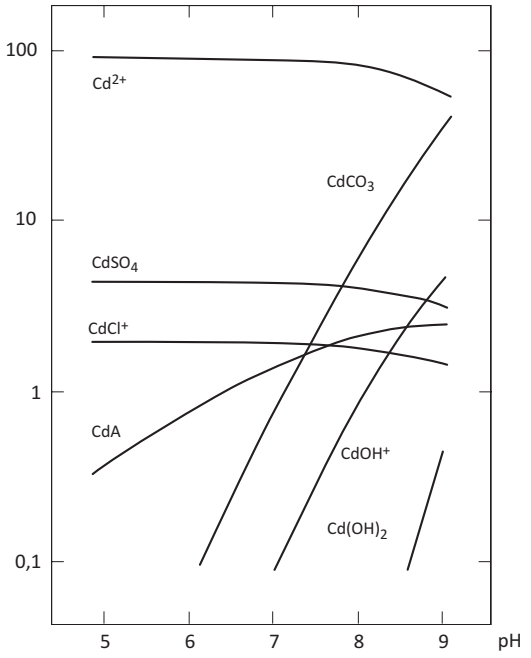
Mimo dobrej rozpuszczalności soli kadmu, pierwiastek ten występuje w niewielkich ilościach w czystych wodach podziemnych. Jego stężenia mieszczą się najczęściej w granicach 0,1–0,5 μg/L. Dla przykładu wody czwartorzędowe pradoliny Odry zawierają do 0,15 μg Cd/L (Roszak, 1991). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.33.1) wykazują stężenia kadmu od $<0{,}002$ do 1,25 μg/L z medianą 0,01 μg/L.

Kadm występuje tylko na drugim stopniu utlenienia. Rozpuszczone formy występowania kadmu w wodzie to głownie specjacje Cd^{2+}, $CdCO_3^0$, $CdSO_4^0$ (rys. 14.33.2). Kadm jest generalnie dobrym migrantem wodnym, zwłaszcza w środowisku kwaśnym o pH < 5,5. W środowisku obojętnym jest mniej mobilny (Fic, 1987). Mobilizacja kad-



Rysunek 14.33.1. Rozkład stężeń kadmu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na generalnie lognormalny charakter rozkładu.

mu ujawnia się również w środowisku alkalicznym na skutek zdolności do tworzenia łatwo migrujących form kompleksowych, zwłaszcza chelatów organicznych.



Rysunek 14.33.2. Procentowy udział typowych specjacji kadmu w wodach podziemnych wg (Allard, 1995), za (van Helvoort i in., 2006)

Kadm łatwo sorbuje się na minerałach ilastych, co powoduje nieraz bardzo duże opóźnienia migracji w wodach podziemnych (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991b), dochodzące do kilkuset razy nawet w gruntach piaszczystych o stosunkowo małym udziale frakcji ilasto-pylastej (por. rys. 3.18). Szczególnie minerały grupy illitu wiążą intensywnie ten pierwiastek. Słabiej wiążą go natomiast silne sorbenty innych metali ciężkich, takie jak tlenki żelaza i manganu.

Kadm w próbkach wody może czasem pochodzić z ługowania tworzyw sztucznych użytych w obudowie otworu monitoringowego (por. rozdz. 7) lub pojemników na wodę. Tworzywem najczęściej stosowanym w obudowach (rury osłonowe i filtrowe) jest PCV. W wielu krajach do produkcji tworzyw sztucznych używano ołowiu i kadmu jako stabilizatorów i mogą one być z tego tworzywa ługowane (Barcelona i in.,

1983). Z tego powodu należy używać PCV z atestem do stosowania w środowisku wód pitnych.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Naturalnie podwyższone zawartości kadmu w wodach podziemnych związane są zwykle z aureolami hydrogeochemicznymi wokół złóż rud, głównie typu cynkowego. Drugim ważnym źródłem tego metalu są zanieczyszczenia typu antropogenicznego, szczególnie emisje przemysłowe do atmosfery. Również spalanie paliw kopalnych w elektrowniach jest źródłem emisji kadmu. Także nawozy fosforowe stosowane w rolnictwie są źródłem kadmu (Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

Roczny całkowity opad kadmu na powierzchnię ziemi wynosi w Polsce 2–20 g/ha/rok (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Przy tym ilość rozpuszczalnego kadmu np. w pyłach aglomeracji krakowskiej wynosiła około 11 g/ha/rok (Manecki (red.), 1984). Bilans kadmu w glebach słabo zanieczyszczonych Polski za okres 1984–85 (Kabata-Pendias, Pendias, 1999) wykazał, że wynoszenie Cd z wodą przesiąkającą kształtowało się na poziomie około 3 g/ha/rok. W Polsce przez hektar przesiąka średnio około 1000 m^3/rok. Odpowiada to średniej infiltracji do wód podziemnych w Polsce około 17% wód z opadów atmosferycznych (por. rozdz. 2). Stężenie kadmu w wodach podziemnych powinno zatem wynosić od 2–20 μg/L, w obszarach niezanieczyszczonych około 3 μg/L. Mniejsze rzeczywiste stężenia tła wód podziemnych wynikają przypuszczalnie z faktu sorpcji i unieruchomienia kadmu w wierzchnich warstwach strefy aeracji i/lub akumulacji przez rośliny.

Kadm występuje w ściekach przemysłu metalurgicznego, farbiarskiego i tworzyw sztucznych, stąd wysokie stężenia kadmu w wodach powierzchniowych będących odbiornikami tych ścieków. Np. wody Wisły w Krakowie wg (PIOŚ, 1992) zawierały około 13,1 μg/L. Aktualnie ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego nie mogą zawierać więcej niż 0,07 do 0,4 μg Cd/L (stężenie średniodobowe) zależnie od rodzaju ścieków (RMŚ, 2009). Obecność kadmu w zanieczyszczonych wodach powierzchniowych stwarza możliwość przenikania zanieczyszczeń do pozostających z nimi w kontakcie hydraulicznym wód podziemnych w warunkach infiltracji brzegowej (Motyka i in., 1995). W zanieczyszczonych wodach podziemnych koncentracje kadmu zazwyczaj nie przekraczają 20 μg/L.Bardzo wysokie stężenia kadmu, nawet rzędu tysięcy μg/L, mogą się zdarzyć w kwaśnych wodach kopalnianych oraz odciekach z niektórych składowisk przemysłowych. Zawartości kadmu w otoczeniu składowisk odpadów komunalnych są zróżnicowane, ale raczej niskie. (Christensen i in., 2001) podaje przedział 0,1–400 μg/L ze średnią 50 μg/L.

C Toksyczność

Kadm należy do pierwiastków bardzo toksycznych, kumulujących się w organizmach żywych. Kumulacja ta, powodująca długotrwałe oddziaływanie kadmu na organizm może doprowadzić do: uszkodzenia nerek, wątroby, niedokrwistości, choroby nadciśnieniowej, zmian w układzie krążenia, czy też odwapnienia kości. W związku z dużą aktywnością biochemiczną kadm wykazuje właściwości włączania się do cyklów metabolicznych innych pierwiastków, zwłaszcza innych metali ciężkich, i już w małych stężeniach może powodować zaburzenia równowagi kationowej w organizmach (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Znane są przypadki zatrucia ludzi kadmem na większą skalę (choroba *itai-itai* w rejonie Toyama w Japonii). Doszło do niego na skutek zanieczyszczenia wód powierzchniowych ściekami odprowadzanymi z kopalni rud kadmu (Selinus i in., 2005). Wody powierzchniowe były tam używane do picia i nawodnień rolniczych.

Kadm uznano za pierwiastek zwiększający ryzyko powstawania nowotworów (WHO, 2011).

Dopuszczalne zawartości kadmu wodach pitnych wynoszą:

- POLSKA: 5 μg/L,
- EU: 5 μg/L,
- WHO: 3 μg/L,
- USA: 5 μg/L.

Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że część ludzi pijących wodę zawierającą kadm w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może być narażona na uszkodzenie nerek.

Związki kadmu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego kadm znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia kadm wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 9 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) ustanawia dla kadmu środowiskowe normy jakości (EQS). Przewiduje się pięć różnych wartości EQS zależnie od twardości wody. Najostrzejsza norma jakości to 0,08 μg/L (stężenie średnioroczne) i 0,45 μg/L (stężenie maksymalne).

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej" (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 1 μg/L kadmu uważa się za czyste (klasa A). Stężenie kadmu ponad 2,5 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 10 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Kadm w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Cd. Może być też oznaczany w terenie za pomocą testów kuwetowych w zakresie stężeń 0,02–0,8 mg Cd/L (Hach, 2012).

(Standard methods, 2012) wśród metod przeznaczonych do oznaczania kadmu w wodach wymienia atomową spektrometrię absorpcyjną, spektrometrię mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, atomową spektrometrię emisyjną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie oraz metodę woltamperometryczną lub kolorymetryczną ditizonową (opisane poniżej).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) to ICP-OES, ICP-MS i ASA (bezpłomieniowa).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie kadmu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności kadmu tą metodą wynosi 0,5 μg/L (przy długości fali 228,802 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 1,5\,\mu g/L$.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu kadmu 13,5 μg/L, 23 laboratoria badawcze uzyskały tą metodą powtarzalność 1,8% a odtwarzalność 5,5% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń kadmu tą metodą są następujące:

- 0,0002–5000 mg/L (AB 145);

- 0,0001–2 mg/L (AB 176);
- 0,001–15 mg/L (AB 283);
- 0,0005–1 mg/L (AB 918);
- 0,01–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują częściowo naturalne stężenia kadmu w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

W normie (PN-EN ISO 15586, 2005) opisany jest sposób oznaczania równoległego kadmu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków. Granica wykrywalności kadmu tą metodą wynosi 0,1 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 0,4 do 4 μg/L.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje oznaczanie kadmu w zakresie 0,1–100 μg/L (AB 176). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia kadmu w wodach podziemnych.

W tabeli 14.33.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku kadmu w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.33.1. Charakterystyka efektywności oznaczania kadmu metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005)

Próbka	Średnie stężenie kadmu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	0,303	101	3,5	17,0
	2,81	104	1,9	10,7
Woda słodka	0,572	—	2,9	14,9
	3,07	—	2,1	10,4

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie kadmu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla kadmu wynosi 0,3 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 1,5\ \mu$g/L.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń kadmu:

- 0,05–1000 μg/L (AB 283);
- 0,3–10 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia kadmu w wodach podziemnych.

D.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową (PN-ISO 8288, 2002)

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową opisana w normie (PN-ISO 8288, 2002) nie jest metodą referencyjną. Pozwala na oznacze-

nie kadmu i kilku innych metali w wodzie. Norma ta zastąpiła normy PN-C-04570-01:1992, PN-C-04570-04:1992. Norma podaje trzy metody oznaczania kadmu w wodzie techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu:

- metoda bezpośredniego oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (A);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (APDC) i ekstrakcji (MIBK) (B);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (HMA-HMDC) i ekstrakcji (DIPK-ksylen) (C).

Metoda (A) pozwala na oznaczenie kadmu w wodzie w zakresie stężeń od 0,02 do 2 mg/L, przy czym zakres ten będzie się różnił w zależności od rodzaju aparatu. Stosuje się ją dla próbek o dużym stężeniu kadmu i w przypadku, gdy nie występują czynniki przeszkadzające. Nie jest zatem przydatna do oznaczania naturalnych stężeń kadmu w wodach. Nie należy jej również stosować w przypadku próbek złożonych, próbek o nieznanym pochodzeniu lub o wysokim stężeniu rozpuszczonych soli (solanki lub wody zasolone).

Metody B i C stosuje się wtedy, gdy stężenia oznaczanych pierwiastków w próbce (lub rozcieńczonej próbce) są większe niż 0,5 μg/L, zatem mogą być stosowane do oznaczania naturalnych stężeń kadmu w wodach. Nie należy ich stosować do próbek (lub próbek rozcieńczonych), w których wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) jest większa niż 500 mg/L.

Metodą B można oznaczać kadm w zakresie 0,5–50 μg/L, zaś metodą C: 0,2–50 μg/L.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania cynku. Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujący zakres oznaczeń kadmu tą metodą: 0,06–1000 mg/L (AB 176).

Zakres ten nie obejmuje naturalnych stężeń kadmu w wodach podziemnych.

Dodatkowo w normie (PN-EN ISO 5961, 2001) podane są dwie metody oznaczania kadmu: z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) w płomieniu powietrze-acetylen (zasysanie zakwaszonej próbki do płomienia i pomiar stężenia kadmu przy długości fali 228,8 nm) oraz AAS z elektrotermiczną atomizacją (wprowadzenie zakwaszonej próbki do elektrycznie ogrzewanej grafitowej kuwety spektrometru absorpcji atomowej z elektrotermiczną atomizacją i pomiar przy długości fali 228,8 nm).

Ww. metody znormalizowane nie są metodami referencyjnymi, zatem przed ich zastosowaniem do oznaczania kadmu należy udowodnić ich równoważność z metodami referencyjnymi.

D.5 Metoda woltamperometryczna (PN-C-04560-04, 1991; Osmęda-Ernst i in., 1995b)

Metoda woltamperometryczna opisana w normie (PN-C-04560-04, 1991) pozwala przy użyciu współczesnych przyrządów na oznaczenie niskich stężeń kadmu (od 0,01 μg/L). Tego typu metody umożliwiają rozróżnienie specjacji w jakich występuje kadm. Należy jednak pamiętać, że w celu oznaczenia całkowitej ilości kadmu należy rozłożyć organiczne kompleksy, mineralizując próbkę wody (Osmęda-Ernst i in., 1995b). Mankamentem metody woltamperometrycznej jest znacznie większa pracochłonność w stosunku do metod spektrometrycznych. Jest rzadko stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód. Nie jest metodą referencyjną, przed zastosowaniem należy udowodnić równoważność z metodami referencyjnymi.

D.6 Metoda ditizonowa (PN-C-04560-01, 1991)

Metoda ditizonowa opisana w normie (PN-C-04560-01, 1991) pozwala oznaczać kadm w zakresie stężeń 25–5000 μg/L, a przy zastosowaniu wstępnego zagęszczenia na żywicy chelatującej Dowex A-1 w zakresie stężeń 2–25 μg/L. Oznaczenie polega na reakcji jonów kadmu z ditizonem, z którym tworzy barwny ditizonian kadmu. Intensywność powstałego czerwonego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości kadmu i określa się ją spektrofotometrycznie lub wizualnie. Metoda nie jest metodą referencyjną, zatem przed jej zastosowaniem należy udowodnić równoważność z metodami referencyjnymi.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania kadmu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2 i D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia kadmu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES), D2 (ASA z atomizacją bezpłomieniową) i D3 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie kadmu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Allard B., 1995: *Groundwater*. [In:] Salbu B, Steinnes E (eds) Trace elements in natural waters. CRC, Boca Raton, pp 151–176.

Barcelona M.J., Gibb J.P., Miller R.A., 1983: *A Guide to Selection of Materials for Monitoring Well Construction and Groundwater Sampling*. Illinois State Water Survey Contract Report 327, 78 pp.

Christensen T. H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen A.J., Heron G., 2001: *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*. Applied Geochem. 16: 659-718.

Fic M., 1987: *Adsorptions und desorption verhalten von cadmium, chromium und zink an ausgewählten böden und sanden*. Ph.D. Thesis, Christian Albrechts Univ., Kiel. 99 s.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270s.

Manecki A. [Red.], 1984: *Transport and input of air pollutants in the Niepołomice Forest area*. [W:] Forest ecosystems in industrial regions. s. 36-68. Springer Verlag. Berlin.

Motyka J., Postawa A., Witczak S., 1995: *Bank filtration of contaminated Vistula river water to the karst-fissure jurassic limestones (Cracow region)*. Archiv. Envir. Protection.

Osmęda-Ernst E., Bobrowski A., Knap W., 1995b: *Zastosowanie instrumentalnych metod analitycznych do badania jakości wód podziemnych.* [W:] Szczepański A. [Red.] „Współczesne problemy hydrogeologii" T. VII. cz. 2, s. 369-374. AGH Kraków.

Osmęda-Ernst E., Witczak S., 1991b: *Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publ. CPBP 04.10 z. 56 s. 201-215 SGGW - AR Warszawa.

PIOŚ, 1992: *Stan czystości rzek jezior i Bałtyku*. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa. 113 s.

Roszak W., 1991: *Kształtowanie się składu chemicznego płytkich wód podziemnych w pradolinie Odry w rejonie Wrocławia*. Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego. Wrocław. 174 s.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 – Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., [Edit], 2005: Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

van Helvoort PJ., Edmunds M., Griffioen J., 2006: *Behaviour and occurrence of inorganic substances in European groundwater*. [in] Griffionen J. i in., State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. BRIDGE, Deliverable 7 Chpt 5. Pp5-1-5-72. available electronically on the Web (2013) www.wfd-bridge.net.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5961:2001: *Jakość wody – Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-C-04560-01:1991: *Oznaczanie kadmu metodą ditizonową*. PKN, Warszawa (wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04560-04:1991: *Oznaczanie kadmu metodą woltamperometryczną*. PKN, Warszawa (wycofana bez zastąpienia).

14.34 Kobalt

Parametr	**Kobalt (Co)**	(CAS 7440-48-4)
Jednostki	μg Co/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Co^{2+}, $CoCO_3^0$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–1 μg Co/L	
Anomalie	50–1500 μg Co/L	
Wartość progowa (TV), PL	200 μg Co/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	50 μg Co/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	20 μg Co/L
	II	50 μg Co/L
	III	200 μg Co/L
	IV	1000 μg Co/L
	V	>1000 μg Co/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	+
	ICP-MS	++
	AAS	+
PQL	5 μg Co/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	58,933	
Toksyczność		
Parametry migracji	sorpcja	D do BD (R≈ $n \cdot 10$–$n \cdot 100$)
	rozpad/biodegradacja	trwały

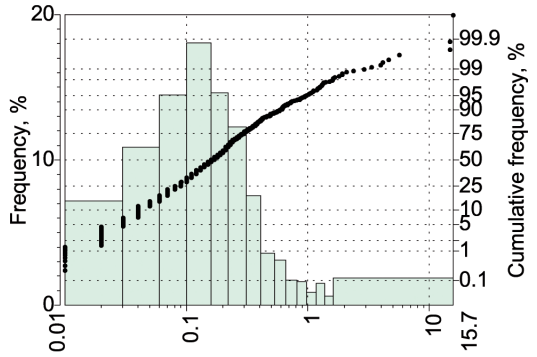
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

W wodach kobalt występuje na dwóch stopniach utlenienia (+2 i +3). Forma dwudodatnia jest dominującą w środowisku wodnym głównie dzięki bardzo niskiej rozpuszczalności specjacji kobaltu trójdodatniego (Collins, Kinsela, 2012). Kobalt jest stosunkowo łatwo mobilny w aerobowych środowiskach kwaśnych, ale nie podlega intensywnej migracji wodnej, ponieważ jest wiązany przez wodorotlenki żelaza i manganu oraz minerały ilaste (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Intensywność sorpcji badana przez (Payne i in., 2009) wskazuje na istotną rolę pH. Przy pH zbliżonym do przeciętnego w wodach podziemnych opóźnienia wynikające ze stałych podziału podanych przez autorów klasyfikują opóźnienia do dużych i bardzo dużych wg klasyfikacji w tabeli 12.2 (D do BD, R≈ $n \cdot 10$–$n \cdot 100$). Migrację kobaltu ogranicza również słaba rozpuszczalność węglanów, a w wodach powierzchniowych intensywna bioakumulacja, będąca według większości badaczy przyczyną stosunkowo niskich koncentracji kobaltu w wodach oceanicznych. W typowych warunkach utleniająco-redukcyjnych spoty-

kanych w wodach naturalnych, kobalt migruje głównie jako jon Co^{2+}, a w wodach alkalicznych również jako para jonowa $CoCO_3^0$. W wodach podziemnych występuje też często w formach skompleksowanych z substancją organiczną (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Specjacja $CoCO_3^0$ staje się istotna w wodach zasadowych (pH > 8,5), a dominuje w wodach bardzo zasadowych (pH > 9,5) (Pujing Pan, Susak, 1991).

Średnie stężenie kobaltu w wodach mórz i oceanów wynosi 0,002 μg/L, a w wodach Bałtyku 0,001 do 0,07 μg/L. Średnia naturalna zawartość w rzekach odpowiada około 0,15 μg/L (Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

Zawartość kobaltu w wodach podziemnych strefy aktywnej wymiany jest nieznaczna, zazwyczaj na poziomie od 0,28 do 0,75 μg/L (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). W wodach podziemnych USA zawartość kobaltu waha się w granicach 0,01 do 113 μg/L z medianą 0,13 μg/L Lee, Helsel (2005). Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ stężenia kobaltu w wodach podziemnych Polski stwierdzane są w przedziale od poniżej 2 do 3 μg/L (Blat, 2006). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany wykazują stężenia kobaltu w zakresie powyżej dwóch rzędów wielkości od 0,01 do 15,7 μg/L z medianą 0,16 μg/L (rys. 14.34.1).



Rysunek 14.34.1. Rozkład stężeń kobaltu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005)

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Kobalt tworzy aureole hydrochemiczne wokół złóż, co umożliwia wykorzystywanie go jako hydrochemicznego wskaźnika występowania złóż polimetalicznych. Podwyższone zawartości kobaltu obserwowane są w ściekach komunalnych i przemysłowych. Stwierdza się też zanieczyszczenia tym pierwiastkiem wód podziemnych Kabata-Pendias, Pendias (1999); Macioszczyk, Dobrzyński (2002). Kobalt w ściekach komunalnych może pochodzić ze ścieków przemysłowych z zakładów ceramiki ozdobnej, emalii, hut stali szlachetnych, z przemysłu atomowego, a przede wszystkim z wytwórni farb nieorganicznych (pigmentów) (Hermanowicz i in., 1999). W Ameryce północnej dużo prac poświęcono zanieczyszczeniom wód podziemnych przez izotop kobaltu ^{60}Co w wyniku niewłaściwej gospodarki odpadami nuklearnymi i wyciekom ze składowisk takich odpadów (Robertson i in., 1995).

C Toksyczność

Kobalt jest pierwiastkiem nieodzownym do właściwego rozwoju organizmów żywych, a w tym i człowieka. Nieodzowny jest m.in. do przebiegu procesów krwiotwórczych oraz wielu przemian enzymatycznych. Niedobory kobaltu w diecie wywoływać mogą wielorakie, rozlegle niedomagania (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Niedobór kobaltu w paszy zwierząt hodowlanych (< 0,1 mg/kg) powoduje utratę wagi, przyspiesze-

nia tętna, oddechu itp. Kobalt jest składnikiem kobalaminy (witaminy B12). Niedobór witaminy B_{12} powoduje niedokrwistość oraz zaburzenia wzrostu i rozwoju człowieka. Nie ustalono dziennej dawki niezbędnej dla człowieka, ale sugerowane jest minimalne pobranie 1 μg/dzień (Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

Nadmiar kobaltu jest również niewskazany, chociaż związki kobaltu są w zasadzie słabo toksyczne. Kobalt pobierany drogą pokarmową jest mało szkodliwy, ale jednorazowe spożycie 25–30 mg Co działa toksycznie, a dłuższe stosowanie diety o podwyższonej ilości tego metalu jest niekorzystne. Nadmiar kobaltu powoduje czerwienicę (policytemię), uszkadza nerki i wątrobę oraz osłonę włókien nerwowych. Chroniczne zatrucia doprowadzają do zmian w mięśniu sercowym (kardiomiopatie) oraz do przerostu gruczołu tarczowego, działając ograniczająco na przyswajalność jodu. Kobalt przenika bardzo łatwo przez łożysko i może powodować zmiany w zarodku. Nadmiar tego metalu wywołuje zaburzenia mitozy oraz syntezy DNA i może być przyczyną zmian nowotworowych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Polskie przepisy sanitarne, podobnie jak w większości innych krajów nie normują stężenia kobaltu w wodach używanych do picia (wyjątkiem jest Rosja gdzie ustalono MPL $< 100\,\mu$g Co/L).

Związki kobaltu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych. Dlatego kobalt znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia kobalt wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla kobaltu. Zgodnie z załącznikiem 6 w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość kobaltu nie może przekroczyć 50 μg Co/L.

Według popularnej w Europie tzw. „nowej listy holenderskiej" (Nowa Lista Holenderska, 2012), wody podziemne o zawartości poniżej 20 μg/L kobaltu uważa się za czyste. Stężenie kobaltu ponad 100 μg/dm^3 powinno być traktowane jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Kobalt w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Co. Może być też oznaczany w terenie spektrofotometrycznie z wykorzystaniem saszetek z proszkiem w zakresie stężeń 0,01–2 mg Co/L (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania kobaltu w wodzie (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) metoda ta pozwala na równoczesne oznaczanie kobaltu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności kobaltu tą metodą wynosi 1 μg/L (przy długości fali 228,616 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 60\,\mu$g/L.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu kobaltu 19,4 μg/L, 22 laboratoria badawcze uzyskały tą metodą powtarzalność 2,5% a odtwarzalność 4,5% (PN-EN ISO 11885:2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń kobaltu tą metodą są następujące:

- 0,001–5000 mg/L (AB 145);
- 0,001–10,0 mg/L (AB 176);
- 0,002–15 mg/L (AB 283);
- 0,01–1 mg/L (AB 918);
- 0,01–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują częściowo naturalne stężenia kobaltu w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) opisuje sposób oznaczania równoległego kobaltu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności kobaltu tą metodą wynosi 1 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 6 do 60 μg/L.

Laboratoria akredytowane wykonujące badania wód rzadko stosują tę metodą do oznaczania kobaltu.

W tabeli 14.34.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku kobaltu w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.34.1. Charakterystyka efektywności oznaczania kobaltu metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005)

Próbka	Średnie stężenie kobaltu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	5,71	104	3,1	8,5
	50,8	102	1,0	7,9
Woda słodka	4,23	—	9,0	14,8
	40,5	—	2,6	10,6

D.3 Płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa (FAAS) (PN-ISO 8288, 2002)

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową opisana w normie (PN-ISO 8288, 2002) pozwala na oznaczenie kobaltu i kilku innych metali w wodzie. Norma podaje trzy metody oznaczania kobaltu w wodzie techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu:

- metoda bezpośredniego oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (A);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (APDC) i ekstrakcji (MIBK) (B);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (HMA-HMDC) i ekstrakcji (DlPK-ksylen) (C).

Metoda (A) pozwala na oznaczenie kobaltu w wodzie w zakresie stężeń od 0,1 do 10 mg/L, przy czym zakres ten będzie się różnił w zależności od rodzaju aparatu. Stosuje się ją dla próbek o dużym stężeniu kadmu i w przypadku, gdy nie występują czynniki przeszkadzające. Nie jest zatem przydatna do oznaczania naturalnych stężeń

kadmu w wodach. Nie należy jej również stosować w przypadku próbek złożonych, próbek o nieznanym pochodzeniu lub o wysokim stężeniu rozpuszczonych soli (solanki lub wody zasolone).

Metody B i C stosuje się wtedy, gdy stężenia oznaczanych pierwiastków w próbce (lub rozcieńczonej próbce) są większe niż 0,5 μg/L, zatem mogą być stosowane do oznaczania naturalnych stężeń kobaltu w wodach. Nie należy ich stosować do próbek (lub próbek rozcieńczonych), w których wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) jest większa niż 500 mg/L.

Metodą B można oznaczać kobalt w zakresie 1–200 μg/L, zaś metodą C: 0,5–100 μg/L.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania kobaltu. Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujący zakres oznaczeń kobaltu tą metodą: 0,02–1000 mg/L (AB 176).

Zakres ten nie obejmuje naturalnych stężeń kobaltu w wodach podziemnych.

D.4 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie kobaltu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla kobaltu wynosi 0,2 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 60\ \mu g/L$.

Precyzja oznaczeń kobaltu w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 6%, w warunkach odtwarzalności – 11,6% (dane dla badań prowadzonych w 38 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu kobaltu na poziomie 2,33 μg/L – (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu kobaltu 41,5 μg/L, 40 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS odzysk na poziomie 98,8%, powtarzalność 3,7% a odtwarzalność 7,3% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń kobaltu:

- 0,05–1000 μg/L (AB 283);
- 0,2–10 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia kobaltu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania kobaltu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D4.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia kobaltu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) i D4 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie kobaltu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. WGGIOS AGH Kraków.

Collins R.N., Kinsela A.S., 2010: *The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments*. Chemosphere, 79, pp. 763-771.

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizycznochemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Lee L., Helsel D., 2005: *Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States*. Applied Geochemistry, 20, 1560-1570.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

Nowa Lista Holenderska, 2012: *The New Dutchlist*. http://www.contaminatedland.co.uk/std-guid/dutch-l.htm (Access 1.12.2012)

Payne T.E., ItakuraT., Comarmond M.J., Harrison J.J., 2009: *Environmental mobility of cobalt – Influence of solid phase characteristics*. Applied Radiation and Isotopes 67, 1269–1276.

Pujing Pan, Susak N.J., 1991: *The speciation of cobalt in seawater and fresh waters at 25°C*. Geochemical Journal, 25 (6), pp. 411-420.

Robertson D.E., Schilk A.J., Abel K.H., Lepel E.A., Thomas C.W., Pratt S.L., Cooper E.L., Hartwig P., Killey R.W.D., 1995: *Chemical speciation of radionuclides migrating in groundwaters*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 194, 237–252.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

14.35 Miedź

Parametr	**Miedź (Cu)**	(CAS: 7440-50-8)
Jednostki	μg Cu/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Cu^{2+}, $CuCO_3^0$, $Cu(OH)^+$, $CuSO_4^0$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	1–20 μg Cu/L	
Anomalie	20–20 000 μg Cu/L	
Wartość progowa (TV), PL	100 μg Cu/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	50 μg Cu/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	10 μg Cu/L
	II	50 μg Cu/L
	III	100 μg Cu/L
	IV	500 μg Cu/L
	V	> 500 μg Cu/L
MPL	EU	2000 μg Cu/L
	PL	2000 μg Cu/L
	WHO	2000 μg Cu/L
	USA	1000 μg Cu/L (MPL-drugorzędne)
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
	ASA	++
	inne	+
PQL	0,001 μg Cu/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	63,546	
Toksyczność	N (T)	
Parametry migracji	sorpcja	M do S, R = 1–0
	rozpad/biodegradacja	trwały

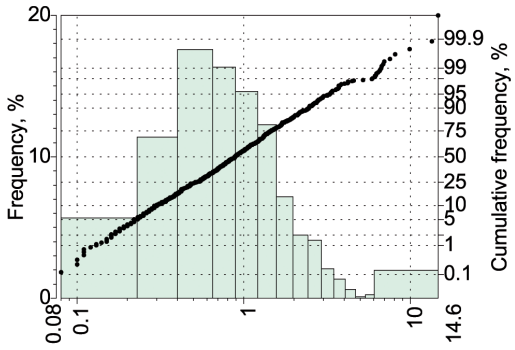
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Miedź jest metalem powszechnie występującym w wodach podziemnych. Jej naturalne, „tłowe" stężenia mieszczą się najczęściej w przedziale 1–20 μg/L. Przykładowo, (Roszak, 1991) podaje dla wód czwartorzędowych doliny Odry od < 1 do 15 μg/L.

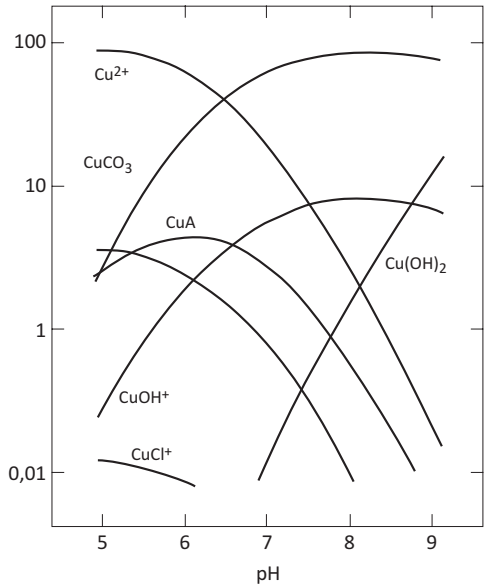
Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.35.1) wykazują stężenia miedzi od 0,08 do 14,6 μg/L z medianą 0,88 μg/L.

Miedź może występować w wodach jako jedno-, dwu- i trójwartościowa. Migruje najczęściej w formach dwuwartościowych (rys. 14.35.2), takich jak Cu^{2+}, $CuCO_3^0$, $Cu(OH)^+$, $CuSO_4^0$, a także kompleksów organicznych.

Miedź zdecydowanie lepiej migruje w warunkach utleniających. Wynika to z różnic w rozpuszczalności związków miedzi jednowartościowej (słaborozpuszczalne) i dwu-



Rysunek 14.35.1. Rozkład stężeń miedzi [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na generalnie lognormalny charakter rozkładu.



Rysunek 14.35.2. Procentowy udział typowych specjacji miedzi w wodach podziemnych wg (Allard, 1995), za (van Helvoort i in., 2006).

wartościowej (lepiej rozpuszczalne). Najintensywniej migruje w formie Cu^{2+}, w wodach słabo kwaśnych. W środowisku obojętnym jest mniej mobilna. Mobilizacja miedzi ujawnia się również w środowisku alkalicznym na skutek wynoszenia łącznie z substancją organiczną z którą tworzy szereg form kompleksowych, zwłaszcza chelatów organicznych.

W strefie aeracji w naturalnych roztworach glebowych zawartość miedzi mieści się zazwyczaj w granicach 3–135 μg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Wyższe stężenia dotyczą środowiska kwaśnego i gleb piaszczystych. Mniejsze rzeczywiste stężenia tła wód podziemnych wynikają przypuszczalnie z faktu sorpcji i unieruchomienia miedzi w wierzchnich warstwach strefy aeracji. Miedź ulega sorpcji na minerałach ilastych, substancji organicznej oraz tlenkach i wodorotlenkach żelaza i manganu. Opóźnienie migracji wywołane sorpcją w gruntach piaszczystych jest rzędu kilku razy (R = 1–10, por. rys. 3.18).

W wodach podziemnych USA zawartość miedzi waha się w granicach 0,12 do 2042 μg/L z medianą 1,04 μg/L (Lee, Helsel, 2005).

Podwyższone zawartości miedzi stwierdzono w leczniczych wodach mineralnych Polski. Zawartości rzędu 200 μg/L występują w niektórych wodach leczniczych Cieplic, Kudowy, Rymanowa i Żegiestowa. Najwyższą zawartość (790 μg/L) stwierdzono w wodach Szczawna (Macioszczyk, 1987).

Podobnie jak inne metale ciężkie, miedź w próbkach wody może częściowo pochodzić z ługowania materiałów używanych w konstrukcji otworów piezometrycznych (elementy filtra) lub miedziane i mosiężne elementy armatury użyte w otworach służących za punkty monitoringowe (Barcelona, Helfrich, 1986; Remmler, 1990).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

W strefach występowania złóż metali kolorowych stężenie miedzi w wodach podziemnych mieści się najczęściej w przedziale 2–400 μg/L. Lokalnie może dochodzić do znacznego podwyższenia stężenia tego metalu, nawet do 20 000 μg/L (Owczynnikow, 1970). Oprócz kopalń i hut tego metalu związki miedzi związane są z przemysłami elektrotechnicznym, farmaceutycznym, gumowym i farbiarskim. Wchodzą w skład środków ochrony roślin i niektórych nawozów mineralnych. Z tych źródeł mogą przedostawać się do wód podziemnych. Aktualnie, ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego nie mogą zawierać więcej niż 100 do 500 μg Cu/L zależnie od rodzaju ścieków (RMŚ, 2009).

Zawartości miedzi w otoczeniu składowisk odpadów komunalnych są zróżnicowane. (Christensen i in., 2001) podają przedział 5–10 000 μg/L ze średnią 65 μg/L.

Szacunkowy opad miedzi w Polsce pochodzący z emisji atmosferycznych oceniany jest na 39 g/ha/rok (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Fakt, że w wodach podziemnych stężenia nie odpowiadają stężeniom obliczonym na podstawie prostego wymywania przez wody infiltracyjne (por. rozdz. 14.33) jest efektem sorpcji przez glebę i strefę aeracji.

C Toksyczność

Miedź jest składnikiem niezbędnym dla funkcjonowania organizmów żywych. Niedobór miedzi powoduje niedokrwistość, a następnie zahamowanie wzrostu, zmiany w układzie krążenia i układzie nerwowym. Nadmiar miedzi działa również szkodliwie (zmniejszenie stężenia hemoglobiny, uszkodzenia wątroby i nerek (Sańczuk, 2005)). Miedź nagromadzona w wątrobie, korze nerkowej i mięśniu sercowym prowadzi w następstwie do schorzeń naczyń wieńcowych. Niektóre choroby są związane nie tyle z nadmiarem miedzi, co z zaburzeniami w metabolizmie tego pierwiastka.

Zawartość miedzi w wodzie do picia jest zazwyczaj ograniczana tylko ze względów estetycznych (smak, barwa), a nie zdrowotnych (WHO, 2011). Dopuszczalne stężenia w wodzie do picia wynoszą:

- POLSKA: 2000 μg Cu/L,
- EU: 2000 μg Cu/L,
- WHO: 2000 μg Cu/L,
- USA: 1000 μg Cu/L (MPL-drugorzędne).

Związki miedzi uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego miedź znalazła się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011a) wymienia miedź wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla miedzi. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP)zaliczonych do klasy I i II zawartość miedzi nie może przekroczyć 50 μg Cu/L.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej” (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 20 μg/L miedzi uważa się za czyste (klasa A). Stężenie miedzi ponad 50 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 200 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Miedź w wodach podziemnych oznaczana jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Cu. Może być też oznaczany w terenie spektrofotometrycznie (spektrofotometr DR 2800) w zakresie stężeń 0,04–5 mg Cu/L (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania miedzi (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie miedzi wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności miedzi tą metodą wynosi 2 μg/L (przy długości fali 324,754 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości DL_{max} = 60 mg/L.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu miedzi 662,7 μg/L, 25 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 1,2% a odtwarzalność 3,7% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń miedzi tą metodą są następujące:

- 0,002–5000 mg/L (AB 145);
- 0,0005–10,0 mg/L (AB 176);
- 0,002–15 mg/L (AB 283);
- 0,005–10 mg/L (AB 918);
- 0,005–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują częściowo naturalne stężenia miedzi w wodach podziemnych.

D.2 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie miedzi wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla miedzi wynosi 1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości DL_{max} = 60 mg/L.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń kadmu:

- 0,05–1000 μg/L (AB 283);
- 1–10 000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia miedzi w wodach podziemnych.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

W normie (PN-EN ISO 15586, 2005) opisany jest sposób oznaczania równoległego miedzi z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków. Granica wykrywalności miedzi tą metodą wynosi 0,5 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 3 do 30 μg/L.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje oznaczanie miedzi w zakresie 0,001–0,10 mg/L (AB 176). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia miedzi w wodach podziemnych.

W tabeli 14.35.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku miedzi w próbkach wody za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.35.1. Charakterystyka efektywności oznaczania miedzi metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie miedzi [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	2,60	104	8,1	13,2
	23,0	102	3,8	5,6
Woda słodka	2,37	—	6,4	15,4
	29,8	—	2,3	7,2

D.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową (PN-ISO 8288, 2002)

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową opisana w normie (PN-ISO 8288, 2002) pozwala na oznaczenie miedzi i kilku innych metali w wodzie. Norma podaje trzy metody oznaczania miedzi w wodzie techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu:

- metoda bezpośredniego oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (A);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (APDC) i ekstrakcji (MIBK) (B);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (HMA-HMDC) i ekstrakcji (DIPK-ksylen) (C).

Metoda (A) pozwala na oznaczenie miedzi w wodzie w zakresie stężeń od 0,05 do 6 mg/L, przy czym zakres ten będzie się różnił w zależności od rodzaju aparatu. Stosuje się ją dla próbek o dużym stężeniu miedzi i w przypadku, gdy nie występują czynniki przeszkadzające.

Metody B i C stosuje się wtedy, gdy stężenia oznaczanych pierwiastków w próbce (lub rozcieńczonej próbce) są większe niż 0,5 μg/L. Nie należy ich stosować do próbek (lub próbek rozcieńczonych), w których wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) jest większa niż 500 mg/L.

Metodą B można oznaczać miedź w zakresie 1–200 μg/L, zaś metodą C: 0,5–100 μg/L.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania cynku. Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujący zakres oznaczeń miedzi tą metodą: 0,03–1000 mg/L (AB 176).

Zakres ten nie obejmuje naturalnych stężeń miedzi w wodach podziemnych.

D.5 Metoda kolorymetryczna z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym (PN-C-04611-02, 1994)

Metodą tą można oznaczać miedź w wodzie i ściekach w stężeniach 0,001–2,0 mg/L. Podstawą oznaczania jest reakcja, w wyniku której powstaje żółtobrunatny kompleksowy związek miedzi z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym (kupralem) w środowisku o pH 4–11. W zależności od zawartości miedzi w badanej próbce oznaczanie przeprowadza się po wyekstrahowaniu utworzonego kompleksu chloroformem dla próbek o stężeniu miedzi 0,001–0,12 mg/L oraz bezpośrednio (bez ekstrakcji) przy stężeniu miedzi 0,10–2,0 mg/L w próbce – na spektrofotometrze lub wizualnie (dla drugiego zakresu stężeń).

D.6 Metoda ekstrakcyjno-miareczkowa (PN-C-04611-03, 1979)

Metoda tę można stosować dla stężeń Cu powyżej 2000 μg/L. Zasada metody, podobnie jak opisanej powyżej, polega na reakcji kupralu z jonami miedzi, w wyniku której tworzy się brunatny nierozpuszczalny w wodzie karbaminian miedziowy. Związek ten ekstrahuje się chloroformem, a następnie brunatny ekstrakt miareczkuje się do odbarwienia roztworem chlorku rtęciowego. Brak danych o precyzji metody. Metoda ta nie jest przydatna do oznaczania naturalnych stężeń miedzi w wodach podziemnych.

D.7 Metoda woltamperometryczna (PN-C-04611-06, 1992; Osmęda-Ernst i in., 1995b)

Metoda opisana w normie (PN-C-04611-06, 1992) może być stosowana do oznaczania zawartości miedzi w zakresie 0,001 do 5,0 mg/L. Metoda polega na redukcji jonów miedzi na elektrodzie rtęciowej, zagęszczeniu ich w postaci amalgamatu i ponownym rozpuszczeniu przez anodowe utlenienie. Podczas tego procesu mierzy się prąd utlenienia który jest proporcjonalny do zawartości miedzi w próbce badanej. Oznaczenie wykonuje się metodą dodatku składnika oznaczanego.

Metody woltamperometryczne umożliwiają rozróżnienie specjacji w jakich występuję miedź. Należy jednak pamiętać, że w celu oznaczenia całkowitej ilości miedzi należy rozłożyć organiczne kompleksy, mineralizując próbkę wody (Osmęda-Ernst i in., 1995b). Mankamentem metody woltamperometrycznej jest znacznie większa pracochłonność w stosunku do metod spektrometrycznych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania miedzi w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2, D3 i D4.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia miedzi w zakresie jej naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES), D2 (ASA z atomizacją bezpłomieniową) i D3 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie miedzi, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Allard B., 1995: *Groundwater* [In:] Salbu B., Steinnes E. (eds) Trace elements in natural waters. CRC, Boca Raton, pp 151–176.

Barcelona M.J., Helfrich J.A., 1986: *Well construction and purging effects on Ground-water samples*. Envir. Science and Technol. vol. 20 no 11 p. 1179-1184.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Lee L., Helsel D., 2005: *Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States*. Applied Geochemistry, 20, 1560-1570.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Osmęda-Ernst E., Bobrowski A., Knap W., 1995: *Zastosowanie instrumentalnych metod analitycznych do badania jakości wód podziemnych*. [W:] Szczepański A. [Red.] „Współczesne problemy hydrogeologii" T. VII. cz. 2, s. 369-374. AGH Kraków.

Owczynnikow A.M., 1970: *Gidrogeochimija*. Izd. Nedra. Moskwa.

Remmler F., 1990: *Einflüsse von Messtellenausbau und Pumpenmaterialen auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe*. Mitt. des Deutch. Verb. für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) Heft 20 153 s.

Roszak W., 1991: *Kształtowanie się składu chemicznego płytkich wód podziemnych w pradolinie Odry w rejonie Wrocławia*. Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego. Wrocław. 174 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Seńczuk W. [red], 2006 : *Toksykologia współczesna.* Wydawnictwa Lekarskie PZWL, Warszawa. 993 s.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

van Helvoort P.J., Edmunds M., Griffioen J., 2006: *Behaviour and occurrence of inorganic substances in European groundwater*. [in] Griffionen J. i in. "State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values". BRIDGE, Deliverable 7 Chpt 5. Pp5-1-5-72. available electronically on the Web (2013) www.wfd-bridge.net.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. PKN, Warszawa.

PN-C-04611-03:1979: *Woda i ścieki – Badania zawartości miedzi – Oznaczanie miedzi metodą ekstrakcyjno-miareczkową z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04611-2:1994: *Woda i ścieki – Badania zawartości miedzi – Oznaczanie miedzi w zakresie 0,001-2,0* mg/L *metodą kolorymetryczną z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04611-06:1992: *Woda i ścieki – Badania zawartości miedzi – Oznaczanie miedzi metodą woltamperometryczną*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

14.36 Molibden

Parametr	**Molibden (Mo)**	(CAS: 7439-98-7)
Jednostki	μg Mo/L	
Typowe formy występowania w wodzie	MoO_4^{2-}, $HMoO_4^-$, jony kompleksowe, chelaty, koloidy	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–3 μg Mo/L	
Anomalie	20–200 μg Mo/L	
Wartość progowa (TV), PL	20 μg Mo/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	40 μg Mo/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	S, H	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	3 μg Mo/L
	II	20 μg Mo/L
	III	20 μg Mo/L
	IV	30 μg Mo/L
	V	> 30 μg Mo/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
	ASA	+
PQL	0,05 μg Mo/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	95,94	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	f(pH)
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Molibden jest pierwiastkiem biofilnym, występuje powszechnie w wodach podziemnych, lecz w niewielkich ilościach (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). W związkach molibden występuje na drugim, trzecim, piątym i szóstym stopniu utlenienia. Trwałe są związki sześciowartościowe, zwykle aniony MoO_4^{2-}, $HMoO_4^-$, występujące w wodach (Hermanowicz i in., 1999).

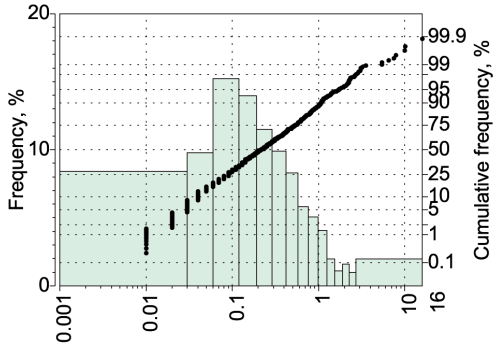
Źródłem molibdenu w wodach podziemnych są minerały występujące w formie rozproszonej lub w koncentracjach złożowych w złożach polimetalicznych. Drugim podstawowym źródłem jest rozkład substancji organicznej, zwłaszcza roślin, których pewne gatunki wykazują selektywne wzbogacenie w ten pierwiastek (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Podstawową formą migracji wodnej molibdenu (przy pH > 5) jest anion MoO_4^{2-}. Molibden tworzy jednak również i inne jony kompleksowe, chelaty, migruje też w formie

koloidalnej. Przy pH < 5 migruje głównie w formie $HMoO_4^-$ (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Zawartość molibdenu w wodach jest na ogół niska (rzędu 0,x–x0 μg/L), gdyż podlega on szybko sorpcji. Średnie stężenie w wodach oceanicznych wynosi około 1,5 μg/L, a nieco wyższe jest w wodach rzek (0,15–9 μg/L) (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.36.1) wykazują stężenia molibdenu od < 0,002 do 16 μg/L z medianą 0,22 μg/L (Salminen (red.), 2005).



Rysunek 14.36.1. Rozkład stężeń molibdenu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

Wg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999) średnie stężenie molibdenu w wodach gruntowych środowisk naturalnych wynosi około 2 μg/L. Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG PIB na zlecenie GIOŚ stężenia molibdenu w wodach podziemnych Polski stwierdzane są w przedziale od < 3 do 25 μg/L (Blat, 2006). Ekstrapolacja wykresu probabilistycznego (rys. 14.24.1) pozwala ocenić, że mediana jest na poziomie około 0,5 μg/L. W wodach podziemnych USA zawartość molibdenu waha się w granicach 0,1 do 4733 μg/L z medianą 0,74 μg/L i percentylem 90 równym 6,8 μg/L (Lee, Helsel, 2005).

W wodach leczniczych Polski molibden występuje rzadko, w niewielkich ilościach. Najwyższe stężenia tego wskaźnika stwierdzono w wodach z Cieplic (Źródło Sobieski – 30 μg/L) (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Podwyższone stężenia molibdenu występują w wodach jezior i zanieczyszczonych rzek (np. w rzekach Stanów Zjednoczonych stwierdzono maksymalnie 130 μg/L). Dużo tego pierwiastka stwierdza się także w wodach rejonów wulkanicznych (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Obszarami o podwyższonej zawartości molibdenu w wodach podziemnych są przede wszystkim strefy wychodni złóż rud siarczkowych zawierających minerały molibdenu. Mogą to być również obszary przeróbki tego typu rud lub rozległe obszary zanieczyszczone odpadami kopalnianymi i przemysłowymi (przemysłu metalurgicznego, chemicznego, elektronicznego) (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Na takich obszarach stwierdza się stężenia przekraczające nawet 200 μg/L (WHO, 2011). Molibden może przenikać do wód podziemnych ze ścieków. Aktualnie, ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego nie mogą zawierać więcej niż 1000 μg Mo/L (RMŚ, 2009).

C Toksyczność

Molibden jest pierwiastkiem niezbędnym do życia i rozwoju organizmów roślinnych i zwierzęcych, jednak w nadmiarze oddziaływuje toksycznie. Działanie toksyczne polega głównie na zakłóceniu metabolizmu tłuszczów i białek, wywołuje także objawy anemii i deformacje kości. Zarówno nadmiar, jak i niedobór molibdenu zwiększają podatność zębów na próchnicę (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

W obszarach o podwyższonej zawartości molibdenu w glebie, wodzie czy roślinach, powszechnie choruje bydło, a mieszkańcy nawet jeśli nie wykazują objawów ostrego zatrucia, mają podwyższoną zawartość tego pierwiastka i mocznika we krwi (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Niedobory molibdenu w diecie człowieka mogą wywołać poważne schorzenia. Pierwiastek ten jest niezbędny dla przemiany purynowej, decyduje również o prawidłowym odkładaniu wapnia w tkance kostnej. Niedobory te można wyrównać odpowiednią dietą, zawierającą np. wody lecznicze bogate w molibden (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Związki molibdenu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego molibden znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia molibden wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla molibdenu. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość molibdenu nie może przekroczyć 40 μg Mo/L.

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia nie ma podanych granic dopuszczalnych zawartości molibdenu, gdyż wg (WHO, 2011) stężenia z jakimi spotykamy się w wodach przeznaczonych do spożycia są znacznie poniżej stężeń ($>70\,\mu$g/L) mogących niekorzystnie oddziaływać na zdrowie.

Generalnie w większości krajów nie określa się dopuszczalnych stężeń molibdenu w wodach pitnych. Wg (Reimann, Birke (red.), 2010) wprowadzają takie obostrzenia Bośnia i Ukraina (250 μg/L) oraz Rosja (70 μg/L).

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej” (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 5 μg/L molibdenu uważa się za czyste (klasa A). Stężenie molibdenu ponad 20 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 100 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Molibden w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Mo. Istnieją metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości molibdenu w warunkach terenowych, jednak nie pozwalają one na oznaczanie naturalnych stężeń molibdenu w wodach podziemnych (Hach, 2012):

- test kuwetowy firmy LANGE (zakres oznaczeń 3–300 mg/l lub 1–10 mg/l);
- test z saszetkami z proszkiem (zakres oznaczeń 0,02–3 mg/l lub 0,3–40 mg/l);
- ACCUVAC (zakres oznaczeń 0,3–40 mg/l).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania baru (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie molibdenu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności molibdenu tą metodą wynosi 2 μg/L (przy długości fali 202,31 nm), jest więc niewiele niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 6$ mg/L.

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń molibdenu tą metodą są następujące:

- 0,002–5000 mg/l (AB 145);
- 0,0006–10,0 mg/l (AB 176);
- 0,003–15 mg/l (AB 283);
- 0,002–1 mg/l (AB 918);
- 0,2–10 mg/l (AB 1050).

Zakresy te obejmują częściowo naturalne stężenia molibdenu w wodach podziemnych.

D.2 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie molibdenu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla molibdenu wynosi 0,5 μg/L (^{95}Mo) lub 0,3 μg/L (^{96}Mo). Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 6$ mg/L.

Precyzja oznaczeń molibdenu w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 4,2%, w warunkach odtwarzalności – 9,0% (dane dla badań prowadzonych w 38 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu baru na poziomie 4,45 μg/L – (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu 6,85 μg/L molibdenu, 37 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS odzysk na poziomie 97,8%, powtarzalność 3,7% a odtwarzalność 6,9% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń molibdenu:

- 0,05–1000 μg/L (AB 283);
- 0,3–1000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują częściowo naturalne stężenia molibdenu w wodach podziemnych.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

W normie (PN-EN ISO 15586, 2005) opisany jest sposób oznaczania równoległego miedzi z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej

spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności molibdenu tą metodą wynosi 1μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 6 do 60 μg/L.

W tabeli 14.36.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku molibdenu w próbkach wody za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.36.1. Charakterystyka efektywności oznaczania molibdenu metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005)

Próbka	Średnie stężenie molibdenu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	5,69	126	4,6	23,8
	44,3	109	2,8	14,0
Woda słodka	5,76	—	11,5	13,7
	29,4	—	3,9	12,7

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania molibdenu.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania molibdenu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2 i D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia molibdenu w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) i D2 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie molibdenu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. AGH Kraków.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl.

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Lee L., Helsel D., 2005: Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States. Applied Geochemistry, 20, 1560-1570.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Reimann C., Birke M. (eds.), 2010: Geochemistry of European Bottled Water. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart, 268 p.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

14.37 Nikiel

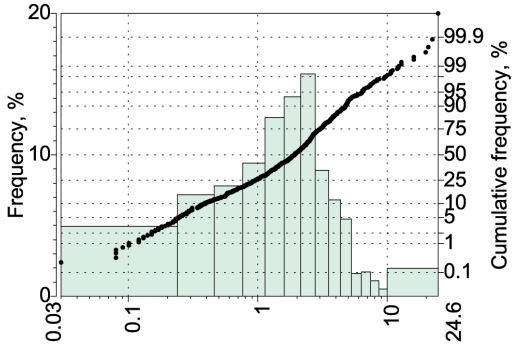
Parametr	**Nikiel (Ni)**	(CAS: 7440-02-0)
Jednostki	μg Ni/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Ni^{2+}, $NiCO_3^0$, $NiSO_4^0$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	1–5 μg Ni/L	
Anomalie	20–1000 μg Ni/L	
Wartość progowa (TV), PL	50 μg Ni/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	20 μg Ni/L (EQS – stężenie średnioroczne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	5 μg Ni/L
	II	20 μg Ni/L
	III	50 μg Ni/L
	IV	100 μg Ni/L
	V	$>$ 100 μg Ni/L
MPL	EU	20 μg Ni/L
	PL	20 μg Ni/L
	WHO	70 μg Ni/L
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	+
	ICP-MS	++
	ASA	++
PQL	10 μg Ni/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	58,69	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	S–D
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

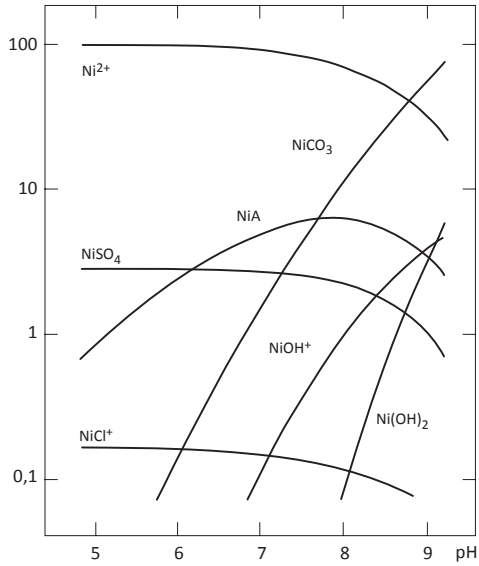
Najczęściej spotykane stężenia niklu w wodach podziemnych nie będących w kontakcie ze skałami zasadowymi i złożami metali kolorowych mieszczą się w przedziale 1–5 μg/L. Stężenia niklu w roztworach glebowych są zazwyczaj rzędu kilku do kilkudziesięciu μg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.37.1) wykazują stężenia niklu od 0,03 do 24,6 μg/L z medianą 1,91 μg/L.

Nikiel może występować w formie dwu i trójwartościowej. W wodach praktycznie wyłącznie dwuwartościowy. Zwykle migruje w formie kationu Ni^{2+} oraz par jonowych $NiCO_3^0$ i $NiSO_4^0$ (rys. 14.37.2). Może migrować także w formie kompleksów organicznych. Według Perelmana (1982) nikiel, podobnie jak szereg innych metali, dobrze migruje w środowisku wód kwaśnych i słabo kwaśnych. Wyraźnie słabsze są jego zdolności migracyjne w wodach obojętnych i zasadowych zwłaszcza środowiska redukcyjnego.



Rysunek 14.37.1. Rozkład stężeń niklu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).



Rysunek 14.37.2. Procentowy udział typowych specjacji niklu w wodach podziemnych wg (Allard, 1995) za (van Helvoort i in., 2006).

Nikiel ulega sorpcji na minerałach ilastych, wodorotlenkach żelaza i manganu oraz substancjach organicznych. Opóźnienie migracji w gruntach piaszczystych w wyniku sorpcji może osiągać kilka do kilkunastu razy (por. rys. 3.18).

Podobnie jak inne metale ciężkie nikiel w próbkach wody może częściowo pochodzić z ługowania materiałów używanych w konstrukcji otworów piezometrycznych lub w elementach armatury użytych w otworach służących za punkty monitoringowe (Barcelona, Helfrich, 1986; Remmler, 1990).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

W strefach występowania skał ultrazasadowych, a także rejonach występowania złóż niklu jego koncentracja może dochodzić do kilku tysięcy μg/L. W strefach występowania złóż niklu, aureole hydrogeochemiczne mogą sięgać nawet do około 1 km.

Wysokie stężenia niklu w wodach podziemnych mogą być związane z zanieczyszczeniami antropogenicznymi. Bogate w nikiel są ścieki kopalniane, ścieki przemysłu metalurgicznego, ceramicznego i szklarskiego. Wysoką zawartością niklu charakteryzują się ścieki komunalne i osady ściekowe, co stwarza niebezpieczeństwo przy ich wykorzystaniu rolniczym. Nikiel może przenikać do wód podziemnych ze ścieków. Ak-

tualnie ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego nie mogą zawierać więcej niż 100 lub 500 μg Ni/L, zależnie od rodzaju ścieków (RMŚ, 2009).

Zawartości niklu w otoczeniu składowisk odpadów komunalnych są zróżnicowane ale generalnie wysokie. (Christensen i in., 2001) podają przedział 15–13 000 μg/L ze średnią 170 μg/L.

W aglomeracjach miejsko-przemysłowych istotną rolę odgrywa opad niklu z emisji przemysłowych występujący głównie w formach rozpuszczalnych w wodzie. Istotnym elementem jest tu emisja do atmosfery pochodząca ze spalania węgli i paliw płynnych, przede wszystkim wydalanych przez silniki Diesla (Seńczuk, 2005).

C Toksyczność

Nadmiar niklu u człowieka uszkadza błony śluzowe oraz szpik kostny i wywołuje choroby nowotworowe (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Seńczuk, 2005). Niedobór niklu jest również szkodliwy, gdyż obniża poziom hemoglobiny, upośledza funkcje wątroby i wywołuje zmiany skórne. Nadmiar niklu wpływa również na zmiany w metabolizmie innych metali, obniża np. poziom magnezu w niektórych organach. Woda ma na ogół mały udział w dawce dziennej niklu pochłanianej przez człowieka, jednak w obszarach o naturalnie lub antropogenicznie wysokiej zawartości niklu w wodach podziemnych udział niklu może być istotny (WHO, 2011).

Dopuszczalne zawartości niklu w wodach przeznaczonych do spożycia wynoszą:

- Polska: 20 μg Ni/L,
- EU: 20 μg Ni/L,
- WHO: 70 μg Ni/L,
- USA: nie określono.

Związki niklu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego nikiel znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia nikiel wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 9 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera środowiskową normę jakości (EQS) dla niklu. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) średnioroczna zawartość niklu nie może przekroczyć 20 μg Ni/L.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej” (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 20 μg/L niklu uważa się za czyste (klasa A). Stężenie niklu ponad 50 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 200 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Nikiel w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Ni. Istnieją metody spektrofotometryczne pozwalające także na testowanie zawartości niklu w warunkach terenowych, np. test kuwetowy firmy LANGE (zakres oznaczeń 0,1–6 mg/L, 0,05–1 mg/L); jednak nie pozwalają one na oznaczanie naturalnych stężeń niklu w wodach podziemnych (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania niklu (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie niklu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności niklu tą metodą wynosi $2\,\mu g/L$ (przy długości fali 221,648 nm), jest więc niewiele niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 6\,\mu g/L$.

Precyzja oznaczeń niklu w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 23 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 3,8%, w warunkach odtwarzalności wynosi 7,4% (średnie stężenie niklu w analizowanych próbkach kształtowało się na poziomie $26{,}9\,\mu g/L$ przy odzysku na poziomie 96,4%) (Standard methods, 2012; PN-EN ISO 11885, 2009).

W analogicznych badaniach przeprowadzonych dla wód powierzchniowych precyzja w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 2,8%, a w warunkach odtwarzalności – 6,4% (średnie stężenie niklu w próbkach wynosiło $53{,}1\,\mu g/L$ – przy odzysku 98,6%) (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń niklu tą metodą są następujące:

- 0,002–5000 mg/L (AB 145);
- 0,001–5 mg/L lub 0,0005–10,0 mg/L (AB 176);
- 0,005–15 mg/L (AB 283);
- 0,002–1 mg/L (AB 918);
- 0,05–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te w większości przypadków obejmują naturalne stężenia niklu w wodach podziemnych.

D.2 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie niklu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla niklu wynosi $1\,\mu g/L$ (^{58}Ni). Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 6\,\mu g/L$.

Precyzja oznaczeń niklu w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 7,3%, w warunkach odtwarzalności – 14,5% (dane dla badań prowadzonych w 35 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu niklu na poziomie $5{,}44\,\mu g/L$ – (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu $91{,}2\,\mu g/L$ niklu, 40 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS odzysk na poziomie 98,0%, powtarzalność 4,3% a odtwarzalność 9,4% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń niklu:

- 0,5–1000 $\mu g/L$ (AB 283);
- 1–10 000 $\mu g/L$ (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia niklu w wodach podziemnych.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

W normie (PN-EN ISO 15586, 2005) opisany jest sposób oznaczania równoległego niklu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności niklu tą metodą wynosi 1 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 7 do 70 μg/L.

W tabeli 14.37.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku niklu w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.37.1. Charakterystyka efektywności oznaczania niklu metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie niklu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	5,92	99	3,5	15,0
	53,6	99	2,0	8,8
Woda słodka	3,11	—	11,7	24,0
	33,2	—	2,5	9,1

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania niklu.

Przykładowe laboratorium akredytowane deklaruje oznaczanie niklu tą metodą w zakresie 0,001–0,10 mg/L (AB 176).

D.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową (PN-ISO 8288, 2002)

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową opisana w normie (PN-ISO 8288, 2002) pozwala na oznaczenie niklu i kilku innych metali w wodzie. Nie jest metodą referencyjną, zatem przed jej zastosowaniem należy wykazać równoważność z metodami referencyjnymi.

Norma podaje trzy metody oznaczania niklu w wodzie techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu:

- metoda bezpośredniego oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (A);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (APDC) i ekstrakcji (MIBK) (B);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (HMA-HMDC) i ekstrakcji (DlPK-ksylen) (C).

Metoda (A) pozwala na oznaczenie niklu w wodzie w zakresie stężeń od 0,1 do 10 mg/L, przy czym zakres ten będzie się różnił w zależności od rodzaju aparatu.

Metody B i C stosuje się wtedy, gdy stężenia oznaczanych pierwiastków w próbce (lub rozcieńczonej próbce) są większe niż 0,5 μg/L. Nie należy ich stosować do próbek (lub próbek rozcieńczonych), w których wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) jest większa niż 500 mg/L.

Metodą B można oznaczać nikiel w zakresie 1–200 μg/L, zaś metodą C: 0,5–100 μg/L.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania niklu.

Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujący zakres oznaczeń niklu tą metodą: 0,1–1000 mg/L (AB 176). Zakres ten nie obejmuje naturalnych stężeń niklu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania niklu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2 i D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia niklu w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D2 (ICP-MS).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie niklu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Allard B., 1995: *Groundwater*. [In:] Salbu B, Steinnes E (eds) Trace elements in natural waters. CRC, Boca Raton, pp 151–176.

Barcelona M.J., Helfrich J.A., 1986: *Well construction and purging effects on Ground-water samples*. Envir. Science and Technol. vol. 20 no 11 p. 1179-1184.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Perelman A.I., 1982: *Geochimija prirodnych wod*. Izd. AN. Moskwa.

Remmler F., 1990: *Einflüsse von Messtellenausbau und Pumpenmaterialen auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe*. Mitt. des Deutch. Verb. für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) Heft 20 153 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Seńczuk W. (red.), 2005: *Toksykologia współczesna*. Wydawnictwa Lekarskie PZWL Warszawa. 993s.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

van Helvoort PJ., Edmunds M., Griffioen J., 2006: *Behaviour and occurrence of inorganic substances in European groundwater*. [in] Griffionen J. et al., - State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. BRIDGE, Deliverable 7 Chpt 5. Pp5-1-5-72. available electronically onthe Web (2013) www.wfd-bridge.net.

WHO, 2011 *Guidelines for drinking-water quality* - 4th ed.1.Potable water - standards. 2.Water - standards. 3.Water quality - standards.4.Guidelines.World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

14.38 Ołów

Parametr	**Ołów (Pb)**	(CAS: 7439-92-1)
Jednostki	μg Pb/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Pb^{2+}, $PbCO_3^0$, $PbSO_4^0$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	1–10 μg Pb/L	
Anomalie	100–n·10 000 μg Pb/L	
Wartość progowa (TV), PL	50 μg Pb/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	7,2 μg Pb/L (EQS – stężenie średnioroczne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	10 μg Pb/L
	II	25 μg Pb/L
	III	50 μg Pb/L
	IV	100 μg Pb/L
	V	> 100 μg Pb/L
MPL	EU	10 μg Pb/L
	PL	10 μg Pb/L
	WHO	10 μg Pb/L
	USA	15 μg Pb/L
Pobór próbek	pojemniki	PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
	AAS	+
PQL	10 μg Pb/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	207,2	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	S–D
	rozpad/biodegradacja	trwały

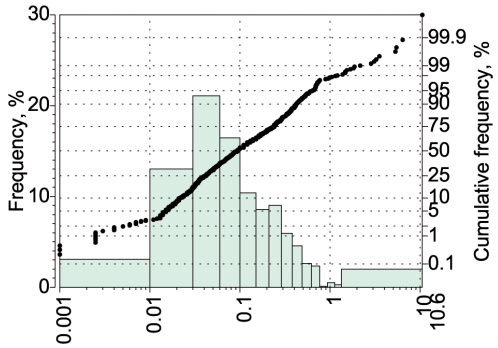
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

W czystych wodach podziemnych ołów występuje powszechnie, najczęściej w stężeniach rzędu 1–10 μg/L. Może on migrować w wodach podziemnych w formie jonów prostych i złożonych, chelatów, koloidów oraz w formie zaadsorbowanej na cząsteczkach zawiesin w wodach mętnych.

Generalnie ołów jest słabym migrantem wodnym. Ulega bowiem silnie procesom sorbcji przez substancję organiczną, minerały ilaste i uwodnione tlenki żelaza i manganu. Procesy te powodują, że ołów jest zwykle wiązany w bliskim sąsiedztwie źródeł tego metalu tak naturalnych (złoża), jak i antropogenicznych ognisk zanieczyszczeń. Z tych powodów większość ołowiu pochodzącego z emisji atmosferycznych zatrzymywana jest w wierzchniej warstwie gleby (Kabata-Pendias, Pendias, 1999), Stężenie ołowiu w roztworach glebowych wynosi od 1 do 60 μg/L (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Bilans ołowiu w glebach Polski za lata 1980–1985 (Kabata-Pendias, Pendias, 1999) wskazuje na opad atmosferyczny jako główne źródło ołowiu (70%). Przy tym

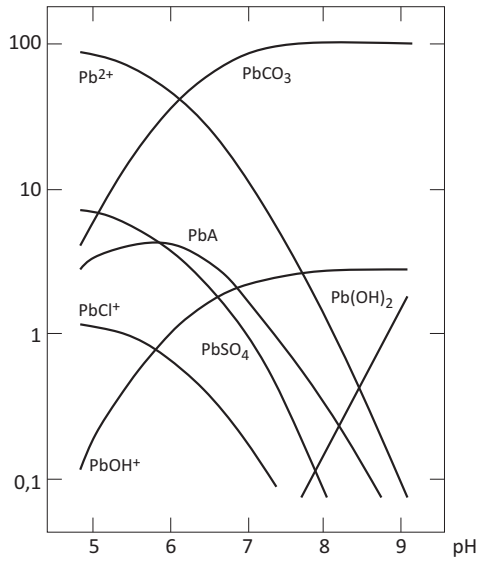
większość ołowiu akumuluje się w glebie, a wynoszenie z wodą przesiąkającą do wód gruntowych wynosi tylko około 40 g Pb/ha/rok. Zgodnie z przeliczeniami podanymi w rozdziale 14.33 oczekiwane przeciętne stężenie ołowiu w tych wodach powinno wynosić 40 μg/L. Ponieważ rzeczywiste stężenia ołowiu w wodach podziemnych są niższe (por. wyżej) oznacza to, że ołów jest również sorbowany w strefie aeracji i w samych warstwach wodonośnych.

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.38.1) wykazują stężenia ołowiu od $<0{,}05$ do 10,6 μg/L z medianą 0,093 μg/L.



Rysunek 14.38.1. Rozkład stężeń ołowiu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg Salminen (red.) (2005).

Formy i intensywność migracji ołowiu (rozpuszczonego) są silnie uzależnione od warunków pH i Eh, może on występować bowiem jako jon dwu- lub czterowartościowy. W słodkich wodach strefy hipergenicznej migruje najczęściej jako dwuwartościowy, w formie Pb^{2+}, $PbCO_3^0$, $PbSO_4^0$ (rys. 14.38.2). Z podstawowymi jonami ligandami tworzy on związki bardzo słaborozpuszczalne (Hem, 1989). Stosunkowo słaba rozpuszczalność to również przyczyna ograniczonej migracji Pb w wodach.



Rysunek 14.38.2. Procentowy udział typowych specjacji ołowiu w wodach podziemnych (wg (Allard, 1995) za (van Helvoort i in., 2006)).

Ołów w próbkach wody może czasem pochodzić z ługowania tworzyw sztucznych użytych w obudowie otworu monitoringowego (por. rozdz. 7) lub pojemników na

wodę. Tworzywem najczęściej stosowanym w obudowach (rury osłonowe i filtrowe) jest PCV, który powinien mieć atest do stosowania w środowisku wód pitnych. W wielu krajach do produkcji tworzyw sztucznych używano ołowiu i kadmu jako stabilizatorów i mogą one być z tego tworzywa ługowane (Barcelona i in., 1983). Własne doświadczenia autorów wskazują, że woda przetrzymana w rurach PCV nieodpowiedniej jakości może osiągnąć stężenia do 300 μg Pb/L.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokie, przekraczające tło hydrogeochemiczne, stężenia ołowiu w wodach podziemnych są związane z występowaniem naturalnych złóż ołowiu oraz, częściej z zanieczyszczeniami antropogenicznymi.

Aureola hydrochemicznego rozproszenia ołowiu w otoczeniu złóż jest niewielka i zwykle nie przekracza kilkuset metrów. Wynika to ze słabych zdolności migracyjnych tego pierwiastka, zwłaszcza w strefie utleniania złóż rud bogatych w uwodnione związki żelaza i manganu. Naturalne stężenia ołowiu w bezpośrednim sąsiedztwie złóż rud ołowiu mogą dochodzić do 1000 μg/L (Adamczyk, 1979). W zanieczyszczonych wodach podziemnych stwierdzono koncentracje ołowiu rzędu do kilku tysięcy μg/L (Macioszczyk, 1987). Antropogeniczne zanieczyszczenie wód podziemnych ołowiem związane jest głównie z górnictwem, przemysłem metalowym, produkcją barwników, produkcją i spalaniem benzyn (w okresie przed wprowadzeniem benzyn bezołowiowych), produkcją akumulatorów i stosowaniem środków ochrony roślin. Ołów może przenikać do wód podziemnych ze ścieków. Aktualnie, ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego nie mogą zawierać więcej niż 100 lub 500 μg Pb/L, zależnie od rodzaju ścieków (RMŚ, 2009).

Zawartości ołowiu w otoczeniu składowisk odpadów komunalnych są zróżnicowane ale generalnie wysokie. (Christensen i in., 2001) podają przedział 1–5000 μg/L ze średnią 90 μg/L.

W sieciach wodociągowych starych miast ołów występuje często nadal jako element podłączeń, co powoduje jego ługowanie i lokalnie podwyższony poziom w wodzie pitnej (Toczyłowska, 1994; Postawa, Witczak (red.), 2011).

C Toksyczność

Ołów działa silnie toksycznie na organizm człowieka. Około 5–16% ołowiu znajdującego się w wodzie wchłaniane jest przez przewód pokarmowy, skąd przedostaje się do kości, w których odkłada się w postaci nierozpuszczalnego fosforanu ołowiu $Pb_3(PO_4)_2$. Ołów może także kumulować się w miękkich częściach organizmu. Zawartość we krwi powyżej 0,4 μg/L jest uznawana za graniczną, powyżej której człowiek jest narażony na toksyczne działanie ołowiu. Do organów najbardziej narażonych należą: wątroba, nerki, szpik kostny i mózg. Chroniczne zatrucie organizmu ołowiem najczęściej kończy się ołowicą przewlekłą, której typowymi objawami są: porażenie mięśni, podniecenia maniakalne, drgawki, lęki i inne objawy neurologiczne. Rzadszą formą zatrucia ołowiem jest ołowica ostra, występująca przy zatruciu większą ilością ołowiu. Ołów jest także szkodliwy dla zwierząt i roślin. (WHO, 2011) zaleca dążenie do całkowitej eliminacji ołowiu z wody przeznaczonej do spożycia. W związku z tym w UE i Polsce okresowo zaostrzają się dopuszczalne zawartości. Od 2013 roku jest to 10 μg/L, a jeszcze niedawno było 50 μg/L. Dotrzymanie obecnej normy bez usunięcia elementów ołowianych z sieci wodociągowych jest praktycznie niemożliwe (Postawa, Witczak (red.), 2011). Szerzej szkodliwość obecności ołowiu w środowisku opisuje (Selinus i in., 2005).

Dopuszczalne stężenia ołowiu w wodach pitnych:

- POLSKA: 10 μg/L,

- EU: 10 μg/L,
- WHO: 10 μg/L,
- USA: 15 μg/L.

Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że niemowlęta i dzieci pijące wodę zawierającą ołów w stężeniach wyższych od MPL mogą wykazywać opóźnienie w rozwoju fizycznym i umysłowym. Dzieci mogą mieć mniejszą zdolność do koncentracji uwagi i uczenia się. Dorośli, który pili taką wodę przez wiele lat, mogą być narażeni na uszkodzenie nerek i wysokie ciśnienie krwi.

Związki ołowiu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego ołów znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia ołów wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 9 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera środowiskową normę jakości (EQS) dla ołowiu. Zgodnie z tym załącznikiem, w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) średioroczna zawartość ołowiu nie może przekroczyć 7,2 μg Pb/L.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej" (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 20 μg/L ołowiu uważa się za czyste (klasa A). Stężenie ołowiu ponad 50 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 200 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Ołów w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Pb. Może być też oznaczany w terenie kolorymetrycznie w zakresie stężeń 0,005–0,15 mg Pb/L – POCKET Colorimeter II (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania ołowiu (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie ołowiu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica wykrywalności ołowiu tą metodą wynosi 5 μg/L (przy długości fali 220,353 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości DL_{max} = 30 μg/L.

Dla próbki wody do picia przygotowanej do badań międzylaboratoryjnych o stężeniu ołowiu 20 μg/L, 20 laboratoriów badawczych uzyskało tą metodą powtarzalność 8,2% a odtwarzalność 15,8% (PN-EN ISO 11885, 2009).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń ołowiu tą metodą są następujące:

- 0,005–5000 mg/L (AB 145);
- 0,0005–5 mg/L (AB 176);
- 0,01–15 mg/L (AB 283);
- 0,005–1 mg/L (AB 918);
- 0,01–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te w większości przypadków obejmują naturalne stężenia ołowiu w wodach podziemnych.

D.2 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie ołowiu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności ołowiu metodą ICP-MS wynosi 0,1 $\mu g/L$ (^{208}Pb). Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 30\,\mu g/L$.

Precyzja oznaczeń ołowiu w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 4,7%, w warunkach odtwarzalności – 8,3% (dane dla badań prowadzonych w 39 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu ołowiu na poziomie 13,6 $\mu g/L$ – (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu ołowiu 6,43 $\mu g/L$, 36 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS odzysk na poziomie 107,2%, powtarzalność 4,5% a odtwarzalność 7,6% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń ołowiu:

- 0,05–1000 $\mu g/L$ (AB 283);
- 0,1–10 000 $\mu g/L$ (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia ołowiu w wodach podziemnych.

D.3 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

W normie (PN-EN ISO 15586, 2005) opisany jest sposób oznaczania równoległego ołowiu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków. Granica wykrywalności ołowiu tą metodą wynosi 1 $\mu g/L$, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 10 do 100 $\mu g/L$.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklaruje oznaczanie ołowiu w zakresie 0,001–0,10 mg/L (AB 176). Zakres ten obejmuje naturalne stężenia ołowiu w wodach podziemnych.

W tabeli 14.38.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku ołowiu w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

D.4 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją płomieniową (PN-ISO 8288, 2002)

Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową opisana w normie (PN-ISO 8288, 2002) pozwala na oznaczenie ołowiu i kilku innych metali w wodzie. Nie jest to metoda referencyjna, zatem przed jej zastosowaniem do oznaczania ołowiu należy udowodnić równoważność z metodą referencyjną.

Tabela 14.38.1. Charakterystyka efektywności oznaczania ołowiu metodą ASA (za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie ołowiu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	5,07	101	3,1	12,8
	46,5	102	1,8	8,8
Woda słodka	7,76	—	8,5	17,2
	68,2	—	2,8	15,0

Norma podaje trzy metody oznaczania ołowiu w wodzie techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu:

- metoda bezpośredniego oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (A);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (APDC) i ekstrakcji (MIBK) (B);
- metoda oznaczania techniką atomowej spektometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu po chelatowaniu (HMA-HMDC) i ekstrakcji (DlPK-ksylen) (C).

Metoda (A) pozwala na oznaczenie ołowiu w wodzie w zakresie stężeń od 0,2 do 10 mg/L, przy czym zakres ten będzie się różnił w zależności od rodzaju aparatu. Stosuje się ją dla próbek o dużym stężeniu ołowiu i w przypadku, gdy nie występują czynniki przeszkadzające.

Metody B i C stosuje się wtedy, gdy stężenia oznaczanych pierwiastków w próbce (lub rozcieńczonej próbce) są większe niż 0,5 μg/L. Nie należy ich stosować do próbek (lub próbek rozcieńczonych), w których wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) jest większa niż 500 mg/L.

Metodą B można oznaczać ołów w zakresie 5–200 μg/L, zaś metodą C: 2–200 μg/L.

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania ołowiu. Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujący zakres oznaczeń ołowiu tą metodą: 0,1–1000 mg/L (AB 176). Zakres ten nie obejmuje naturalnych stężeń miedzi w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania ołowiu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2 i D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia ołowiu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D2 (ICP-MS) i D1 (ICP-OES).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie ołowiu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Adamczyk A.F., 1979: *Cynk i ołów w wodach dołowych kopalń rejonu olkuskiego*. Praca dokt., Bibl. AGH. Kraków.

Allard B., 1995:. *Groundwater*. [In:] Salbu B, Steinnes E (eds) Trace elements in natural waters. CRC, Boca Raton, pp 151–176.

Barcelona M.J., Gibb J.P., Miller R.A., 1983: *A Guide to Selection of Materials for Monitoring Well Construction and Groundwater Sampling*. Illinois State Water Survey Contract Report 327, 78 pp.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Fourth Ed., 264 s.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270s.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Toczyłowska B., 1994: *Wpływ procesów korozyjnych w instalacjach wodnych na jakość wody do picia*. [W:] Sozański M.M. [Ed.] - Mat. Konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi", Poznań 1994, s. 45-54. PZITS Poznań.

Postawa A., Witczak S. (red.), 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce* Kraków : Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, 2011. – 363 s. ISBN 978-83-88927-22-5.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

SDWA, 2012: US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., [Edit], 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

van Helvoort PJ., Edmunds M., Griffioen J., 2006: *Behaviour and occurrence of inorganic substances in European groundwater*. [in] Griffionen J. i in., State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. BRIDGE, Deliverable 7 Chpt 5. Pp5-1-5-72. available electronically on the Web (2013) www.wfd-bridge.net.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

14.39 Rtęć

Parametr	**Rtęć (Hg)**	(CAS: 7439-97-6)
Jednostki	μg Hg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Hg^0, Hg^{2+}, $Hg(OH)_2^0$, CH_3Hg^+, CH_3HgOH^0	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,03–1 μg Hg/L	
Anomalie	5–100 μg Hg/L	
Wartość progowa (TV), PL	1 μg Hg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,05 μg Hg/L (EQS – stężenie średnioroczne) 0,07 μg Hg/L (EQS – stężenie maksymalne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	1 μg Hg/L
	II	1 μg Hg/L
	III	1 μg Hg/L
	IV	5 μg Hg/L
	V	$>$ 5 μg Hg/L
MPL	EU	1 μg Hg/L
	PL	1 μg Hg/L
	WHO	6 μg Hg/L
	USA	2 μg Hg/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100) + 10 ml 0,5% $K_2Cr_2O_7$ na każde 1000 ml próby
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ASA	++
	ASF	++
	ICP-MS	+
PQL	0,5 μg Hg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	200,59	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M do BD, R = 1–n·100
	rozpad/biodegradacja	lotny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Wody podziemne mogą zawierać nieorganiczne i organiczne związki rtęci. Podstawowe nieorganiczne to rtęć metaliczna, oraz sole rtęci dwu i jednowartościowej. Organiczne to najczęściej metylortęć (CH_3Hg^+), etylortęć ($C_2H_5Hg^+$) i fenylortęć ($C_6H_5Hg^+$). Jony nieorganiczne często tworzą związki kompleksowe z chlorkami i siarczkami. Zarówno jony proste, jak i kompleksowe są silnie sorbowane przez stałe substancje mineralne i organiczne. Proces metylacji jest procesem biochemicznym znacznie wzmagającym mobilność rtęci. Zachodzi szczególnie przy niskiej zawartości tlenu, niskimpH i w obecności bakterii redukujących siarczany. Organiczne związki rtęci są silnie toksyczne dla większości organizmów żywych i człowieka (van Helvoort i in., 2006).

Zawartość związków rtęci i jej przemiany w wodach są skomplikowane (EPA, 1997) i zależą w dużym stopniu od warunków utleniająco-redukcyjnych (Eh) i odczynu (pH) wody (Lindqvist i in., 1991). W warunkach utleniających dominują lepiej rozpuszczalne formy dwudodatnie (np. Hg^{2+} lub wodorotlenki $Hg(OH)_2^0$). W warunkach beztlenowych rtęć metaliczna, siarczki i formy organiczne. Rozpuszczalność większości związków rtęci jest niska ale nawet rozpuszczalność rtęci metalicznej Hg^0 (ok. 25 μg/L) jest dostatecznie wysoka, aby wywoływać poważne zanieczyszczenie wód. Ze względu na lotność, obecność Hg^0 w płytkich wodach pozostaje w stanie bliskim równowagi z ciśnieniem parcjalnym par rtęci obecnych w powietrzu (van Helvoort i in., 2006).

Stężenia rtęci w opadach atmosferycznych w niezanieczyszczonych obszarach Europy oceniane są na 0,05 do 0,3 μg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Stężenia rtęci w naturalnych wodach podziemnych (tło hydrogeochemiczne) nie przekracza zwykle 1 μg/L (Macioszczyk, 1987) i może się wahać w granicach 0,5–3 μg/L. W rejonach złóż rtęci oraz antropogenicznych ognisk zanieczyszczeń stężenia Hg mogą wynosić 5–100 μg/L. Szerokie badania naturalnego tła hydrogeochemicznego prowadzone przez niemieckich hydrogeologów (Kunkel i in., 2004) stwierdzają zmienność górnej granicy tła od 0,03 μg/L (wulkanity) przez 0,08 μg/L (piaskowce) do 0,56 μg/L (nieskonsolidowane utwory piaszczyste).

Uwaga! Stężenia rtęci podawane w literaturze są bardzo zmienne, co częściowo wiąże się z lotnością rtęci, niewłaściwymi pojemnikami, konserwacją próbek i problemami analitycznymi. Np. w programie badań wód ze źródłowych odcinków rzek Europy wyniki z niektórych krajów nie zostały z tego powodu zaakceptowane w Atlasie Geochemicznym Europy (Salminen (red.), 2005).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokie, przekraczające tło hydrogeochemiczne, stężenia rtęci w wodach podziemnych są związane z występowaniem naturalnych złóż rtęci oraz z zanieczyszczeniami antropogenicznymi. Skażenie rtęcią wiąże się głównie z działalnością przemysłową i rolniczą. Również spalanie paliw: gazu ziemnego, ropy naftowej i węgla zawierających rtęć w ilościach rzędu μg/kg a nawet mg/kg jest źródłem rtęci w powietrzu, a w konsekwencji również przenikania jej do gleb i wód podziemnych. W Polsce szacuje się, że połowa emisji antropogenicznej rtęci pochodzi ze spalania węgli, a 25% z emisji przy produkcji cementu (Kabata-Pendias, Szteke, 2012) za (Hławiczka, 2008). W rejonach elektrowni węglowych rocznie z opadami atmosferycznymi opadało 2,6–3,2 g Hg/ha (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Gdyby całość była ługowana przez wody infiltrujące do warstw wodonośnych (w Polsce przeciętnie 1000 m^3/ha) stężenie w wodach podziemnych takich rejonów powinno wynieść 2,6–3,2 μg Hg/L.

Ogniska zanieczyszczeń przemysłowych to ścieki i odpady z zakładów farmaceutycznych, z produkcji pestycydów, produkcji chloru i ługu sodowego (10–100 g Hg na tonę produktu), przemysłu petrochemicznego, drzewnego, wytwarzającego akumulatory, termometry, farby, barwniki, lampy rtęciowe (składowiska stłuczki) itp. (Szpadt (red.), 1994). Wtórnym ogniskiem skażenia (dla ujęć brzegowych) są zanieczyszczone wody powierzchniowe i ich osady denne (Wisła, Odra, Bug i Narew – 0,01 do 2,8 μg/L (Dojlido, 1995)). Lotność organicznych związków metylortęci przetwarzanych biologicznie w osadach dennych i ulatniających się do atmosfery i migrujących tą drogą dalej, prowadzić może do wzrostu zawartości rtęci w wodach znajdujących się nawet z daleka od ognisk skażeń przemysłowych (Pawłowski, 1990).

Rtęć może przenikać do wód podziemnych ze ścieków. Aktualnie, ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego nie mogą zawierać więcej niż 60 do

200 μg Hg/L (stężenie średniodobowe) i odpowiednio 30 do 50 μg Hg/L (stężenie średnioroczne) zależnie od rodzaju ścieków (RMŚ, 2009).

Zawartość rtęci w otoczeniu składowisk odpadów komunalnych są zróżnicowane ale generalnie wysokie. W Polsce przykładowe wartości stężeń rtęci od 2,7 do 9,6 μg/L podaje (Klojzy-Karczmarczyk i in., 2003) oraz 6 do 16 μg/L (Kryza, Kryza, 2001).

Poważne ogniska zanieczyszczeń stanowi rolnicze wykorzystanie zawierających rtęć środków ochrony roślin (głównie fungicydy – grzybobójcze). Preparaty rtęciowe stosowano jako zaprawę nasion zwłaszcza w latach 70. XX wieku, w dawkach 3–10 g rtęci na 100 kg ziarna wysiewanego na hektar (Hermanowicz, 1984). Także stosowanie ścieków komunalnych i odpadów przemysłowych do nawożenia gleb stanowiło w przeszłości potencjalne ognisko zanieczyszczenia rtęcią.

Szerokie omówienie ognisk zanieczyszczeń środowiska rtęcią czytelnik może znaleźć w innej pozycji Biblioteki Monitoringu (Szpadt (red.), 1994).

Migrację rtęci do wód podziemnych ograniczają zjawiska sorpcji (opóźnienia migracji) i lotność rtęci Hg^0 i jej niektórych związków (metylortęci). Nie dysponujemy licznymi wartościami parametrów migracji rtęci. Prace (Roszak, 1990, 1991) wskazują, że opóźnienie migracji wywołane sorpcją nie jest wysokie (R = 1–2). Jednocześnie istnieją dane (por. rys. 3.18) o bardzo dużym opóźnieniu migracji rtęci w utworach piaszczystych (R > 100).

C Toksyczność

Związki rtęci są silnie toksyczne. Rtęć w związkach metylowych [$(CH_3)_2Hg$] jest najsilniej toksyczna, a jednocześnie najlepiej rozpuszczalna w wodzie. W wodach powierzchniowych może akumulować się w rybach, mięczakach i dalszym łańcuchu pokarmowym aż do człowieka (choroba Minamata – (Selinus i in., 2005)). Nieorganiczne związki rtęci kumulują się u człowieka głównie w nerkach, a organiczne w wątrobie, mózgu i układzie nerwowym. Działają destrukcyjnie na cały organizm (Seńczuk, 2005). Bioakumulacja rtęci i nieodwracalne często skutki działania wymagają znacznego ograniczenia dopuszczalnych stężeń w wodach powierzchniowych, ale także w wodach pitnych, gdzie MPL są następujące:

- POLSKA: 1 μg/L,
- EU: 1 μg/L,
- WHO: 6 μg/L,
- USA: 2 μg/L.

Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że część z ludzi pijących wodę zawierającą nieorganiczne związki rtęci w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może być narażona na uszkodzenie nerek.

Związki rtęci uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych. Dlatego rtęć znalazła się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia rtęć wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 9 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera środowiskową normę jakości (EQS) dla rtęci. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) średnioroczna zawartość rtęci nie może przekroczyć 0,05 μg/L, a maksymalne chwilowe stężenie nie może przekroczyć 0,07 μg/L. Jest to bardzo ostra norma znajdująca się w obrębie naturalnego tła hydrogeochemicznego wód podziemnych.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej” (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 0,2 μg/L rtęci uważa się za czyste (klasa A). Stężenie rtęci ponad 0,5 μg/L powinno być sygnałem do

szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 2.0 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Analiza rtęci jest trudna ze względu na konieczność oznaczania niskich stężeń rtęci oraz potrzebę oceny zarówno nieorganicznych jak i organicznych (najbardziej toksycznych) związków rtęci.

Rtęć w wodach podziemnych oznaczana jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Hg. Istnieją jednak testy terenowe, fotometryczne metodą zimnych par w spektrometrach DR2400/2500 lub DR 4000 pozwalające na oznaczenie rtęci w zakresie 0,1–2,5 μg/L (Hach, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania rtęci. (Standard methods, 2012) wymienia dodatkowo spektrometrię mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie.

D.1 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) (PN-EN 1483, 2007; PN-EN 12338, 2001)

Do oznaczania rtęci w wodzie można zastosować technikę absorpcyjnej spektrometrii atmowej (ASA), opisaną w normach: (PN-EN 1483, 2007) lub (PN-EN 12338, 2001). Można też opracować procedurę badawczą z zastosowaniem analizatora rtęci do bezpośredniego pomiaru.

Normy te opisują dwie metody oznaczania rtęci, w których jako reduktor stosuje się chlorek cyny(II) lub borowodorek sodu. Wybór metody uzależniony jest od dostępnego sprzętu i matrycy.

Metodą ASA można oznaczać rtęć w próbkach wody przeznaczonej do spożycia, wody powierzchniowej, w ściekach w zakresie stężeń 0,1–10 μg/L. Wyższe stężenia można oznaczać po rozcieńczeniu. Zakres ten pozwala tylko częściowo na oznaczenie naturalnych stężeń rtęci w wodach podziemnych.

Precyzja oznaczeń rtęci w próbkach wody pitnej w badaniach międzylaboratoryjnych (wyniki dla 22 laboratoriów) kształtuje się w warunkach powtarzalności na poziomie 15,8%, w warunkach odtwarzalności wynosi 30,1% (przy średnim stężeniu rtęci w analizowanych próbkach na poziomie 0,819 μg/L i odzysku na poziomie 101,5%) (PN-EN 1483, 2007).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń rtęci metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej:

- 0,5–10000 μg/L (AB 145);
- 0,05–1000 μg/L (AB 176);
- 0,3–5000 μg/L (AB 283);
- 0,1–2000 μg/L (AB 918).

D.2 Atomowa spektrometria fluorescencyjna (ASF) (PN-EN ISO 17852, 2009)

W normie (PN-EN ISO 17852, 2009) opisano metodę oznaczania rtęci w wodzie do spożycia, powierzchniowej, podziemnej i deszczowej, z zastosowaniem atomowej spektrometrii fluorescencyjnej.

Teoretyczny zakres liniowości krzywej kalibracji wynosi w przybliżeniu od 1 do 100 μg/L, w praktyce zakres roboczy wynosi często od 10 ng/L do 10 μg/L. Próbki zawierające rtęć w stężeniach większych można analizować po odpowiednim rozcieńczeniu.

Granica wykrywalności metody ASF zależy od wybranych warunków pracy i zakresu kalibracji. Stosując odczynniki o wysokim stopniu czystości, można uzyskać tę granicę mniejszą niż 1 ng/L. Czułość metody zależy od wybranych warunków pracy.

W tabeli 14.39.1 zestawiono dane dotyczące precyzji metody uzyskane w trakcie zorganizowanych w 1999 roku międzynarodowych badań międzylaboratoryjnych (PN-EN ISO 17852, 2009).

Tabela 14.39.1. Precyzja i odzysk oznaczeń rtęci w próbkach wody wg (PN-EN ISO 17852, 2009).

Rodzaj próbki	Liczba laboratoriów	Średnie stężenie rtęci [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Próbka ślepa z dodatkiem wzorca	18	24,35	121,8	12,13	33,07
Wzorzec	17	102,25	102,3	4,99	22,61
Wzorzec	20	16,83	168,3	15,78	45,14

Metoda ta nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód, chociaż za jej pomocą można oznaczać bardzo małe stężenia rtęci w próbkach wody (odpowiadające naturalnym stężeniom rtęci w wodach podziemnych).

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie rtęci wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007)[7] granica wykrywalności metodą ICP-MS dla rtęci wynosi 5 μg/L (^{200}Hg, ^{202}Hg) i niestety jest wyższa od wymaganej zgodnie z tabelą 18.1 wartości $DL_{max} = 0{,}3\ \mu$g/L. Granice wykrywalności są uzależnione od stosowanego przyrządu. Oznacza to, że metoda ICP-MS może być zastosowana do oznaczania rtęci w wodach podziemnych po zwalidowaniu w zakresie niskich stężeń tego pierwiastka. Ponadto metoda ICP-MS nie jest metodą referencyjną, co również wymusza konieczność udowodnienia jej równoważności z ww. metodami referencyjnymi.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód deklaruje następujący zakres oznaczeń rtęci metodą IC-MS: 0,1–1000 μg/L (AB 1050).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania rtęci w monitoringu środowiska wodnego to metody D1 i D2. Te same metody zalecają do stosowania autorzy katalogu.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia rtęci w zakresie jej naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

E.1 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie rtęci, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

[7] W opisie normy (PN-EN ISO 17294-2, 2006) nie ma rtęci, zatem należy napisać procedurę badawczą do jej oznaczania i zwalidować ją w pełnym zakresie.

F LITERATURA

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

EPA, 1997: *Fate and Transport of Mercury in the Environment*. Mercury Study Report to Congress. Vol. III. EPA-452/R-97-005. 376pp

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Hławiczka S., 2008: *Rtęć w środowisku atmosferycznym*. Przedsiębiorstwo Miern. Górniczego. Katowice.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J., Czajka K., 2003: *Jakość odcieków a wybór charakterystycznych wskaźników zanieczyszczenia wód wokół składowisk odpadów komunalnych*. Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom XI, cz. 2 – Gdańsk.

Kryza H., Kryza J., 2001: *Zanieczyszczenie wód podziemnych triasu opolskiego*. Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom X – Wrocław s. 33-44.

Kunkel R. Voigt H.J., Wendland F., Hannappel S., 2004: *Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt/Environment*, Band 47, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany, 204 S.

Lindqvist O. i in., 1991: *Mercury in the Swedish environment - Recent research on causes, consequences and corrective methods*. Water, Air and Soil Pollution. v. 55, Nr 1/2, p. 1-261.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Pawłowski L., 1990: *Chemia środowiska, cz. I*. 182 s. Wyd. Polit. Lubelskiej.

Roszak W., 1990: *Sorpcja, a proces migracji metali ciężkich w wodach podziemnych*. Zesz. Nauk. AGH, ser. Sozologia i Sozotechnika, z. 31.

Roszak W., 1991: *Kształtowanie się składu chemicznego płytkich wód podziemnych w pradolinie Odry w rejonie Wrocławia*. Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego. Wrocław. 174 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., [Edit], 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Seńczuk W. [red], 2005: *Toksykologia współczesna*. Wydawnictwa Lekarskie PZWL, Warszawa. 993 s.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Szpadt R. [Red.], 1994: *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wyd. PIOŚ Warszawa. 120 s.

van Helvoort PJ., Edmunds M., Griffioen J., 2006: *Behaviour and occurrence of inorganic substances in European groundwater*. [in] Griffionen J. i in., State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. BRIDGE, Deliverable 7 Chpt 5. Pp5-1-5-72. available electronically on the Web (2013) www.wfd-bridge.net.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN 12338:2001: *Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metody ze wzbogaceniem przez amalgamację*. PKN, Warszawa.

PN-EN 1483:2007: *Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metoda z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17852:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metoda atomowej spektrometrii fluorescencyjnej*. PKN, Warszawa.

14.40 Selen

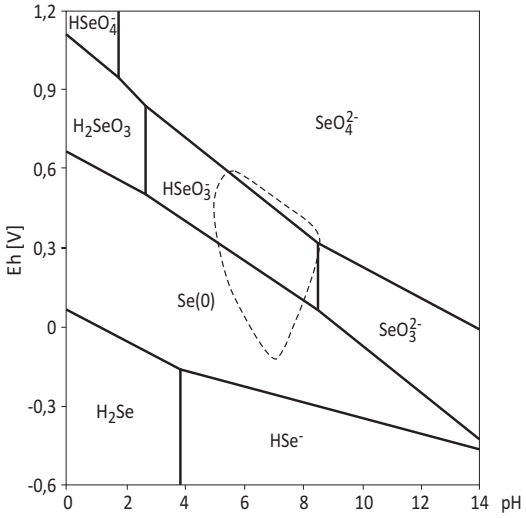
Parametr	**Selen (Se)**	(CAS 7782-49-2)
Jednostki	μg Se/L	
Typowe formy występowania w wodzie	$HSeO_3^-$, SeO_3^-2, SeO_4^{2-}, $HSeO_4^-$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,01–5 μg Se/L	
Anomalie	10–100 μg Se/L	
Wartość progowa (TV), PL	10 μg Se/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	20 μg Se/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	5 μg Se/L
	II	10 μg Se/L
	III	10 μg Se/L
	IV	50 μg Se/L
	V	>50 μg Se/L
MPL	EU	10 μg Se/L
	PL	10 μg Se/L
	WHO	40 μg Se/L
	USA	50 μg Se/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	AAS	++
	ICP-MS	++
	ICP-OES	+
PQL	5 μg Se/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	78,96(3)	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	D (R≈ n·10)
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Selen występuje w przyrodzie na kilku stopniach utlenienia (−2, 0, +4, +6) przy czym w środowiskach geochemicznych dominują formy cztero i sześciododatnie, natomiast forma dwuujemna jest najczęstsza w związkach organicznych (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Selen jest pierwiastkiem rzadkim, szeroko rozproszonym w skorupie ziemskiej. Jego zawartość zarówno w skałach magmowych, jak i osadowych rzadko przekracza 0,5 ppm, a zwiększone nagromadzenia obserwuje się w złożach siarki pochodzenia wulkanicznego (do 200 ppm) i minerałach siarczkowych (do 120 ppm) (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

W wodach podziemnych migracja selenu zależy od warunków redoks, odczynu wody i udziału mikroorganizmów (Macioszczyk, 1987). W wodach naturalnych selen występuje najczęściej w postaci anionowej (rys. 14.40.1): $HSeO_3^-$, SeO_3^{2-} (seleniny) i SeO_4^{2-}, $HSeO_4^-$ (seleniany), o właściwościach podobnych odpowiednio do siarczynów i siarczanów (Dojlido, 1995). Przy niskim Eh w obecności specyficznych bakterii,

utlenione formy selenu ulegają dość łatwej redukcji do selenu elementarnego $Se(_0)$, o bardzo małej rozpuszczalności w wodzie. Jeżeli w wodzie występuje żelazo, może się wówczas współstrącać z pirytem lub tworzyć minerał ferroselit $FeSe_2$ (Hem, 1989). W wodach o bardzo niskim potencjale redoks, charakterystycznym dla stref utrudnionej wymiany wód, selen migruje zwykle w postaci jonu HSe^-.



Rysunek 14.40.1. Zależność form występowania selenu od pH i Eh wg (Seby i in., 2001). Warunki obliczeń: stężenie rozpuszczonego selenu w wodzie na poziomie 10^{-6} mol/L (około 0,08 μg/L), temp. 25 °C, 1 atm.

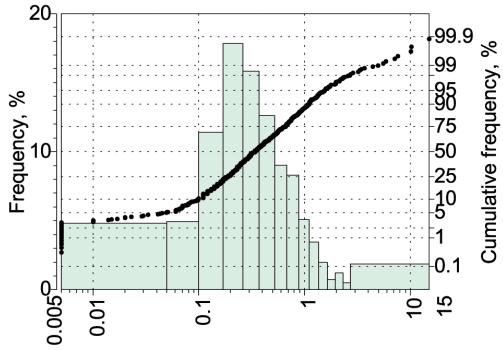
Stężenie selenu w wodach morskich i oceanicznych mieści się w przedziale 0,03–0,1 μg/L i jest przeważnie niższe od zawartości w wodach rzecznych i deszczowych. Zawartość selenu w wodach podziemnych strefy aktywnej wymiany wynosi od 0,13 do 1,78 μg/L (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). W próbkach wód pobranych z rzeki Warty stwierdzono stężenia selenu w zakresie 0,23–1,22 μg/L, a w wodach podziemnych doliny Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem od $<0{,}03$ do 3,85 μg/L, przy czym najwyższe stężenia odnotowano w rejonie Zakładów Chemicznych w Luboniu (Siepak, 2005). Największe stężenia selenu występują w wodach gruntowych i wgłębnych przepływających przez utwory bogate w selen (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ, stężenia selenu w wodach podziemnych Polski występują poniżej 20 μg/L (Blat, 2006). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany wykazują stężenia selenu od 0,01 do 7,63 μg/L z medianą 0,34 μg/L (rys. 14.40.2).

W wodach podziemnych USA zawartość selenu waha się w granicach od 0,17 do 92,46 μg/L z medianą 0,20 μg/L (Lee, Helsel, 2005). Migracja selenu w wodach podziemnych jest ograniczana przez sorpcję. Stałe podziału dla gruntów piaszczystych podawane w publikacji (Małecki i in., 2006) są na poziomie od 3,2 do 15,6 dm^3/kg, co oznacza opóźnienia $R \approx n \cdot 10$, czyli dużą intensywność sorpcji wg tabeli 12.2.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Głównym antropogenicznym źródłem selenu w środowisku są emisje przemysłowe (głównie spalanie węgla), stosowanie nawozów fosforowych i produkcja cementu. Również irygacja gleb w strefie klimatu suchego i gorącego może zwiększać zawartość Se (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Selen jest stosowany w przemyśle szklarskim, metali nieżelaznych, elektrotechnicznym, w medycynie weterynaryjnej, do produkcji farb, tworzyw sztucznych, pestycydów (Dojlido, 1995). Wzrost zawartości selenu



Rysunek 14.40.2. Rozkład stężeń selenu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

w stosunku do stężeń odnoszących się do warunków naturalnych zaobserwowano w Polsce już dawno na obszarach występowania zanieczyszczeń przemysłowych. Zanieczyszczenia te mogą być związane z odpadami przemysłu metalurgicznego, chemicznego (głównie produkcja barwników), fotoelektrycznego. Wyraźnie podwyższone zawartości selenu związane są też z zanieczyszczeniami rolniczymi. Stwierdza się również występowanie podwyższonych stężeń selenu w ściekach komunalnych i przemysłowych oraz w popiołach węgli kamiennych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Ścieki i zanieczyszczone wody powierzchniowe mogą w sprzyjających warunkach infiltrować do wód podziemnych. Stężenia takie mogą być dość wysokie, gdyż według (RMŚ, 2009) ogranicza się maksymalne stężenie selenu w ściekach wprowadzanych do wód do 1000 μg/L.

Selen wykazuje wielokrotne podwyższenie zawartości w stosunku do naturalnego tła w powietrzu rejonów miejskich i przemysłowych oraz w zasięgu emisji z elektrowni węglowych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Zastosowanie dodatku selenu do nawozów w Finlandii spowodowało, że jego zawartość w wodach rzek i strumieni wzrosła do 180 μg/L, a w osadach dennych do 4 ppm (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

C Toksyczność

Selen należy do pierwiastków, których zawartość w śladowych ilościach jest niezbędna do życia i zdrowia ludzi, a z kolei nadmiar jest szkodliwy. Spośród wszystkich elementów, selen ma jeden z najwęższych zakresów pomiędzy niedoborem w diecie (<40 μg/dobę), a poziomem toksycznym (>400 μg/dobę), co sprawia, że należy uważnie kontrolować jego spożycie (Fordyce, 2005). Przy zawartości selenu w osoczu krwi poniżej 30 ng/mL dochodzi do zaburzeń wynikających z niedoboru tego pierwiastka, natomiast zawartość powyżej 400 ng/mL prowadzi do objawów toksyczności (Ferrer i in., 1999).

W ostatnich latach w literaturze medycznej ukazało się wiele doniesień wykazujących niezbędność selenu dla organizmu ludzkiego i wykazujących różne właściwości lecznicze tego pierwiastka. Stwierdzono, że selen wzmaga odporność organizmu, aktywizuje witaminę E, poprawia krążenie, ogranicza rozwój nowotworów itd. (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Opóźnia także proces starzenia i zapobiega chorobom z tym związanych. Interakcje Se z Cd, Pb, Hg i As neutralizują ich działanie toksyczne przez tworzenie trudno rozpuszczalnych selenków (Kabata-Pendias, Szteke, 2012).

Niedobór selenu prowadzi do chronicznych chorób (deformacji i zaniku mięśni, uszkodzeń wątroby i trzustki itp. Istnieją duże obszary z niedoborem selenu w Chinach, na Syberii i w Północnej Korei, czego efektem jest endemiczne występowanie

chorób serca (choroba Keshan) oraz zaburzenia wzrostu i zmiany kostne (choroba Kashin-Beck) szeroko opisywane przez (Selinus i in., 2005).

Nadmierne stężenia selenu wywołują zaburzenia określane jako selenoza lub choroba alkaliczna. Schorzenie to występuje zarówno u ludzi, jak i zwierząt, a związane jest z terenami występowania gleb alkalicznych i torfowych z naturalnie dużą zawartością tego pierwiastka (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Selen zastępuje siarkę w glukozydach i białkach. W nadmiernych koncentracjach prowadzi do ciężkich zatruć u zwierząt i ludzi. Dawka w paszy powyżej 4 mg Se/kg wywołuje u bydła i owiec uszkodzenia centralnego układu nerwowego, spadek wagi i prawdopodobnie reprodukty wności (Migaszewski, Gałuszka, 2007). W organizmie człowieka nadmiar selenu zakłóca metabolizm licznych pierwiastków i uszkadza wątrobę. Właściwości toksyczne selenu znane są od dawna, pierwiastek ten jest uwzględniany we wszystkich przepisach sanitarnych dotyczących jakości wód do picia:

- POLSKA: 10 μg Se/L,
- EU: 10 μg Se/L,
- WHO: 40 μg Se/L,
- USA: 50 μg Se/L.

Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że selen jest niezbędnym składnikiem odżywczym. Jednak u części ludzi, którzy piją wodę zawierającą selen w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może dochodzić do wypadania włosów lub paznokci, drętwienia palców u rąk i nóg, a także problemów z krążeniem.

Związki selenu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych. Dlatego selen znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia selen wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla selenu. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość selenu nie może przekroczyć 20 μg Se/L.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Selen w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012). Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania selenu (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie selenu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Przybliżona granica oznaczalności selenu przy długości fali 196,089 nm wynosi 7 μg/L. Jest to wartość zbyt wysoka jeśli odniesiemy ją do typowych stężeń selenu w wodach podziemnych. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń selenu:

- 0,005–5000 mg/L (AB 145);
- 0,002–10,0 mg/L (AB 176);

- 0,005–1 mg/L (AB 918).

Zakresy te nie obejmują naturalnych stężeń selenu w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) opisuje sposób oznaczania równoległego selenu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności selenu tą metodą wynosi 2 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 15 do 150 μg/L. Laboratoria akredytowane wykonujące badania wód rzadko stosują tę metodą do oznaczania selenu.

W tabeli 14.40.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku selenu w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.40.1. Charakterystyka efektywności oznaczania selenu metodą ASA (za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie selenu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	11,90	99	5,7	23
Woda słodka	10,2	—	5,9	13,4
	85,2	—	2,9	20,8

D.3 Absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generacją wodorków (PN-ISO 9965, 2001)

W normie (PN-ISO 9965, 2001) opisano metodę oznaczania selenu, łącznie z selenem w związkach organicznych, w wodzie do picia, wodach podziemnych i powierzchniowych, w zakresie stężeń od 1 μg/L do 10 μg/L. Są to wartości zbyt wysokie jeśli odniesiemy je do typowych naturalnych stężeń selenu w wodach podziemnych.

Większe stężenia selenu można oznaczać po odpowiednim rozcieńczeniu próbki wody.

Metoda polega na spektrometrycznym pomiarze absorpcji atomowej selenu utworzonego przez termiczny rozkład wodorku selenu(IV). W warunkach tej metody, tylko Se(IV) ilościowo tworzy wodorek. Aby uniknąć błędów w oznaczaniu, selen na innych stopniach utlenienia powinien być przed oznaczaniem przeprowadzony w Se(IV). W wyniku reakcji z tetrahydroboranem sodu, w środowisku kwasu chlorowodorowego Se(IV) ulega redukcji do gazowego wodorku selenu (SeH_2). Absorbancję mierzy się przy długości fali 196,0 nm.

Według (PN-ISO 9965, 2001) w badaniach międzylaboratoryjnych 9 laboratoriów dla próbki wody do picia o stężeniu selenu 3 mg/L uzyskano odtwarzalność na poziomie 6,5% przy odzysku 97,4%.

D.4 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie selenu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności selenu metodą ICP-MS wynosi 10 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest wyższa od wymaganej zgodnie z tabelą 18.1 wartości $DL_{max} = 3\,\mu g/L$. jak również za wysoka do oznaczania naturalnych stężeń selenu w wodach podziemnych.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń selenu:

- 0,002–1 mg/L (AB 918);
- 0,01–1 mg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia selenu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania selenu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D4.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia selenu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej (D3).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie selenu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa, AGH Kraków.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko. Białystok, 342 s.

Ferrer E., Alegria A., Barbera R., Farre R., Lagarda M.J., Monleon J., 1999*: Whole blood selenium content in pregnant women*. The Science of the Total Environment 227, s. 139-143.

Fordyce F., 2005: *Selenium deficiency and toxicity in the environment*. [W:] Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P. (red.) Essentials of Medical Geology. Impacts of the natural environment on public health. Elsevier Inc., Amsterdam, s. 373-415.

Hem J.D., 1989: *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3rd ed. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 264 s.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy, 270 s.

Lee L., Helsel D., 2005: *Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States*. Applied Geochemistry 20, 1560-1570.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. Wyd. Geol., Warszawa, 475 s.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2007: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 448 s.

Małecki J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Poradnik metodyczny*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 249 s.

Migaszewski Z. M., Gałuszka A., 2007: *Podstawy geochemii środowiska*. Wyd. WNT, Warszawa, 574 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Seby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Borge G., Donard O. F. X., 2001: *A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C*. Chem. Geol. 171, s. 173–194.

Selinus O., Alloway B., Centeno J. A., Finkelman R. B., Fuge R., Lindh U., Smedley P. (red.), 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam, 812 s.

Siepak M., 2005: *Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem.* Wydawnictwo Naukowe Bogucki, Geologos 7, Monographiae 1, 172 s.

PN-ISO 9965:2001: *Jakość wody – Oznaczanie selenu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (technika wodorkowa)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

14.41 Srebro

Parametr	**Srebro (Ag)**	(CAS 7440-22-4)
Jednostki	μg Ag/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Ag^+, $AgCl^0$, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, $AgCl_4^{3-}$, $AgHS^0$, $Ag(HS)_2$, $Ag_2S_3H_2^{2-}$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–1 μg Ag/L	
Anomalie	50–150 μg Ag/L	
Wartość progowa (TV), PL	100 μg Ag/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	5 μg Ag/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	1 μg Ag/L
	II	50 μg Ag/L
	III	100 μg Ag/L
	IV	100 μg Ag/L
	V	>100 μg Ag/L
MPL	EU	nie określono
	PL	50 μg Ag/L
	WHO	nie określono
	USA	100 μg Ag/L (MPL drugorzędne)
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-MS	++
	ICP-OES	+
	AAS	+
PQL	1 μg Ag/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	107,8682	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	D–BD
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Srebro najczęściej towarzyszy złożom rud miedzi oraz rud cynkowo-ołowiowych i pozyskiwane jest jako produkt uboczny przy ich eksploatacji (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Rozpuszczalność srebra w wodach podziemnych jest ograniczona wyraźnie zróżnicowaną rozpuszczalnością związków, jakie srebro tworzy z podstawowymi anionami wód podziemnych. Rozpuszczalność Ag_2SO_4 wynosi na przykład 7,9 g/L, Ag_2CO_3 – 32 μg/L, AgCl – 1500 μg/L. W kwaśnych i słabo zasadowych wodach siarczanowych srebro może migrować na znaczne odległości. Jednak dopływ wód wzbogaconych w jony Cl^- natychmiast prowadzi do wytrącania chlorków srebra. W wodach złożowych zawartość srebra może lokalnie wynosić 20 000–26 000 μg/L, przy czym aureole wzbogacenia wód w ten metal sięgają 500–900 m (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Zawartość srebra w wodach podziemnych strefy aktywnej wymiany jest nieznaczna, zazwyczaj na poziomie od 0,19 do 0,44 μg/L, z wyższymi średnimi stężeniami

w strefach występowania lądowego zasolenia wód gruntowych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Stężenie srebra w wodach morskich i oceanicznych mieści się najczęściej w granicach 0,1–0,3 μg/L, natomiast w wodach rzek i jezior ilości te wynoszą od $<$0,005 do 0,21 μg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Zawartość w rzekach USA jest rzędu 0,0005 do 0,01 μg/L (Flegal i in., 1997). W wodach podziemnych USA zawartość srebra waha się w granicach 0,1 do 8 μg/L (Lee, Helsel, 2005). W naturalnych wodach mineralnych Europy zawartość srebra kształtuje się na poziomie od poniżej 0,002 do 112 μg/L z medianą $<$0,002 μg/L (Reimann, Birke (red.), 2010). Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ stężenia srebra w wodach podziemnych Polski występują poniżej 3 μg/L (Blat, 2006).

Jednym ze sposobów doczyszczania wody pitnej w kranie konsumenta jest stosowanie syntetycznych filtrów z wkładami z żywic jonowymiennych i z wkładami węgla aktywnego modyfikowanego związkami srebra (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Wykazano, że zawartość srebra w wodzie pitnej doczyszczanej w ten sposób wzrosła od $<$1 μg/L do 2,2–17,5 μg/L (Święcicka, Garboś, 2008) za (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Oznacza to w niektórych przypadkach stężenie powyżej dopuszczalnego w wodzie pitnej.

W wodach srebro migruje zazwyczaj w formie wolnego lub uwodnionego kationu oraz w postaci par jonowych, głównie z chlorkami: $AgCl^0$, $AgCl_2^-$, $AgCl_3^{2-}$, $AgCl_4^{3-}$ i związkami siarki dwuwartościowej: $AgHS^0$, $Ag(HS)_2^-$, $Ag_2S_3H_2^{2-}$ Łatwo tworzy także związki kompleksowe z substancjami organicznymi (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Naturalnie podwyższone zawartości srebra w wodach podziemnych i powierzchniowych związane są z obszarami srebronośnymi. Srebro uważane jest za dobry wskaźnik występowania złóż przy poszukiwaniach metodami hydrochemicznymi. Podwyższone stężenia srebra występują również w ściekach komunalnych i przemysłowych, a także w emisjach przemysłowych i z elektrowni węglowych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Stwierdzano występowanie srebra w wodach kopalnianych oraz w ściekach z produkcji błon fotograficznych (Hermanowicz i in., 1999). Wg (Masanet, 2002) odcieki ze składowiska odpadów elektronicznych zawierających srebro w lutowaniach mogą osiągnąć stężenie srebra do 3240 μg/L. Aktualnie dochodzą do tego nowe źródła srebra w środowisku wodnym. Wynika to z gwałtownego wzrostu produkcji tekstyliów i wyrobów plastikowych, do których wprowadza się nanocząsteczki srebra jako środek biobójczy. Problem oddziaływania nanocząsteczek srebra na człowieka jest jeszcze słabo opracowany, ale może stanowić istotne zagrożenie (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Według (Blaser i in., 2008) produkcja tego typu tekstyliów i plastików w 2010 roku może uwolnić do środowiska wodnego 15% całego srebra wprowadzanego do wód w Unii Europejskiej. Przykładowo podawane przez tych autorów stężenie srebra w rzece Ren może z tego tytułu osiągać do 0,3 μg/L. Ścieki i zanieczyszczone wody powierzchniowe mogą w sprzyjających warunkach infiltrować do wód podziemnych. Według (RMŚ, 2009) ogranicza się maksymalne stężenie srebra w ściekach wprowadzanych do wód do 100 μg/L.

C Toksyczność

Fizjologiczna funkcja srebra w organizmach zwierzęcych nie jest znana. Nadmiar jego natomiast powoduje nekrozę tkanek wątroby, objawowo podobną do braku selenu i witaminy E. Jest to efektem antagonizmu obu pierwiastków. Podobna interakcja zachodzi w stosunku do miedzi i przypuszczalnie także w stosunku do cynku. Zwiększona zawartość srebra w pożywieniu powoduje u człowieka przebarwienia skóry i błon śluzowych w formie niebieskoszarych plamek (tzw. argyria). Srebro jest najsilniej tok-

syczne dla ryb słodkowodnych. Powoduje zaburzenia transportu sodu i chloru przez membrany komórek skrzeli (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Związki srebra znajdujące się w wodzie w małych stężeniach mają właściwości bakteriobójcze. W dużych stężeniach srebro wykazuje silne działanie toksyczne. Możliwości występowania srebra w wodach są jednak ograniczone. Wysoka cena srebra powoduje, że zakłady przemysłowe, stosując srebro w procesach technologicznych, prowadzą na szeroką skalę regenerację srebra ze ścieków i odpadów (Hermanowicz i in., 1999).

Polskie przepisy sanitarne (RMZ, 2007), ustalają wartość 10 μg Ag/L jako górny poziom zawartości srebra w wodach przeznaczonych do spożycia. W USA określono dopuszczalna zawartość srebra jako standard drugorzędny, zalecany ale nie obligatoryjny (100 μg/L). (WHO, 2011) informuje, że dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną dla srebra. Podejście jest więc zróżnicowane. Dodatkowo za (Reimann, Birke (red.), 2010) można przytoczyć inne kraje o zróżnicowanej dopuszczalnej zawartości srebra w wodach pitnych: Albania, Grecja, Chorwacja – 10 μg/L, Rosja – 25 μg/L, Bośnia i Herzegowina, Czechy, Słowacja i Ukraina –50 μg/L, Austria – 80 μg/L, Szwajcaria – 100 μg/L.

Związki srebra uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych. Dlatego srebro znalazło się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia srebro wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla srebra. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP) zaliczonych do klasy I i II zawartość srebra nie może przekroczyć 5 μg Ag/L.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Srebro w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Ag. Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania srebra (Standard methods, 2012).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie srebra wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Przybliżona granica oznaczalności srebra przy długości fali 328,068 nm wynosi 4 μg/L. Jest to wartość zbyt wysoka jeśli odniesiemy ją do typowych stężeń srebra w wodach podziemnych. Norma nie podaje granic wykrywalności dla tego wskaźnika, gdyż są one uzależnione np. od rodzaju przyrządu, detektora, czy matrycy próbki, zatem będą się zmieniać.

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń srebra:

- 0,002–1 mg/L (AB 918);
- 0,01–10 mg/L (AB 1050)

Zakresy te nie obejmują naturalnych stężeń srebra w wodach podziemnych.

D.2 Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) opisuje sposób oznaczania równoległego srebra z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie pod-

ziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności srebra tą metodą wynosi 0,2 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 1 do 10 μg/L. Laboratoria akredytowane wykonujące badania wód rzadko stosują tę metodą do oznaczania srebra.

W tabeli 14.41.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku srebra w próbkach wody (za (PN-EN ISO 15586, 2005) w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.41.1. Charakterystyka efektywności oznaczania srebra metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie srebra [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	1,00	126	8,2	53,1
Woda słodka	0,774	—	8,2	56,9
	5,92	—	5,0	33,0

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie srebra wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności srebra metodą ICP-MS wynosi 1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest zdecydowanie niższa od wymaganej zgodnie z tabelą 18.1 wartości $DL_{max} = 30\,\mu g/L$.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń srebra:

- 0,05–1000 μg/L (AB 283);
- 1–1000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia srebra w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania srebra w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia srebra w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody (D3).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie srebra, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Blaser S.A.,Scheringer M., MacLeod M., Hungerbühler K., 2008: *Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles*. Science of the Total Environment, 390, 396-409.

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. WGGIOS AGH Kraków.

Flegal A.R., Rivera-DuarteI., Saiiudo-Wilhelmy S.A., 1997: *Silver Contamination in Aquatic Environments*. Reviews oj Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 148. pp 139-162

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizycznochemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270s.

Lee L., Helsel D., 2005: *Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States*. Applied Geochemistry, 20, 1560-1570.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Masanet E., 2002: *Assessing Public Exposure to Silver-Contaminated Groundwater from Lead-Free Solder: An Upper Bound, Risk-Based Approach*. Proceedings of the 2002 IEEE International Symposium on Electronics & Environment, San Francisco, California, IEEE. pp. 174–179.

Reimann C., Birke M. (red.), 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart, 268 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Święcicka D., Garboś S., 2008: *Ocena narażenia zdrowia ludzkiego związanego ze spożywaniem wody o podwyższonym poziomie stężenia srebra wymywanego z systemów filtrów dzbankowych*. Roczn. PZH 2010, tom 61, Nr 2. s.145-150.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

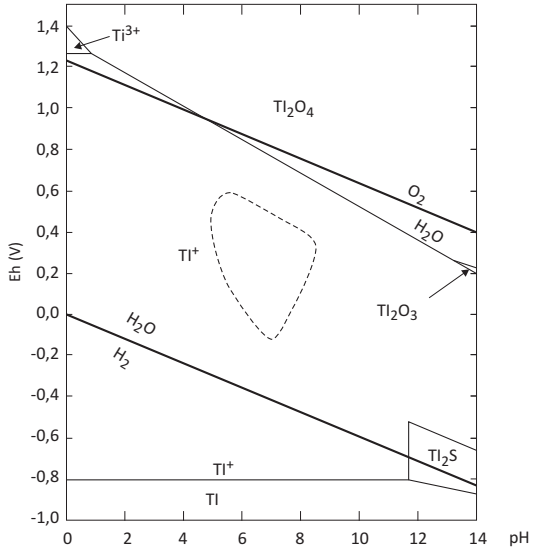
14.42 Tal

Parametr	**Tal (Tl)**	(CAS: 15035-09-3)
Jednostki	μg Tl/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Tl^+, $TlHCO_3^0$, $TlSO_4^-$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,01 μg Tl/L	
Anomalie	10–150 μg Tl/L	
Wartość progowa (TV), PL	20 μg Tl/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	2 μg Tl/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	1 μg Tl/L
	II	10 μg Tl/L
	III	20 μg Tl/L
	IV	100 μg Tl/L
	V	>100 μg Tl/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	2 μg Tl/L
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-MS	++
	ICP-OES	+
	AAS	+
	inne	+
PQL	2 μg Tl/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	204,3833	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	N ($R \approx n \cdot 1000$)
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Tal jest rzadkim, ale szeroko rozpowszechnionym w środowisku pierwiastkiem, o średniej zawartości w skorupie ziemskiej wynoszącej 0,85 ppm (Haynes (red.), 2013). W warunkach naturalnych występuje szczególnie w rudach siarczkowych różnych metali, ale zwykle w niskich stężeniach. Istnieje tylko kilka obszarów, z naturalnie bardzo wysokim stężeniem talu IPCS (1996). Formy występowania talu w wodach naturalnych, decydujące m.in. o jego ruchliwości i toksyczności, budzą kontrowersje (Lin, Nriagu, 1998). Przyjmuje się powszechnie, że większość talu rozpuszczonego w wodach słodkich występuje w formie jonu jednowartościowego Tl^+ (rys. 14.42.1), jednak w warunkach silnie utleniających oraz w wodach morskich może dominować tal trójwartościowy (IPCS, 1996). W środowisku redukującym jony talowe tworzą siarczki – praktycznie nierozpuszczalny Tl_2S (Lee, 1971) za (Dojlido, 1995). Chociaż stabilność formy Tl^+ w wodach naturalnych, w szerokim zakresie pH i Eh, wskazuje

na wysoką mobilność talu, to jednocześnie występują procesy geochemiczne, które prawdopodobnie ją ograniczają. Dowodem ograniczonej ruchliwości talu są niskie stężenia, typowe dla większości wód powierzchniowych i podziemnych (Shand i in., 1998). Tal jest silnie wiązany przez minerały ilaste, wodorotlenki Fe i Mn oraz substancję organiczną (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).



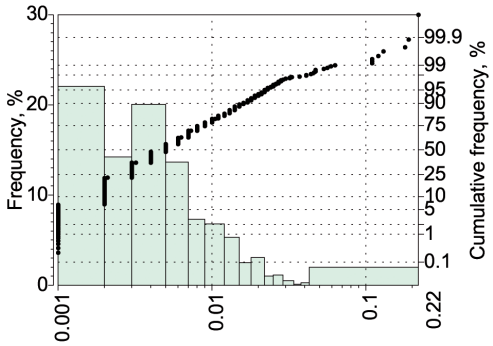
Rysunek 14.42.1. Zależność form występowania talu od pH i Eh, przy stężeniu talu w wodzie na poziomie 2 μg/L (Vink, 1993).

Stężenia talu pomierzone w wodach naturalnych mieszczą się w przedziale od $<$ 0,0005 do 99 μg/L, z charakterystycznym zakresem stężeń dla większości wód podziemnych i powierzchniowych wynoszącym 0,0001–0,01 μg/L (Shand i in., 1998). Największe stężenia talu są najczęściej związane z występowaniem wód geotermalnych, chociaż mogą w nich występować również zawartości na poziomie kilku setnych μg/L. W wodzie morskiej stężenie talu kształtuje się na poziomie 0,012–0,016 μg/L (Flegal, Patterson, 1985). Przedstawione w pracy Lukaszewski i in. (1996) wyniki dla pojedynczej próbki wody z Bałtyku wykazały stężenie 0,061 μg Tl/L, a w przypadku pojedynczych próbek pobranych z trzech rzek Polski (Warta, Odra i Pilica) jego zawartość mieściła się w zakresie 0,005–0,017 μg/L. W wodach cieków powierzchniowych Beskidu Sądeckiego stężenie talu jest mało zróżnicowane, nie przekraczając wartości 0,005 μg/L (Kicińska, 2010).

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany wykazują stężenia talu w zakresie powyżej dwóch rzędów wielkości od $<$0,002 do 0,22 μg/L z medianą 0,005 μg/L (rys. III.3.4.22/2). Podobny zakres stężeń oraz wartość mediany (0,007 μg Tl/L) określono dla wód podziemnych w utworach krystalicznych w Norwegii (Frengstad i in., 2000). Z kolei dla „wód butelkowanych" (otrzymywanych z wód podziemnych) Europy wartość mediany również jest podobna (0,004 μg Tl/L), ale już zakres stężeń blisko o rząd wielkości większy. Wody pobrane z kranów miast europejskich wykazują stężenia talu w przedziale od $<$0,001 do 0,14 μg/L, przy medianie wynoszącej 0,004 μg/L (Reimann, Birke (red.), 2010).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Źródłem wysokich stężeń talu w wodach są zazwyczaj zanieczyszczenia antropogeniczne emitowane przez huty metali (głównie Pb, Zn i Cu), przemysł cementowy, elektrownie węglowe (głównie opalane węglem brunatnym) i rafinerie ropy naftowej.



Rysunek 14.42.2. Rozkład stężeń talu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na lognormalny charakter rozkładu.

W wodach powierzchniowych drenujących obszar górniczy w New Brunswick w Kanadzie, na którym dochodziło do wypływów z osadników odpadów poflotacyjnych z przeróbki metali, odnotowano stężenia talu do 88,3 μg/L (Zitko i in., 1975). W wodach rzek przepływających w sąsiedztwie cementowni w Lengerich w Niemczech odnotowano stężenie talu na poziomie 7,3 μg/L w odległości 1 km od zakładu. Wraz z odległością od zakładu następował spadek stężenia, do 1,8 μg/L (w odległości 5 km) i 1,0 μg/L (w odległości 10 km) (Mathys, 1981). Wysokie stężenia talu mogą zawierać wody towarzyszące złożom ropy naftowej, aż do 670 μg/L (Korkisch, Steffan, 1979).

Eksploatacja i hutnictwo rud Zn-Pb w rejonie olkuskim prowadzi m.in. do zwiększonych stężeń szeregu pierwiastków śladowych w wodach podziemnych, w tym talu (Rajchel, 2008). W ciekach powierzchniowych rejonu olkuskiego stwierdzono stężenia talu od $<0{,}01$ do 6,76 μg/L (Helios-Rybicka i in., 2004), a w dwóch niewielkich ciekach będących odbiornikami wód z kopalni Trzebionka odnotowano stężenia 0,21 i 0,32 μg/L (Lukaszewski i in., 2010). Obecność talu w zanieczyszczonych wodach powierzchniowych stwarza możliwość przenikania zanieczyszczeń do pozostających z nimi w kontakcie hydraulicznym wód podziemnych. Aktualnie, ścieki oczyszczone wprowadzane w Polsce do środowiska wodnego mogą zawierać do 1000 μg Tl/L (RMŚ, 2009).

C Toksyczność

Tal jest pierwiastkiem toksycznym dla wszystkich organizmów (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Dotychczas poznano jedynie szkodliwe działanie tego metalu. Jest równie toksyczny przy pobieraniu drogą pokarmową, jak i wskutek wdychania pyłów lub par oraz wchłaniania przez skórę (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Objawy ostrego zatrucia talem generalnie przebiegają według następującej kolejności: po pierwsze brak apetytu, wymioty, depresja, później biegunka, zmiany skórne (m.in. czyraki, wypadanie włosów), a następnie duszności i zaburzenia układu nerwowego. Wreszcie, niewydolność oddechowa prowadząca do śmierci (IPCS, 1996).

Najbardziej trujące są dwuwartościowe związki talu, ale również jedno i trójwartościowe wykazują silne działanie toksyczne. Nadmiar talu jest usuwany z organizmu powoli, natomiast powoduje on zwiększone wydalanie selenu (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Rozpuszczalne w wodzie sole talu (siarczan, węglan, octan) są najbardziej toksyczne i zgon następuje już po spożyciu śladowych ilości (Shand i in., 1998). Ze względu na toksyczność dla ludzi, stosowanie talu jako środka przeciwko gryzoniom zostało zakazane w wielu krajach. Zazwyczaj doustne przyjęcie od 20 do 60 mg Tl/kg masy ciała powoduje zejście śmiertelne w ciągu jednego tygodnia. Dla

ogólnej populacji, środowiskowe narażenie na tal nie stanowi zagrożenia dla zdrowia. Łączne spożycie oszacowano na mniej niż 0,005 mg Tl/dzień, a zdecydowana jego większość pochodzi z żywności. Woda pitna i powietrze ogólnie mają bardzo mały udział w spożyciu talu; łączne spożycie talu z wodą pitną zostało oszacowane na $<0{,}001$ mg/dzień dla większości ludzi (IPCS, 1996).

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia, podobnie jak w Polsce, w większości regulacji nie określono granic dopuszczalnych zawartości talu. Dopuszczalne stężenia talu w wodach pitnych wprowadziły m.in. Chiny (za (Xiao i in., 2011)) oraz Rosja (za (Frengstad i in., 2000)), w obydwu przypadkach na poziomie 0,1 μg/L, tj. znacznie niższe niż w USA (2 μg/L).

Przepisy USA podają także dla talu wartość MCLG[8] $= 0{,}5\,\mu$g/L. Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że u części ludzi pijących wodę zawierającą tal w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może dochodzić do wypadania włosów, zmian we krwi oraz zaburzeń czynności nerek, jelit lub wątroby.

Związki talu uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych. Dlatego tal znalazł się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska RMŚ (2011b) wymienia tal wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 Nr 257, poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla talu. Zgodnie z załącznikiem 6 w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP)zaliczonych do klasy I i II zawartość talu nie może przekroczyć 2 μg Tl/L.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Tal w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012) – 3500-Tl. Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania talu (Standard methods, 2012).

Śladowe zawartości talu w wodach można również oznaczać metodą woltamperometryczną, np. stripingową woltamperometrią impulsową różnicową w układzie przepływowym (FI-DPASV). Granica wykrywalności tą metodą kształtuje się na poziomie 50 pg/L. Metoda jest prosta, selektywna i precyzyjna. Pozwala jednak na oznaczenie tylko jednego wskaźnika w próbce, ponadto przygotowanie próbki do analizy (zatężanie) jest czasochłonne, zależne od mierzonego stężenia talu. Szczegóły można znaleźć w literaturze (Lukaszewski i in., 1996, 2010).

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Wśród pierwiastków wymienionych w referencyjnej normie (PN-EN ISO 11885, 2009) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)" nie ma talu. Zatem należy na podstawie tej normy napisać procedurę badawczą oznaczania tego pierwiastka w wodzie i przeprowadzić pełną jej walidację.

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Deklarują one następujące zakresy oznaczeń talu:

- 0,002–5000 mg/L (AB 145);
- 0,001–10,0 mg/L (AB 176);
- 0,002–1 mg/L (AB 918);

[8] MCLG to poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej, poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

- 0,2–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te nie obejmują naturalnych stężeń talu w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) opisuje sposób oznaczania równoległego talu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności talu tą metodą wynosi 1 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 6 do 60 μg/L. Laboratoria akredytowane wykonujące badania wód rzadko stosują tę metodą do oznaczania talu.

W tabeli 14.42.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku talu w próbkach wody (za PN-EN ISO 15586:2005 w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.42.1. Charakterystyka efektywności oznaczania talu metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie talu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	37	103	6,6	19,9
Woda słodka	4,2	—	3,4	40,6
	27,7	—	3,0	40,7

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie talu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności talu metodą ICP-MS wynosi 0,1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest zdecydowanie niższa od wymaganej zgodnie z tabelą 18.1 wartości $DL_{max} = 6\,\mu g/L$.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń talu:

- 0,05–1000 μg/L (AB 283);
- 0,1–1000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te nie obejmują naturalnych stężeń talu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania talu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1–D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia talu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody (D3).

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie talu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F LITERATURA

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko. Białystok, 342 s.

Flegal A.R., Patterson C.C., 1985: *Thallium concentration in seawater*. Mar. Chem. 15, s. 327-331.

Frengstad B., Midtgard A.K., Banks D., Krog J.R., Siewers U., 2000: *The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques*. The Science of the Total Environment 246, s. 21-40.

Helios-Rybicka E., Rajchel B., Wójcik R., 2004: *Ocena wpływu przemysłu Zn-Pb Olkusz-Bukowno na zanieczyszczenie talem wód powierzchniowych*. Geologia 30, z. 2, s. 127-140.

Haynes W.M. (red.), 2013: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 93rd Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. Internet Version 2013.

IPCS, 1996: *Thallium*. Environmental health criteria, 182. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270s.

Kicińska A., 2010: *Uwarunkowania jakości wód powierzchniowych Beskidu Sądeckiego*. Wyd. AGH, Kraków, 144 s.

Korkisch J., Steffan I., 1979: *Determination of thallium in natural waters*. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 6, s. 111-118.

Lin T.-S., Nriagu J.O., 1998: *Speciation of Thallium in Natural Waters*. [W:] Nriagu J.O. (red.) *Thallium in the Environment*. Wiley & Sons, New York, s. 31-43.

Lin T.-S., Nriagu J.O., 1999: *Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin*. Analytica Chimica Acta 395, s. 301-307.

Lukaszewski Z., Zembrzuski W., Piela A., 1996: *Direct determination of ultratraces of thallium in water by flow-injection-differential-pulse anodic stripping voltammetry*. Anal. Chim. Acta 318, s. 159-165.

Lukaszewski Z., Jakubowska M., Zembrzuski W., Karbowska B., Pasieczna A., 2010: *Flow-Injection Differential-Pulse Anodic Stripping Voltammetry as a Tool for Thallium Monitoring in the Environment*. Electroanalysis 22, No. 17-18, s. 1963-1966.

Mathys W., 1981: *Thallium in river sediments of North-West Germany: Its sources of input and its relation to other heavy metals*. [W:] Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Amsterdam, Commission of the European Communities, WHO, s. 347-350.

Rajchel B., 2008: *Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska*. Praca doktorska, AGH, Kraków, 158 s.

Reimann C., Birke M. (red.), 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart, 268 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Shand P., Edmunds W.M., Ellis J., 1998: *The hydrogeochemistry of thallium in natural waters*. [W:] Arehart G.B., Hulston J.R. (red.) Water-Rock Interaction 9, Balkema, Rotterdam, s. 75-78.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Vink B.W., 1993: *The behaviour of thallium in the (sub)surface in terms of Eh and pH*. Chem. Geol. 19, s. 119-123.

Xiao T., Yang F., Li S., Zheng B., Ning Z., 2012: *Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective*. Science of the Total Environment 421-422, s. 51–58.

Zitko V., Carson W.V., Carson W.G., 1975: *Thallium: Occurrence in the Environment and Toxicity to Fish*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13, s. 23-30.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

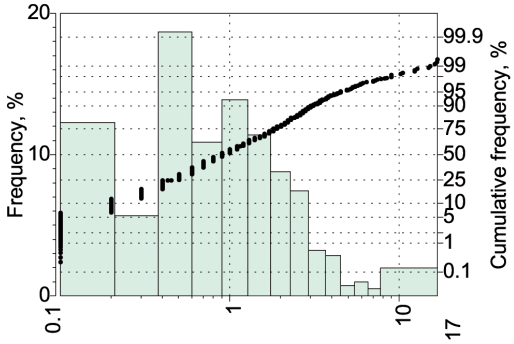
14.43 Tytan

Parametr	**Tytan (Ti)**	(CAS: 7440-32-60)
Jednostki	μg Ti/L	
Typowe formy występowania w wodzie	Ti^{4+}	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,5–10 μg Ti/L	
Anomalie	50–500 μg Ti/L	
Wartość progowa (TV), PL	100 μg Ti/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	50 μg Ti/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	10 μg Ti/L
	II	50 μg Ti/L
	III	100 μg Ti/L
	IV	500 μg Ti/L
	V	>500 μg Ti/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	HDPE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-OES	++
	ICP-MS	++
PQL	5 μg Ti/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	47,867	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M do BD
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Tytan należy do pierwiastków słabo migrujących w typowych, obojętnych wodach naturalnych strefy aktywnej wymiany wód. W niskozmineralizowanych wodach podziemnych stężenia tytanu są zazwyczaj na poziomie 0,64 do 2,65 μg/L (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ stężenia tytanu w wodach podziemnych Polski stwierdzane są w przedziale od <2 do 170 μg/L (Blat, 2006). Średnia zawartość tytanu w wodach morskich wynosi 0,4 do 1 μg/L, a rzek i jezior 5 μg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.43.1) wykazują stężenia tytanu od $<0{,}1$ do 16,8 μg/L z medianą 0,9 μg/L.

W wodach podziemnych i powierzchniowych tytan występuje jako dwu- i czterododatni. W większości przypadków, w warunkach utleniających, w wodach podziemnych dominują specjacje tytanu czterododatniego, takie jak Ti^{4+} (Standard methods, 2012).



Rysunek 14.43.1. Rozkład stężeń tytanu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Nieznaczna rozpuszczalność związków tytanu powoduje, że rzadko w wodzie pojawiają się stężenia wyższe niż kilkadziesiąt μg/L. Źródłem podwyższonych stężeń tytanu w wodach podziemnych mogą być zanieczyszczenia antropogeniczne, w strefach znajdujących się pod wpływem emisji z wytwórni stali tytanowych lub farb tytanowych. Świadczą o tym podwyższone zawartości tytanu w glebach w otoczeniu takich obiektów. Nie stwarza to na razie istotnego problemu środowiskowego (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

W odciekach z procesu podziemnego zgazowania węgla w GZW stwierdzano 400 μg/L tytanu (Kapusta i in., 2010).

C Toksyczność

Rola tytanu w stosunku do organizmów żywych i człowieka nie jest jednoznaczna. Dotyczy to szczególnie oddziaływania przez wodę. Szereg autorów nie przypisuje mu charakteru toksycznego przy stężeniach, z którymi spotykamy się w wodach (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Z drugiej strony tytan znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd Rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) podaje wartości graniczne wskaźników jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Zgodnie z załącznikiem 6 tego rozporządzenia w jednolitych częściach wód powierzchniowych zaliczonych do klasy I i II zawartość tytanu nie może przekroczyć 50 μg/L. Ogranicza się również maksymalne stężenie w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi Ti poniżej 1000 μg/L (RMŚ, 2009).

Główne negatywne działanie tytanu na człowieka może następować z powodu zanieczyszczenia powietrza i wnoszone jest do organizmu przez płuca. Drobne cząsteczki pyłów zawierających minerały tytanu mogą podrażniać tkanki i prowadzić do ich schorzeń. Najczęstsze przypadki chorób płucnych zanotowano u pracowników narażonych na wdychanie pyłów wzbogaconych w tytan (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

Ostatnio przypisuje się negatywną wpływ na zdrowie i środowisko nanocząsteczkom TiO_2 przez oddziaływanie na poziomie komórkowym. Głównym źródłem nanocząsteczek jest żywność (Kabata-Pendias, Szteke, 2012). Badania wykazały, że ponad 30% Ti w żywności znajduje się w formie nanocząsteczek. Nanocząsteczki rozumiane są jako cząstki o rozmiarach 1 do 100 nm, które mogą mieć własności całkowicie odmienne niż zwykła masa tego samego materiału. (Scheringer, 2008) sygnalizuje np., że nanocząsteczki TiO_2 są obecne w wodach. Mogą one stanowić problem i wymagają dalszych specjalistycznych badań.

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia w żadnej regulacji nie ma podanych granic dopuszczalnych zawartości tytanu.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Tytan w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych. Metodą dającą stosunkowo najlepsze wyniki jest metoda ICP-MS (Standard methods, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania tytanu (D1, D2).

D.1 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie tytanu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). W opisie normy nie ma tytanu, zatem do jego oznaczania w wodach należy napisać procedurę badawczą i przeprowadzić pełną walidację w odpowiednim zakresie stężeń.

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla tytanu wynosi 1 μg/L (^{48}Ti). Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 30\,\mu g/L$.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujący zakres oznaczeń tytanu: 20–400 μg/L (AB 1050). Zakres ten nie obejmuje naturalnych stężeń tytanu w wodach podziemnych.

D.2 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie tytanu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Granica oznaczalności tytanu tą metodą wynosi 1 μg/L (przy długości fali 336,123 nm), jest więc niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 30\,\mu g/L$.

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Przykładowe zakresy oznaczeń tytanu tą metodą są następujące:

- 0,0005–5000 mg/L (AB 145);
- 0,0005–10,0 mg/L (AB 176);
- 0,002–15 mg/L (AB 283);
- 0,005–1 mg/L (AB 918);
- 0,02–0,4 mg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują naturalne stężenia molibdenu w wodach podziemnych.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania tytanu w monitoringu środowiska wodnego to metody D1 i D2.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D1 (ICP-MS).

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia tytanu w zakresie naturalnych stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium

konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie tytanu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Blat I., 2006: Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych. Praca dyplomowa. AGH Kraków.

Kabata-Pendias A., Pendias, H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270 s.

Kapusta K., Stańczyk K., Korczak K., Pankiewicz M., Wiatowski M., 2010: *Wybrane aspekty oddziaływania procesu podziemnego zgazowania węgla na środowisko wodne*. Prace Naukowe GIG Górnictwo I Środowisko. Nr 4, s. 17-27.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Scheringer M., 2008: *Nanoecotoxicology: Environmental risks of nanomaterials*. Nature Nanotechnology 3, 322 – 323.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

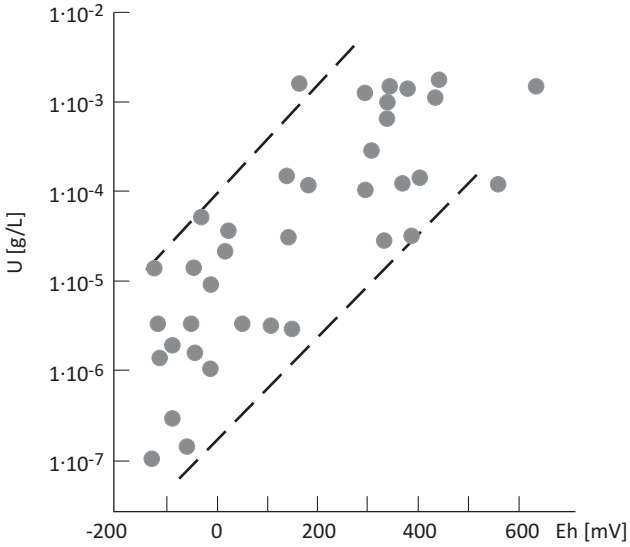
14.44 Uran

Parametr	**Uran (U)**	(CAS: 15117-96-1)
Jednostki	μg U/L	
Typowe formy występowania w wodzie	UO_2^{2+}, UO_2OH^+, $UO_2(CO_3)^{2-}$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,003–3 μg U/L	
Anomalie	5-n·1000 μg U/L	
Wartość progowa (TV), PL	30 μg U/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	9 μg U/L
	II	9 μg U/L
	III	30 μg U/L
	IV	100 μg U/L
	V	>100 μg U/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	30 μg U/L
	USA	30 μg U/L
Pobór próbek	pojemniki	HDPE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-MS	++
	inne	++
PQL	0,1 μg U/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	238,0289	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M do BD (R = 1–n·10)
	rozpad/biodegradacja	$t_{1/2} = 4{,}46 \times 10^9$ lat (^{238}U)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

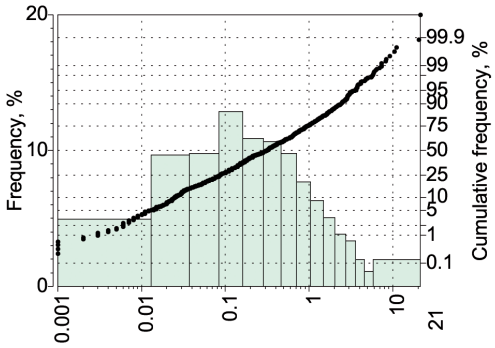
Uran ma liczbę atomową 92, a masę atomową 238. Może występować na kilku głównych stopniach utlenienia (+2, +3, +4, +5 i +6). W wodach występuje najczęściej jako +4 i +6. W składzie izotopowym (^{234}U, ^{235}U i ^{238}U), w warunkach naturalnych dominuje ^{238}U (99,275%). Uran należy do pierwiastków promieniotwórczych, chociaż dominujący w naturze ^{238}U, jest dość stabilny (czas półrozpadu to $4{,}46\times10^9$ lat). Uran należy do pierwiastków słabo migrujących w wodach w warunkach redukcyjnych, gdzie występuje jako czterododatni. Lepsze warunki do migracji uranu stanowią warunki utleniające (rys. 14.44.1), gdzie występuje na szóstym stopniu utlenienia. W typowych, obojętnych lub słabo alkalicznych wodach naturalnych strefy aktywnej wymiany wód uran występuje najczęściej w formie kationów UO_2^{2+} i UO_2OH^+ tworzy także często kompleksowe jony z węglanami, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$. Możliwe są także kompleksowe jony z fluorkami, fosforanami i substancjami organicznymi.

W niskozmineralizowanych wodach podziemnych stężenia uranu są zazwyczaj na poziomie poniżej 10 μg/L (Hem, 1989; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Średnia za-



Rysunek 14.44.1. Zależność stężenia uranu w wodzie od potencjału utleniająco- redukcyjnego (wg (Samarina, 1977), za (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002)).

wartość uranu w wodach morskich wynosi 3,2 μg/L, a rzek i jezior 0,04 d0 4 μg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.44.2) wykazują stężenia uranu od $<$0,002 do 11,1 μg/L z medianą 0.32 μg/L.



Rysunek 14.44.2. Rozkład stężeń uranu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005).

W wodach podziemnych Polski stosunkowo niskie stężenia 0,002 do 0,83 μg/L z medianą 0,012 μg/L stwierdzano w piaskach neogeńskich GZWP 451 (rys. 3.7). W wodach podziemnych w rejonach występowania rud uranowych stężenia uranu mogą przekraczać 1000 μg/L (Hem, 1989).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Źródłem podwyższonych stężeń uranu w wodach podziemnych mogą być naturalnie wysokie stężenia w rejonie występowania złóż uranowych, oraz zanieczyszczenia antropogeniczne, związane z rejonami wydobycia i przeróbki złóż uranu, w strefach odpływu ścieków z elektrowni jądrowych, ale także fabryk produkujących nawozy fosforowe i w rejonie elektrowni spalających węgiel lub ropę naftową (Reimann, de Caritat, 1998). Podwyższone stężenia uranu mogą też występować w rejonach intensywnego stosowania nawozów fosforowych.

W Polsce (Chau i in., 2011) stwierdzali w wodach w rejonie sztolni po eksploatacji uranu w Sudetach aktywności ^{238}U do 1446 mBq/L, co odpowiada w przybliżeniu zawartości uranu na poziomie 120 μg/L. (Rapantowa i in., 2012) podaje stężenia uranu w wodach nieczynnych kopalń uranu w Czechach opróbowanych w 2010 roku – większość wód miała stężenia uranu w przedziale od 10 do 450 μg/L. Wody odpływające ze stosunkowo niedawno zamkniętych kopalń mają stężenie uranu w górnym przedziale stężeń, a kopalnie zamknięte od ponad 40 lat poniżej 30 μg/L. Anomalne stężenia rzędu kilku tysięcy μg/L (maksymalnie 6430 μg/L) stwierdzono w kilku przypadkach w wodach związanych z głębszymi strefami przepływu. Szersze omówienie problemu zawiera monografia w języku czeskim (Grmela (red.), 2012).

C Toksyczność

Uran może oddziaływać na organizmy żywe radiologicznie przez emitowane promieniowanie własne oraz produktów rozpadu, szczególnie radu i radonu występujących w wodach podziemnych. Niezależnie od oddziaływania radiologicznego również toksyczność chemiczna uranu jest istotna. Jego nadmierne stężenie może powodować uszkodzenie nerek i działać rakotwórczo. W przypadku wód pitnych toksyczność chemiczna uranu jest oceniana jako bardziej istotna od oddziaływania radiologicznego. Z tego powodu zalecany aktualnie dopuszczalny poziom zawartości uranu w wodach pitnych został ustalony przez WHO na 30 μg/L, jednak ze względu na niepewność naukowych podstaw oceny toksyczności jest to wartość prowizoryczna (WHO, 2011,b).

Polskie przepisy uwzględniają tylko oddziaływanie radiologiczne, przez określenie całkowitej dopuszczalnej dawki promieniowania ustalonej na 0,10 mSv/rok (RMZ, 2010). Zdefiniowanie dawki pochłoniętej dla indywidualnych izotopów wymaga dość złożonych obliczeń wymagających wielu założeń, dlatego nie przytoczono ich tutaj, odsyłając do właściwego rozporządzenia Rady Ministrów (RRM, 2005).

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia, podobnie jak w Polsce, w większości regulacji nie ma podanych granic dopuszczalnych zawartości uranu:

- Polska nie określono (ocena radiologiczna w ramach całkowitej dopuszczalnej dawki promieniowania 0,1 mSv/rok);
- EU nie określono (ocena radiologiczna w ramach całkowitej dopuszczalnej dawki promieniowania 0,1 mSv/rok);
- WHO 30 μg/L;
- USA 30 μg/L.

W przepisach USA (SDWA, 2012) podano także w języku nietechnicznym, że niektórzy ludzie pijący wodę zawierającą uran w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, mogą być narażeni na zwiększone ryzyko zachorowań na raka oraz toksyczne oddziaływanie na nerki.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Uran w wodach podziemnych oznaczany jest w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012).

(RMŚ, 2011a) nie określa metod referencyjnych, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego do oznaczania uranu.

(WHO, 2011) sugeruje metodę ICP MS jako odpowiednią dla oceny wód pitnych z granicą oznaczalności na poziomie 0,01 μg/L. (Standard methods, 2012) zalecają metodę radiochemiczną lub izotopową. W polskiej literaturze dobrze opracowaną metodykę preparatyki chemicznej oraz oznaczenia uranu w wodach metodą radiochemiczną opublikował (Chau, 2010).

D.1 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczanie uranu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20). W opisie normy nie ma tytanu, zatem do jego oznaczania w wodach należy napisać procedurę badawczą i przeprowadzić pełną walidację w odpowiednim zakresie stężeń.

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla uranu wynosi 0,1 $\mu g/L$ (^{238}U). Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu.

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń uranu:

- 0,05–1000 $\mu g/L$ (AB 283);
- 0,1–1000 $\mu g/L$ (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia tytanu w wodach podziemnych.

D.2 Metoda radiochemiczna

Metoda radiochemiczna stosowana przez Chau (2010) jest zbliżona do metody radiochemicznej podanej przez (Standard methods, 2012), chociaż dzięki użyciu większej objętości próbki uzyskuje lepsze rezultaty. Wymaga próbek wody o objętości 5 L. W celu zapobieżenia adsorpcji jonów uranu na ścianach kanistrów dodaje się po 5 mL 8M-HNO_3 i transportuje do laboratorium. Dla potrzeb eliminacji zawiesiny, próbki wody zostają przefiltrowane przez filtr membranowy 0,45 μm. Do analizy izotopów uranu pięć litrów wody zatęża się (poprzez odparowanie) do objętości poniżej litra. Izotopy uranu zostają współstrącone w postaci amonu uranowego razem z dwutlenkiem manganu. Próbkę zawierającą izotopy uranu oczyszcza się od innych izotopów poprzez rozpuszczenie go w roztworze 9M-HCl i przepuszczenie przez kolumnę z żywicami. Jony uranowe zostają następnie wymyte z kolumny poprzez zastosowanie roztworu 0,1M-HCl, a następnie ponownie wytrącone za pomocą dodatku soli Mohra i chlorku neodymu. Osad zatrzymany na filtrze membranowym 0,1 μm mierzy się za pomocą spektrometru alfa z planarnym detektorem krzemowym typu PIPS (*Passivated lmplanted Planar Silicon*).

Szczegółowy opis metody, preparatyki oraz sposobu obliczenia wyników zawiera praca (Chau, 2010). (Chau i in., 2011) oznaczali tą metodą aktywność uranu w granicach od 6,4 do 1446 mBq/L (^{238}U). Przy założeniu, że obecność 1 $\mu g/L$ uranu odpowiada aktywności 12,2 mBq/L można w przybliżeniu ocenić, że stężenia uranu były na poziomie 0,5 do 120 $\mu g/L$.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metoda zalecana: ICP-MS (D1). Metoda radiochemiczna wg (Chau, 2010) (D2) zalecana jako równoprawna dla stężeń w granicach 0,5 do 120 $\mu g/L$.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie uranu, podobnie jak innych metali w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Chau N.D., 2010: *Naturalna promieniotwórczość wód mineralnych Karpat Polskich*. Wyd. JAK Kraków. 206 s.

Chau N.D., Nowak J., Bialic M., Rajchel L., Czop M., Wróblewski J., 2011: *Nowe wyniki badań zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w środowisku wodnym w rejonie Kowar*. Biuletyn PIG, 445, 27-34.

Grmela A., (red.), 2012: *Dulni vody uranovych ložisek pzedplatformnich formaci Ceske republiky*. Nakl. Montanex Ostrava. 312p. ISBN-97880-7225-372-2.

Hem J.D., 1989: *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. US Geological Survey Water Supply Paper 2254, 3^{rd} Edition. 263 p.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 398 s.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 448 s.

Rapantowa N., Liebinska M., Babka O., Grmela A., Pospisil P., 2012: *Impact of uraniom mines closure and abandonment on groundwater quality*. Environ. Sci. Pollut. Res. (DOI10.1007/s11356-012-1340-z

Reimann C., de Caritat P., 1998: *Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer Verlag Berlin, 398 p.

RRM, 2005: *Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 stycznia 2005 r. w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego*. Dz.U. 2005 nr 20 poz. 168.

Samarina W.S., 1977: *Gidrogeochimija*. Izdat. Leningradskovo Universiteta.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Scism C.D., 2005: *Sorption/desorption behavior of uranium in transport studies using Yucca mountain alluvium*. The University of New Mexico Albuquerque, New Mexico. (available electronically on the Web http://www.doe.gov/bridge).

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

WHO, 2011b: *Uranium in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE).

Witczak S., Zuber A., Kmiecik E., Kania J., Szczepańska J., Różański K., 2008: *Tracer based study of the badenian Bogucice Sands aquifer, Poland* [W:] Edmunds W.M., Shand P. [edit] - Natural groundwater quality. – Oxford : Blackwell Publishing Ltd, p. 335–352.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

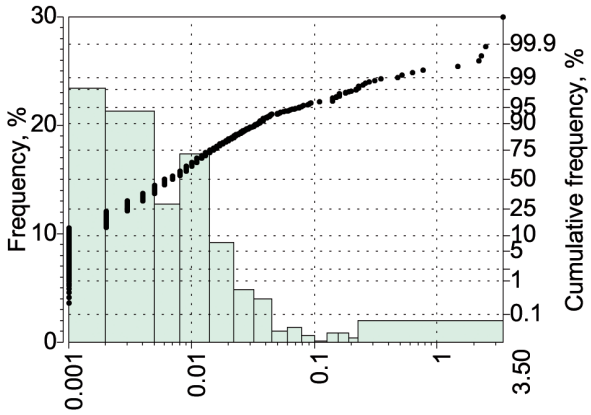
14.45 Wanad

Parametr	**Wanad (V)**	(CAS: 14867-38-0)
Jednostki	mg V/L	
Typowe formy występowania w wodzie	HVO_4^{2-}, $H_2VO_4^-$, VOH^{2+}, $V(OH)_2^+$, $V(OH)_3$	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,0001–0,004 mg V/L	
Anomalie	0,05–0,300 mg V/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,05 mg V/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,05 mg V/L, (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,004 mg V/L
	II	0,02 mg V/L
	III	0,05 mg V/L
	IV	0,5 mg V/L
	V	>0,5 mg V/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 1 miesiąc
Metody analityczne	ICP-MS	++
	ICP-OES	++
	AAS	++
PQL	mg V/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	50,9415	
Toksyczność		
Parametry migracji	sorpcja	M do BD, R = 1–n·10
	rozpad/biodegradacja	trwały

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Wanad należy do pierwiastków słabo migrujących w typowych, obojętnych wodach naturalnych strefy aktywnej wymiany wód. W niskozmineralizowanych wodach podziemnych stężenia wanadu są zazwyczaj na poziomie 0,64 do 2,65 μg/L (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Wg monitoringu krajowego realizowanego przez PIG-PIB na zlecenie GIOŚ, stężenia wanadu w wodach podziemnych Polski (por. rys. 14.23.1) stwierdzane są w przedziale od <2 do 14 μg/L (Blat, 2006). Średnia zawartość wanadu w wodach morskich wynosi 2,5 μg/L, a rzek i jezior 4 μg/L (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany (rys. 14.45.1) wykazują stężenia wanadu od $<0,05$ do 19,6 μg/L z medianą 0,46 μg/L.

W wodach podziemnych i powierzchniowych wanad występuje najczęściej na dwóch stopniach utlenienia, tj. trójdodatnim i pięciododatnim, przy tym formy wanadu trójdodatniego są z reguły trudniej rozpuszczalne w wodzie. W większości przypadków,



Rysunek 14.45.1. Rozkład stężeń wanadu [μg/L] w źródłowych odcinkach rzek europejskich wg (Salminen (red.), 2005). Wykres probabilistyczny wskazuje na lognormalny charakter rozkładu.

w warunkach utleniających, w wodach podziemnych dominują specjacje wanadu pięciododatniego w formie anionowej, takie jak HVO_4^{2-} i $H_2VO_4^-$ (Brookins, 1988). W warunkach redukcyjnych i środowisku kwaśnym dominują formy trójdodatnie, głównie kationy jak VOH^{2+}, $V(OH)_2^+$ lub niezdysocjowany $V(OH)_3$. W wodach silnie alkalicznych wanad tworzy trwałe kompleksy z jonami OH^- i może pojawiać się w znacznie większych ilościach (do kilkuset μg/L).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Źródłem podwyższonych stężeń wanadu w wodach podziemnych mogą być zanieczyszczenia antropogeniczne w strefach znajdujących się pod wpływem emisji z hut metali, cementowni, a przede wszystkim w pobliżu elektrowni węglowych i rafinerii ropy naftowej. Świadczą o tym podwyższone zawartości wanadu w glebach w otoczeniu takich obiektów. Również jego zawartość w popiołach węgli kamiennych może dochodzić do 1000 ppm, a w popiołach ropy naftowej do około 20 000 ppm (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Wynika to ze szczególnej podatności wanadu do koncentracji w biolitach. Wanad może przenikać do wód podziemnych ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi. Np. w wodach jeziora Erie stężenie wanadu dochodziło do 300 μg/L. Jest on w dużym stopniu wiązany przez osady denne. Ulega także bioakumulacji (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

C Toksyczność

Rola wanadu w stosunku do organizmów żywych i człowieka nie jest jednoznaczna. Dotyczy to szczególnie oddziaływania przez wodę. Szereg autorów nie przypisuje mu charakteru toksycznego przy stężeniach, z którymi spotykamy się w wodach (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Doniesienia ze stanu Nowy Meksyk w USA wskazują nawet na pozytywną rolę podwyższonych stężeń wanadu w wodach z tamtejszych ujęć (20 to 150 μg/L), gdyż łączą to z niskim stopniem zachorowań na serce w tym stanie (Standard methods, 2012). Wskazuje się także na pozytywną rolę wanadu w zapobieganiu cukrzycy (Selinus i in., 2005; Marzban, McNeill, 2003; Manahan, 2011). Główne negatywne działanie wanadu na człowieka następuje z powodu zanieczyszczenia powietrza i wnoszone jest do organizmu przez płuca Manahan (2011).

Z drugiej strony wanad znalazł się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia wanad wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 6 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011

nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) dla wanadu. Zgodnie z tym załącznikiem w jednolitych częściach wód powierzchniowych zaliczonych do klasy I i II zawartość wanadu nie może przekroczyć 50 μg/L.

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia w większości regulacji nie ma podanych granic dopuszczalnych zawartości wanadu. W Europie wyjątek stanowi Ukraina – $<100\,\mu$g/L i Bośnia – $<5\,\mu$g/L (Reimann, Birke (red.), 2010):

- Polska nie określono,
- WHO nie określono,
- EU nie określono,
- USA nie określono (15 μg/L – Kalifornia).

Światowa Organizacja do spraw Wyżywienia i Rolnictwa FAO rekomenduje ograniczenie zawartości wanadu w wodach przeznaczonych do nawodnień do poziomu 100 μg/L (Ayers, Westcot, 1994).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Wanad w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012).

Metody referencyjne (D1, D2, D3), które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) są w praktyce podstawowymi metodami oznaczania wanadu (Standard methods, 2012), chociaż tradycyjne oznaczenie spektrofotometryczne z kwasem galusowym (Hermanowicz i in., 1999; Standard methods, 2012) jest także użyteczne.

D.1 Atomowa spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) (PN-EN ISO 11885, 2009)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 11885, 2009) pozwala na równoczesne oznaczanie wanadu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. 14.19).

Przybliżona granica oznaczalności wanadu przy długości fali 310,229 nm wynosi 0,7 μg/L. Jest więc lepsza od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartością 15 μg/L. Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności gdyż granica 15 μg/L wymagana przez przepisy może nie być wystarczająca do oznaczenia wanadu w zakresie jego naturalnych stężeń (por. np. rys. 14.44.1).

Metoda ICP-OES jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód. Deklarują one następujące zakresy oznaczeń wanadu:

- 0,0005–5000 mg/L (AB 145);
- 0,0005–10,0 mg/L (AB 176);
- 0,002–15 mg/L (AB 283);
- 0,002–1 mg/L (AB 918);
- 0,05–10 mg/L (AB 1050).

Zakresy te częściowo obejmują naturalne stężenia wanadu w wodach podziemnych.

D.2 Absorpcyjna spektrometria atomowa (ASA) z atomizacją bezpłomieniową (PN-EN ISO 15586, 2005)

Norma (PN-EN ISO 15586, 2005) opisuje sposób oznaczania równoległego wanadu z wieloma innymi pierwiastkami śladowymi w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach dennych, metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną w piecu grafitowym. Metodę stosuje się do oznaczania niskich stężeń pierwiastków.

Granica wykrywalności wanadu tą metodą wynosi 2 μg/L, optymalny roboczy zakres oznaczeń obejmuje przedział stężeń od 20 do 200 μg/L.

Laboratoria wykonujące badania wód nie stosują powszechnie tej metody do oznaczania wanadu w wodach. Metoda ta cechuje się stosunkowo niską odtwarzalnością, w porównaniu do innych metod.

W tabeli 14.45.1 zestawiono dane dotyczące precyzji i odzysku wanadu w próbkach wody (za PN-EN ISO 15586:2005 w oparciu o badania międzylaboratoryjne przeprowadzone w 2002 r.).

Tabela 14.45.1. Charakterystyka efektywności oznaczania wanadu metodą ASA za (PN-EN ISO 15586, 2005).

Próbka	Średnie stężenie wanadu [μg/L]	Odzysk [%]	Powtarzalność [%]	Odtwarzalność [%]
Roztwór syntetyczny	15,1	101	1,2	15,9
	138	102	1,4	12,4
Woda słodka	12,3	—	8,4	11,1
	83,8	—	2,3	13,1

Przykładowe laboratorium akredytowane deklaruje następujący zakres oznaczeń wanadu metodą ET-AAS: 0,001–0,10 mg/L (AB 176). Zakres ten częściowo obejmuje naturalne stężenia wanadu w wodach podziemnych.

D.3 Spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) (PN-EN ISO 17294-2, 2006)

Metoda spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) opisana w normie (PN-EN ISO 17294-2, 2006) pozwala na równoczesne oznaczenie wanadu wraz z wieloma innymi pierwiastkami (por. rozdz. 14.20).

Wg normy (PN-EN ISO 17294-1, 2007) granica wykrywalności metodą ICP-MS dla wanadu wynosi 1 μg/L. Granica ta uzależniona jest od stosowanego przyrządu. Jest niższa od wymaganej zgodnie z tab. 18.1 wartości $DL_{max} = 15\ \mu g/L$.

Precyzja oznaczeń wanadu w próbkach wody powierzchniowej w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 10,5%, w warunkach odtwarzalności – 27,0% (dane dla badań prowadzonych w 33 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu wanadu na poziomie 1,15 μg/L – (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla syntetycznego wzorca przygotowanego do badań międzylaboratoryjnych (poprzez rozcieńczenie odpowiednich jednopierwiastkowych podstawowych roztworów wzorcowych) o stężeniu wanadu 240 μg/L, 35 laboratoriów badawczych uzyskało metodą ICP-MS powtarzalność 4,7% a odtwarzalność 11,2% (PN-EN ISO 17294-2, 2006).

Dla przykładu, akredytowane laboratoria wykonujące badania wód tą metodą deklarują następujące zakresy oznaczeń cynku:

- 1–1000 μg/L (AB 283);
- 1–1000 μg/L (AB 1050).

Zakresy te obejmują częściowo naturalne stężenia wanadu w wodach podziemnych.

D.4 Oznaczanie wanadu metodą z kwasem galusowym (Hermanowicz i in., 1999; Standard methods, 2012)

Oznaczenie oparte jest o katalityczny wpływ wanadu na prędkość reakcji utleniania kwasu galusowego przez nadsiarczan. Utlenianie kwasu galusowego jest w zadanych warunkach proporcjonalne do stężenia wanadu. Intensywność zabarwienia mierzy

się spektrofotometrycznie przy długości fali 415 nm. Metoda jest bardzo czuła ale zależy od wielu substancji przeszkadzających, szczególnie $Cl^- > 100$ mg/L oraz $Br^- > 0{,}25$ mg/L i $I^- > 0{,}25$ mg/L.

Metoda pozwala na oznaczenie wanadu w stężeniach rzędu 2 do 8 μg/L. Wg (Standard methods, 2012) oznaczenie wanadu przez 22 laboratoria w syntetycznej próbce (rozpuszczone w wodzie destylowanej: 6 μg V/L, 40 μg As/L, 250 μg Be/L, 240 μg B/L oraz 20 μg Se/L) dało względne odchylenie standardowe 20%.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania wanadu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2 i D3.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy jednak uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia wanadu w zakresie jego naturalnych stężeń. Będzie to oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowych metod D1 (ICP-OES) i D2 (ICP-MS) jeżeli w próbkach oznacza się wiele pierwiastków, a metodę D3 (AAS) w indywidualnych oznaczeniach wanadu.

E.2 Dla potrzeb monitoringu zaleca się oznaczanie wanadu, podobnie jak innych składników w formie rozpuszczonej, co wymaga filtracji próbki w terenie przez filtr membranowy 0,45 μm.

F Literatura

Ayers R.S., Westcot D.W., 1994: *Water quality for agriculture*. FAO Irrigation and Drainage Paper 29 Rev. 1, 1994.

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplom. AGH WGGIOŚ, Kraków.

Brookins D.G., 1988: *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 176 pp.

Hadialhejazi G., 2012: *Assessment of vanadium sorption by different soils*. TRITA LWR Degree Project 12:22. ISSN 1651-064X.

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd. 2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 398 s.

Kabata-Pendias A., 2001: *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 413 pp.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Manahan S.E., 2011: *Toksykologia Środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 530 s.

Marzban L., McNeill J.H., 2003: *Insulin-Like Actions of Vanadium: Potential as a Therapeutic Agent*, The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine, vol. 16, no. 4, pp. 253-267.

Reimann C., Birke M. (red.), 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Borntraeger Science Publisher. 268 p.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., [Edit], 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków*. PKN, Warszawa.

15 Parametry organiczne

Parametry organiczne ogólne

15.1 AOX

Parametr	**AOX (adsorbowalne organicznie związane chlorowce)** patrz: 15.6 Rozpuszczony chlor organiczny	
Jednostki	mg Cl/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	(N), A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,001 mg Cl/L	
Anomalie	0,001-n 0,1 mg Cl/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,06 mg Cl/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S, I	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,01 mg Cl/L
	II	0,02 mg Cl/L
	III	0,06 mg Cl/L
	IV	0,3 mg Cl/L
	V	>0,3 mg Cl/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	+4°C, 3 dni
Metody analityczne	inne	+
PQL	0,1 mg Cl/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

AOX (adsorbowalne organicznie związane chlorowce) jest umowną miarą zawartości chloro-, bromo- i jodopochodnych związków organicznych w wodzie lub ściekach w przeliczeniu na chlor. Te same substancje mogą być wydzielane na drodze ekstracji jako EOX, por. rozdz. 15.6.

Termin AOX ten został wprowadzony w 1976 roku w Niemczech jako miara zanieczyszczenia wody toksycznymi organicznymi związkami chloru (DDT i jego pochodne, polichlorowane bifenyle itp). W 1985 roku został tam wprowadzony na listę podstawowych parametrów mierzonych w wodach i ściekach.

AOX jest to równoważna ilość chloru, bromu i jodu zawarta w zaadsorbowanych na węglu aktywnym związkach organicznych, wyrażona jako stężenie chlorków. Wskaźnik AOX wykorzystywany jest do oceny jakości wód i jest oznaczany rutynowo w badaniach monitoringowych środowiska (Jancewicz i in., 2011).

Substancjami halogenoorganicznymi określa się związki organiczne zawierające w cząsteczce atomy chloru, bromu lub jodu. Występują one we wszystkich elemen-

tach środowiska – w wodzie, glebie I atmosferze. Spośród substancji halogenoorganicznych najliczniejszą grupę stanowią związki chloroorganiczne, a wiele z nich zaliczanych jest do niebezpiecznych substancji organicznych (Jancewicz i in., 2011).

Konwencja Sztokholmska uznała 12 substancji chloroorganicznych za trwałe zanieczyszczenia organiczne, charakteryzujące się wysoką toksycznością, trwałością w środowisku oraz wysokim współczynnikiem kumulacji w środowisku (Jancewicz i in., 2011).

Zanieczyszczenie środowiska substancjami halogenoorganicznymi ma głównie charakter antropogeniczny. Związki te wykorzystywane są od XVIII w. w różnych gałęziach przemysłu, a także w rolnictwie, jako środki owado- i chwastobójcze. Głównymi źródłami zanieczyszczenia środowiska substancjami halogenoorganicznymi są ścieki (głównie z przemysłu celulozowego i papierniczego) oraz procesy spalania, a także produkcja i stosowanie pestycydów chloroorganicznych.

W Niemczech adsorbowane związki organiczne zostały uznane za reprezentatywny wskaźnik potencjalnego zagrożenia środowiska tymi substancjami (tab. 15.1.1) (za (Jancewicz i in., 2011).

Tabela 15.1.1. Klasyfikacja jakości wód wg Lander-Arbeitsgemeinschaft Wasser za (Jancewicz i in., 2011).

Zanieczyszczenia związkami halogenoorganicznymi	Wartość graniczna AOX μg Cl^-/L
Tło geochemiczne	1
Bardzo małe	10
Średnie	25
Znaczące	50
Podwyższone	100
Wysokie	200
Bardzo wysokie	> 200

Wwodach powierzchniowych Polski zawartość AOX zmienia się w zakresie od 30 (zalew Zegrzyński) do 91 μg Cl/L (Narew, Pułtusk) (Jancewicz i in., 2011).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Wg (RMŚ, 2011a) metodą referencyjną do oznaczania AOX w wodzie jest miareczkowanie kulometryczne – PN-EN ISO 9562:2007 „Jakość wody – Oznaczanie adsorbowalnych, organicznie związanych chlorowców (AOX)".

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód deklarują następujące zakresy oznaczeń AOX metodą miareczkową:

- 0,01–5 mg/L (AB 145),
- 0,01–0,3 mg/L (AB 283).

Więcej informacji można znaleźć w rozdziale 15.6. Rozpuszczony chlor organiczny

F Literatura

Jancewicz A., Dmitruk U., Kwiatkowska A., 2011: *Badania zawartości wybranych substancji halogenoorganicznych (AOX) w wodzie i ściekach*. Ochrona środowiska vol. 33, nr 1, 2011.

15.2 Azot organiczny

Parametr	Azot organiczny (N_{org})	
Jednostki	mg N/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny (białka, pirydyna, aminokwasy, mocznik)	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	śl. – 0,8 mg N/L	
Anomalie	1–n·1000 mg N/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	w ciemności, +4°C, 48 h
Metody analityczne	COL	++
	V	++
	VIS	++
	inne	+
PQL	0,2 mg N/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	14,007	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	f(ph, Eh)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

W wodach podziemnych może występować kilka podstawowych form związków azotowych:

- organiczne związki azotu (N_{org}),
- azot amonowy (NNH_4),
- azot azotynowy (NNO_2),
- azot azotanowy (NNO_3),
- azot gazowy (N_2).

W zanieczyszczonych wodach podziemnych mogą występować (oprócz wyżej wymienionych) syntetyczne związki azotowe (np. nitrobenzen), a także cyjanki proste (CN) i kompleksowe.

Przemiany związków azotowych są łatwiejsze do bilansowania jeśli przeliczyć je na zawartość azotu. Jest to tradycyjny w przeszłości sposób wyrażenia stężeń różnych

form związków azotowych. W niniejszym rozdziale przyjęto formę opisu w przeliczeniu na zawartość azotu.

Występowanie różnych form azotu w wodach podziemnych w istotny sposób zależy od warunków utleniająco-redukcyjnych oraz aktywności mikroorganizmów pośredniczących w reakcjach utleniania-redukcji.

Termin azot organiczny obejmuje generalnie wszystkie organiczne związki azotowe (naturalne i pochodzące z zanieczyszczeń), występujące w wodzie. Ze względu na technikę oznaczania analitycznego (metoda wg Kieldahla) są to przede wszystkim białka, aminokwasy, mocznik, pirydyna itp. Substancje aromatyczne i heterocykliczne wykrywane są tylko częściowo. Oznaczane są głównie formy prostsze również z tego powodu, że znaczna część substancji organicznych, zawierających azot, zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych, jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie (Macioszczyk, 1987). Należy pamiętać, że związki organiczne azotu, pozostające w formie nierozpuszczonej, mogą oddziaływać na skład wody krążącej w glebach i skałach jeśli w tych środowiskach zawarte są takie nagromadzenia materii organicznej. Stanowią bowiem magazyn związków azotowych, stopniowo ługowanych przez wody w procesie rozkładu substancji organicznych.

Główne źródła azotu organicznego w wodach to obumarłe szczątki roślin i zwierząt, w tym nawozy pochodzenia organicznego, jak obornik, gnojówka, gnojowica, nawozy amidowe (mocznik), ścieki związane z rolnictwem, jak gnojowica, soki kiszonkowe, odpady przetwórstwa rolnego, ścieki bytowe szczególnie w obszarach nieskanalizowanych oraz wszelkie składowiska odpadów stałych, zawierających materię organiczną (np. odpady komunalne).

Azot organiczny może pochodzić w pewnym stopniu również z opadów atmosferycznych. (Dojlido, 1987), za Florczykiem (1982), podaje dla zlewni podgórskiej stężenie w opadach 0,3–6,2 mg N_{org}/L przy zawartości ogólnego azotu 1,8–29,2 mg/L.

Związki organiczne azotu rozkładają się zazwyczaj z wydzieleniem amoniaku, który następnie (w warunkach utleniających) bakterie nitryfikacyjne utleniają do azotynów i azotanów. Są to procesy podobne do zachodzących w wodach powierzchniowych (por. także rys. 14.4.1).

Jeżeli ilość substancji organicznych jest niewielka, cały proces ich utleniania może zakończyć się jeszcze w obszarze zasilania w strefie aeracji ponad warstwą wodonośną. N_{org} wtedy w ogóle nie dociera do wód podziemnych, przechodząc w azotany. W warunkach beztlenowych, jakie często panują w strefie bliskiej ogniskom zanieczyszczeń, zawartość N_{org} może być znacznie podwyższona. Niektórzy autorzy wskazują również na znaczną sorpcję azotu organicznego przez gleby, ograniczającą jego migrację (Taylor i in., 1992).

Obecność azotu organicznego (N_{org}) i azotu amonowego (NNH_4) jest uznawana powszechnie za wskaźnik bliskości antropogenicznego ogniska zanieczyszczeń wód substancjami organicznymi. Obecność azotu amonowego (NNH_4) i azotanów (NNO_3) może być również takim wskaźnikiem (Hem, 1989), ale zazwyczaj dotyczy zanieczyszczeń odleglejszych w przestrzeni lub czasie od monitorowanego punktu.

Istnieją wyjątki od antropogenicznego charakteru tych wskaźników. Azot organiczny (N_{org}) i amonowy (NNH_4) mogą występować również w naturalnych wodach wgłębnych i głębinowych, np. w skałach zawierających naturalne nagromadzenia substancji organicznych.

Stężenia azotu organicznego w naturalnych wodach podziemnych są podawane dość rzadko, stąd wynikają trudności z oceną ich przeciętnych zawartości. Na ogół są to wartości stężeń poniżej 0,1 mg N_{org}/L. (Macioszczyk, 1987) podaje jako typową zawartość 0,1–1 mg/L. substancji organicznych zawierających N_{org}. Wg regionalnego

monitoringu jakości wód podziemnych zlewni górnej Wisły (Witczak i in., 1993) dla 159 punktów zawartość N_{org} wynosiła od śladów do 3,6 mg/L. Jako wartość aktualnego tła azotu organicznego można przyjąć około 0,8 mg/L.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalna zawartość azotu organicznego rzędu pojedynczych mg/L do setek mg/L może się łączyć z różnorodnymi zanieczyszczeniami antropogenicznymi (Kleczkowski (red.), 1984), opisanymi już w rozdziale 14.4.

Najważniejsze anomalie łączą się z rolnictwem i gospodarką komunalną. Część ma charakter obszarowy, jak np. nadmierne stosowanie nawozów organicznych, odpadów z produkcji zwierzęcej (gnojowice), odpadów z produkcji roślinnej (np. soki kiszonkowe), rolnicze wykorzystanie ścieków. Do obszarowych ognisk można coraz częściej zaliczyć obszar zabudowy wiejskiej, ze względu na nieuporządkowaną gospodarkę ściekową.

Do ognisk małopowierzchniowych i średniopowierzchniowych należą składowiska odpadów komunalnych i przemysłu rolno-spożywczego. (Kempa, 1983) podaje zawartość N_{org} w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych do 550 mg/L, a (Batstone i in., 1989) do 770 mg/L. (Pinowski, 1987) daje przegląd wpływu gnojowicy na środowisko. Stężenia N_{org} w gnojowicy wylewanej z przemysłowych ferm tuczu podawane są w granicach 800–2900 mg N_{org}/L (Żabowski, Szperliński, 1987).

C Toksyczność

Azot organiczny jest istotnym wskaźnikiem zanieczyszczeń organicznych wód, którym mogą towarzyszyć substancje toksyczne. Należy jednak pamiętać (Macioszczyk, 1987), że podejście takie, choć generalnie poprawne, wymaga każdorazowo przeprowadzenia interpretacji w powiązaniu z innymi wskaźnikami zanieczyszczeń oraz rzeczywistym rodzajem ogniska zanieczyszczeń.

Azot organiczny nie jest objęty polskimi przepisami sanitarnymi, dotyczącymi wód pitnych. Nadmierna zawartość związków azotowych, generalnie szkodliwa (por. rozdz. 14.4, pkt C), jest kontrolowana przez dopuszczalne stężenia azotu azotanowego i amonowego.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Rozporządzenie (RMŚ, 2011a) nie podaje metod referencyjnych oznaczania azotu organicznego.

Azot organiczny w wodach podziemnych oznaczany jest najczęściej w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012). Istnieją jednak metody spektrofotometryczne pozwalające na oznaczanie azotu Kjeldahla w warunkach terenowych, np. spektrometr DR 2800 w zakresie 1–150 mg/L (Hach, 2012).

Azot organiczny i amoniak mogą być oznaczane razem, jako azot kjeldahla (PN-EN 25663, 2001). Przebieg standardowego oznaczania jest następujący (Fresenius i in. (red.), 1988): Azot organiczny N_{org} zawarty w substancjach organicznych występujących w wodzie jest przetwarzany w jony amonowe po mineralizacji substancji organicznych metodą Kjeldahla. Jony amonowe zostają oddestylowane w środowisku alkalicznym jako amoniak, a następnie są zbierane w odbiorniku. Oznaczenie ich ilości następuje metodą miareczkową lub spektrofotometryczną (kolorymetryczną).

Jony amonowe zawarte oryginalnie w badanej próbce wody są oznaczane niezależnie i odliczane od wyniku N wg Kjeldahla lub oddzielane przez destylację przed mineralizacją substancji organicznych.

Azotany i azotyny ulatniają się pod wpływem H_2SO_4 dodawanego w procesie mineralizacji metodą Kjeldahla. Aromatyczne i heterocykliczne związki organiczne z wbudowanymi atomami azotu, wykrywane są metodą Kjeldahla tylko częściowo.

Metoda wg Kjeldahla daje dobre rezultaty dla stężeń azotu organicznego ponad około 0,2 mg/L.

Przed charakterystyką metod oznaczania N_{org} należy określić jasno powiązania między różnymi formami azotu stosowanymi w odniesieniu do analiz wód podziemnych.

Wyróżnia się następujące formy:

- **azot ogólny** to suma oznaczonych niezależnie: azotu azotanowego NNO_3, azotynowego NNO_2 i amonowego NNH_4 oraz organicznego N_{org}. Wartość tę uzyskuje się przez sumowanie oznaczeń ($NNO_3 + NNO_2 + NNH_4 + N_{org}$). Czasem podaje się jako azot ogólny oznaczenie azotu metodą Kjeldahla bez odliczania NNH_4 (tak zdefiniowany jest azot ogólny Kjeldahla wg (PN-C-04576-12, 1973). Jest to mylące, bo nazwa azot ogólny przypisana jest wtedy tylko sumie $N_{org} + NNH_4$.
- **azot organiczny** to azot oznaczony metodą Kjeldahla (z odliczeniem azotu amonowego).
- **azot albuminowy** jest czasem oznaczany (PN-C-04576-13, 1973) niezależnie od ww. form. Azot albuminowy jest częścią N_{org} i w przybliżeniu charakteryzuje zawartość związków białkowych (Dojlido, 1987). Przeciętnie stanowi połowę azotu organicznego (N_{org}).

D.1 Oznaczanie azotu Kjeldahla po mineralizacji z selenem (PN-EN 25663, 2001)

W normie (PN-EN 25663, 2001) opisano metodę oznaczania azotu zwaną metodą Kjeldahla. Oznaczany jest tylko azot na trzecim ujemnym stopniu utlenienia. Metodę stosuje się do analizy wody surowej, wody do picia oraz ścieków. Można oznaczać zawartość azotu Kjeldahla do 10 mg w próbce analitycznej.

W normie stosuje się następującą definicję azotu Kjeldahla: zawartość azotu organicznego i amonowego oznaczana w próbce po mineralizacji. Nie obejmuje on azotu azotanowego i azotynowego i nie zawsze cały azot organiczny.

Próbkę mineralizuje się z utworzeniem siarczanu amonu, z którego amoniak uwalnia się i oddestylowuje do późniejszego oznaczenia metodą miareczkową. Przemiana związków azotowych do siarczanu amonu następuje w procesie mineralizacji kwasem siarkowym w obecności wysokiego stężenia siarczanu potasu (który podwyższa punkt wrzenia mieszaniny) oraz selenu jako katalizatora.

Uwalnianie amoniaku z siarczanu amonu następuje przez dodanie ługu i oddestylowanie do roztworu kwasu borowego. Jon amonowy w destylacie oznacza się przez miareczkowanie mianowanym roztworem kwasu.

Można również bezpośrednio oznaczać jon amonowy w roztworze po mineralizacji, stosując pomiar spektrometryczny przy długości fali 655 nm.

Zgodnie z normą próbki należy pobierać do pojemników szklanych lub polietylenowych. Norma zaleca wykonanie analizy jak najszybciej lub przechowywanie przed analizą w temperaturze 2–5 °C. Próbkę można również utrwalić zakwaszając kwasem siarkowym do $pH < 2$.

W oznaczeniu może przeszkadzać obecność azotanów i azotynów – zawyżanie lub zaniżanie wyników – gdyż mogą one być redukowane w warunkach przeprowadzania badania do amoniaku lub mogą tworzyć sole amonowe z amoniakiem obecnym w próbce.

Zawyżone wyniki można również otrzymać jeśli mineralizacja jest zbyt długo prowadzona.

Precyzja oznaczeń w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie ok. 1%.

Akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód stosują powszechnie tę metodę do oznaczania azotu ogólnego lub całkowitego. Podają następujące zakresy oznaczeń metodą miareczkową:

- Azot ogólny: 0,5–1000 mg/L (AB 176),

i spektrofotometryczną:

- Azot całkowity: 0,5–35 mg/L (AB 283),
- Azot ogólny: 0,2–3 mg/L (AB 176),
- Azot ogólny: 0,5–7500 mg/L (AB 145).

D.2 Oznaczanie azotu organicznego z wykorzystaniem autoanalizatorów (Fishman, Friedman (red.), 1989)

(Fishman, Friedman (red.), 1989) podaje metodę oznaczania azot organicznego z wykorzystaniem autoanalizatorów w zakresie 0,2–10 mg/L ($N_{org} + NNH_4$).

Przykładem tego typu oznaczenia może być użycie autoanalizatora Technicon Auto-Analyzer II wraz z modułem służącym do rozkładu i redukcji N_{org} do amoniaku. Procedura odbywa się z użyciem kwasu siarkowego w obecności siarczanu rtęciowego (katalizator) i siarczanu potasowego.

Jony amonowe pochodzące od N_{org}, jak i obecne w próbce wody reagują w autoanalizatorze z salicylanem sodu, nitroprusydkiem sodu i podchlorynem sodu. Powstające zabarwienie jest mierzone spektrofotometrycznie przy długości fali 660 nm. Natężenie barwy jest wprost proporcjonalne do stężenia amoniaku.

Precyzja metody wg (Fishman, Friedman (red.), 1989) nie jest zadowalająca – ok. 60% w warunkach odtwarzalności.

D.3 Mineralizacja + FIA (Standard methods, 2012)

Próbki wody do picia, wód podziemnych, powierzchniowych są mineralizowane przy użyciu kwasu siarkowego i siarczanu miedzi jako katalizatorów. W procesie mineralizacji odzyskuje się związki azotu pochodzenia biologicznego, np. aminokwasy, białka, peptydy, jako amoniak.

Po mineralizacji próbka jest wstrzykiwana do analizatora FIA, gdzie wartość jej pH jest kontrolowana przez podnoszenie do znanego, podstawowego pH przy użyciu neutralizacji stężonym buforem. Ta neutralizacja online przekształca kation amonowy w amoniak, a także zapobiega nadmiernym wpływom matrycy kwasu siarkowego na reakcje barwne czułe na zmiany pH, które następują. Tak wytworzony amoniak jest ogrzewany z salicylanem i podchlorynem co daje niebieski kolor. Kolor jest wzmacniany przez dodatek nitroprusydku sodu. Obecność EDTA w buforze zapobiega wytrącaniu się wapnia i magnezu. Wynikowa wartość absorbancji jest mierzona przy długości fali 660 nm. Powierzchnia piku jest proporcjonalna do stężenia całkowitego azotu kjeldahla w badanej próbce.

Głównym źródłem interferencji jest amoniak. Amoniak jest zanieczyszczeniem lotnym, które z otaczającego powietrza może być pochłanianie przez mineralizowany roztwór przygotowywany do analizy. Należy zwracać uwagę na możliwość zanieczyszczenia amoniakiem reagentów, wody, naczyń szklanych oraz próbki w procesie utrwalania.

Szczególnie ważne jest zapobieganie zanieczyszczeniu amoniakiem kwasu siarkowego używanego w procesie mineralizacji. Butelki z kwasem siarkowym należy otwierać i przechowywać z dala od pomieszczeń, w których jako reagentów używa się amoniaku lub chlorku amonu. Należy zapewnić, by otwarte końce rurek z bloku minera-

lizatora były zakryte, aby zapobiec dostawaniu się amoniaku z wyciągu powietrza w czsie mineralizacji.

- Granica oznaczalności azotu organicznego tą metodą: 0,1 mg N/L.
- Powtarzalność: ok. 3,6–7,3%.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Metoda zalecana metoda D1 łącznego oznaczania azotu organicznego N_{org} i amonowego NNH_4 wg Kjeldahla z odliczeniem zawartości NNH_4 oznaczonego w równoległej próbce. Metoda ta jest powszechnie stosowana w Polsce i na świecie.

Zgodnie z generalną zasadą monitoringu wód podziemnych zaleca się oznaczanie rozpuszczonych form badanych składników, co oznacza potrzebę filtracji próbki (bez kontaktu z powietrzem – „on line" – por. rys. 8.3 w tomie I) przez filtr membranowy 0,45 μm. Filtracja przez filtr membranowy odsącza również większość bakterii, co zmniejsza przemiany biochemiczne w próbce wody. Jeśli próbki przechowywane są w szczelnie zamkniętych ciemnych naczyniach szklanych, i są schłodzone do temperatury około 4 °C oznaczenie może być wykonane w czasie 3–7 dni.

F Literatura

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Eds], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Techn. Paper No 93 vol. I-III. Washington DC.

Dojlido J.R., 1987: *Chemia wody*. 352 s., Wyd. Arkady, Warszawa.

Fishman M.J., Friedman L.C. [Eds], 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. Techniques of Water-Res. Investig of the U.S. Geol. Survey. Chapter A1, Book 5, 545 s. Washington DC.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Hach, 2012:

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Third, Fourth Ed., 264 s.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. et al., 1984: *Ochrona wód podziemnych*, 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Pinowski J., 1987: *Effect of liquid manure on environment. A Review*. Polish Ecol. Stud. vol. 12 p. 7-18.

Standard methods:

Taylor R., i in., 1992: *Rolnicze zanieczyszczenia obszarowe w wodach powierzchniowych*. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Nr 13. Warszawa. 27 s.

Witczak S. i in., 1993: *Regionalny monitoring jakości wód podziemnych zlewni górnej Wisły.* Spraw. kwartalne za III kw. 1993. Praca niepubl. Zakład Hydrogeologii, Geol. Inż. i Górniczej AGH, Kraków.

Żabowski J., Szperliński Z., 1987: *Physico-chemical composition of liquid manure*. Polish Ecol. Stud. Vol. 12 no 1-2 p. 29-36.

PN-C-04576-12:1973: *Woda i ścieki – Badania zawartości związków azotu – Oznaczanie azotu ogólnego Kjeldahla*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-13:1973: *Woda i ścieki – Badania zawartości związków azotu – Oznaczanie azotu albuminowego*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-EN 25663:2001: *Jakość wody – Oznaczanie azotu Kjeldahla – Metoda po mineralizacji z selenem*. PKN, Warszawa.

15.3 BTX – lotne węglowodory aromatyczne

Parametr	**BTX (lub BTEX)**	
Jednostki	mg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny, VOC, LNAPL, rozpuszczone	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	nie określono	
Anomalie	0,05–150 mg/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,100 mg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, E	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,001 mg/L
	II	0,030 mg/L
	III	0,100 mg/L
	IV	0,100 mg/L
	V	>0,100 mg/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, ciemne, ze szlifem
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	+4°C, 24 h
Metody analityczne	GC	++
	ICP-MS	++
PQL	parametr ogólny	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

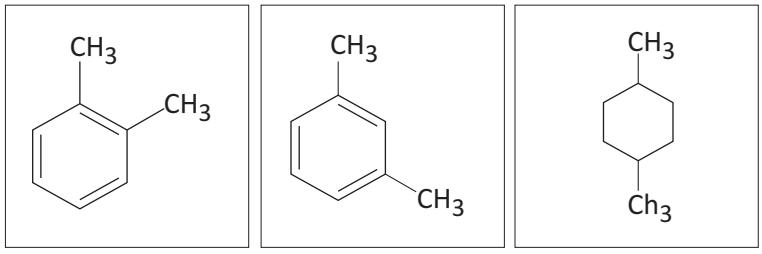
BTX (lub BTEX) jest skrótem dla określenia sumy lotnych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych: Benzenu, Toluenu, Etylobenzenu i Ksylenów. Jest wskaźnikiem ich obecności w wodzie. Własności benzenu podano w rozdziale 15.11.

Wzory chemiczne, gęstość molowa oraz fizyczna poszczególnych węglowodorów są następujące:

- Toluen – $C_6H_5CH_3$, 92,14 g/mol, 0,873 g/cm^3 (20 °C);
- Etylobenzen – $C_6H_5{-}C_2H_5$, 106,17 g/mol, 0,867 g/cm^3;
- Ksyleny – $C_6H_4(CH_3)_2$, 106,17 g/mol, 0,864 g/cm^3.

Ksyleny stanowią grupę izomerów (por. rys. 15.3.1) o podobnych własnościach fizycznych.

Rozpuszczalności w wodzie toluenu, etylobenzenu i ksylenów są dużo niższe niż benzenu ale wyższe niż węglowodorów alifatycznych (por. tab. 15.8.1). Stąd mniejsze zagrożenie dla migracji w formie rozpuszczonej w wodzie podziemnej.



Rysunek 15.3.1. Izomery ksylenu

W postaci fazy ciekłej (LNAPL) są to przezroczyste, bezbarwne ciecze o charakterystycznym, aromatycznym zapachu. Gęstości od 0,864 do 0,873 g/cm^3 (20 °C) świadczą o tym, że są one lżejsze od wody i będą pływać na zwierciadle wody podziemnej (por. rozdz. 15.8). Cechą charakterystyczną BTX jest ich lotność. Szacuje się np., że więcej niż 96% etylobenzenu występującego w środowisku znajduje się w powietrzu (WHO, 2011).

Głównymi źródłami BTX w wodach są depozycje atmosferyczne, przecieki z instalacji transportujących i magazynujących ropę i substancje ropopochodne w procesach produkcji, transportu i magazynowania substancji ropopochodnych. BTX są również odzyskiwane jako produkt uboczny w przemyśle koksowniczym i gazowniczym oraz przeróbki chemicznej węgla (Montgomery, 2000). Stąd obiekty tego typu jak gazownie i koksownie oraz ścieki z nich mogą być ogniskiem zanieczyszczenia środowiska wodnego BTX. BTX są również wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, co także może być ogniskiem zanieczyszczenia dla wód powierzchniowych i podziemnych. Stężenia benzenu w różnych środowiskach omówiono w rozdziale dotyczącym tego składnika. Stężenia pozostałych BTX są zazwyczaj niższe, co wynika z różnic rozpuszczalności tych składników w wodzie (WHO, 2003b,c,d).

W Polsce jest wiele ognisk zanieczyszczeń wód podziemnych lotnymi węglowodorami aromatycznymi. (Wilk i in., 1988) podają stężenia sumy BTX w rejonie dużego Zakładu Petrochemicznego w okresie, kiedy jeszcze działania ochronne przed skażeniem wód podziemnych były na niskim poziomie. W 6 studniach odwadniających stężenia sumy BTX były na poziomie od 14 do ponad 43 mg/L. (Kapusta i in., 2010) wykazują stężenie BTX na poziomie 0,026 mg/L w wodach z procesu zgazowania węgla w GZW. Stwierdza się również benzen, toluen i ksyleny w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych w stężeniach do kilku mg/L (tab. 15.1).

Tabela 15.1. Zawartość związków ropopochodnych w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych wg (Klojzy-Karczmarczyk i in., 2003).

Wskaźnik	Jednostka	Składowisko Barycz	Składowisko Piaseczno	Składowisko Raczyce
benzen	mg/L	0,009	6,237	0,297
toluen	mg/L	0,004	2,512	0,087
ksyleny	mg/L	0,092	0,204	0,076

Podczas migracji w wodach podziemnych BTX mogą ulegać opóźnieniu w wyniku sorpcji, rozpadowi pod wpływem biodegradacji, a w płytkich warstwach wodonośnych ulatnianiu do strefy aeracji. Przybliżone opóźnienie indywidualnych substancji organicznych migrujących w formie rozpuszczonej w wodzie można określić znając współczynnik podziału oktanol woda (K_{ow}) zawarty w różnego typu bazach danych (por. np. (Montgomery, 2000)). Przykład takiego obliczenia podano w rozdziale doty-

czącym pestycydów (rys. 15.14.3). Np. w typowych warunkach, w utworach piaszczystych bez znacznej zawartości substancji organicznych współczynnik opóźnienia dla benzenu wynosi około R = 2,5. Wartości opóźnień dla pozostałych BTX można także szacować w ten sposób, chociaż trzeba pamiętać, że zależnie od litologii warstwy wodonośnej wyniki wykazują dużą rozpiętość. Większe opóźnienia migracji wywołuje ośrodek hydrogeologiczny z podwyższoną zawartością substancji ilastych i organicznych (Małecki i in., 2006).

Rozpad i biodegradacja BTX rozpuszczonych w wodzie zależy od warunków utleniająco-redukcyjnych. Przykładowe parametry podano w rozdziale dotyczącym benzenu (rozdz. 15.11). W warunkach utleniających biodegradacja zachodzi szybciej. W warunkach redukcyjnych na ogół przyjmuje się węglowodory aromatyczne jako trudno ulegające biodegradacji. W płytkich wodach podziemnych istotne jest także zanikanie lotnych węglowodorów zawartych w substancjach ropopochodnych przez ulatnianie się do strefy aeracji i atmosfery. Dotyczy to szczególnie lotnych węglowodorów aromatycznych (BTX).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Przenikanie lotnych węglowodorów aromatycznych do wód podziemnych jest efektem oddziaływań antropogenicznych. Naturalne wypływy ropopochodnych z BTX mogą się zdarzać w rejonie występowania złóż ropy, ale są to przypadki rzadkie. Dlatego nie określono naturalnego tła hydrogeochemicznego BTX. Przyczyny wysokich stężeń BTX łączą się z opisanymi wyżej oddziaływaniem typowych ognisk zanieczyszczeń na wody podziemne.

C Toksyczność

Spośród BTX najgroźniejszy jest benzen, co opisano w rozdziale 15.11. Pozostałe BTX posiadają granice dopuszczalnych zawartości albo łagodniejsze, albo nie są brane pod uwagę (por. niżej). Cząsteczki węglowodorów aromatycznych, takich jak benzen są płaskie, mają więc możliwość wślizgiwania się między nukleotydy DNA, co nadaje im właściwości rakotwórcze (Wikipedia, 2012).

Benzen znajduje się na liście 33 substancji priorytetowych w polityce wodnej Unii Europejskiej (RMŚ, 2011c). Substancje takie powinny być eliminowane ze ścieków wprowadzanych do ziemi lub ograniczane w innych ściekach. Dla tego typu substancji wprowadzono w Unii Europejskiej środowiskową normę jakości (EQS) dla wód powierzchniowych (RMŚ, 2011b). Zgodnie z załącznikiem 9 do tego rozporządzenia średnioroczne stężenie benzenu w jednolitych częściach wód powierzchniowych nie może przekroczyć 10 μg/L, a stężenie maksymalne 50 μg/L. Oczywiście EQS trzeba brać pod uwagę przy ocenie stanu wód podziemnych jeśli wody powierzchniowe są od nich zależne. Pozostałe BTX nie są wymieniane wśród substancji priorytetowych szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, ale ogranicza się ich maksymalne stężenie w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi. Dopuszcza się stężenie BTX poniżej 0,1 mg/L (RMŚ, 2009).

BTX jest wskaźnikiem zanieczyszczenia lotnymi węglowodorami aromatycznymi ale nie wyznacza się dla tego wskaźnika dopuszczalnej zawartości (MPL) w wodach przeznaczonych do spożycia. Ustalone są dopuszczalne zawartości dla benzenu (por. rozdz. 15.11). (WHO, 2011) podaje dopuszczalne zawartości dla indywidualnych BTX. W USA wartości dla indywidualnych BTX są poza benzenem łagodniejsze niż WHO. (WHO, 2011) zwraca uwagę, że dużo mniejsze od MPL stężenia BTX (oprócz benzenu) mogą spowodować dyskwalifikację wody z powodu nieakceptowanego zapachu i lub smaku. Również przepisy EU i odpowiadające im polskie wymagają aby zapach i smak wody były akceptowalne przez konsumentów. Wg (WHO, 2011) toluen

ma wartość progową zapachu na poziomie 0,024 do 0,17 mg/L, etylobenzen 0,002 do 0,13 mg/L, a ksyleny 0,3 mg/L. Odpowiednio progi smakowe to: dla toluenu 0,04 do 0,12 mg/L, dla etylobenzenu 0,072–0,2 mg/L oraz 0,3 mg/L w przypadku ksylenów).

W tabeli 15.2 zestawiono dopuszczalne zawartości w wodach pitnych wybranych zanieczyszczeń organicznych.

Tabela 15.2. Dopuszczalne zawartości w wodach pitnych wybranych zanieczyszczeń organicznych.

Wskaźnik	BTX [mg/L]	Benzen [mg/L]	Toluen [mg/L]	Etylobenzen [mg/L]	Ksyleny [mg/L]
Polska	—	0,001	—	—	—
WHO	—	0,010	0,700	0,300	0,500
EU	—	0,001	—	—	—
USA	—	0,005	1,000	0,700	10,000

Przepisy USA podają dla benzenu wartość MCLG[1] równą zeru. Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że część z ludzi pijących wodę zawierającą benzen w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może dostać anemii lub zmniejszenia ilości płytek krwi i narażeni są na zwiększone ryzyko zachorowań na raka (jedno dodatkowe zachorowanie na 100 000 osób). Inne BTX mogą też wywoływać problemy z nerkami i wątrobą (toluen i etylobenzen) oraz uszkadzać centralny system nerwowy (toluen i ksyleny).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Zawartość BTX w wodach jest najczęściej oznaczana w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) przedstawiają możliwość oceny zawartości indywidualnych składników BTX (benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów) metodą chromatografii gazowej (GC) z analizą fazy nadpowierzchniowej (D1) oraz metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (D2). Metoda GC musi być stosowana pod nadzorem analityków, posiadających duże doświadczenie w zakresie chromatografii gazowej oraz interpretacji chromatogramów. Laboratorium powinno potwierdzić zdolność do uzyskiwania akceptowalnych rezultatów przy śladowych zawartościach benzenu (stężenie poniżej dopuszczalnego przepisami dla wód pitnych).

D.1 Chromatografia gazowa (GC) z analizą fazy nadpowierzchniowej (PN-ISO 11423-1, 2002)

Metoda ta opisana jest w normie (PN-ISO 11423-1, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych – Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej". Metoda jest stosowana do oznaczania BTX, tzn. benzenu, toluenu, ksylenów oraz etylobenzenu w jednorodnych próbkach wody i ścieków przy stężeniach powyżej 2 μg/L. Wysokie stężenia mogą być oznaczane po rozcieńczeniu próbki. Precyzja w warunkach odtwarzalności kształtuje się na poziomie od 7,40% (benzen, próbka o stężeniu 3,43 μg/L, 7 laboratoriów) do 42% (1,2-dimetylobenzen + 1,4-dimetylobenzen próbka o stężeniu 5,40 μg/L, 7 laboratoriów).

Próbka niefiltrowanej wody o określonej objętości jest ogrzewana w naczyniu szczelnie zamkniętym membraną. Po ustaleniu się stanu równowagi pomiędzy fazą gazową

[1] MCLG to poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej, poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

i ciekłą, porcja fazy gazowej jest przenoszona do chromatografu gazowego. Benzen i jego pochodne są rozdzielane na dwóch kolumnach kapilarnych z fazami stacjonarnymi o różnej polarności (np. dozowanie z równoległym podziałem na dwie kolumny) i oznaczane z użyciem odpowiedniego detektora. Jeżeli wyniki otrzymane z zastosowaniem dwóch różnych kolumn różnią się istotnie, analizę należy powtórzyć, stosując inną fazę nieruchomą lub specyficzny detektor.

Próbki wody w czasie poboru i transportu nie powinny stykać się z materiałami z tworzyw sztucznych, aby uniknąć błędów związanych z sorpcją i desorpcją analitów. W praktyce przykładowo próbkę pobiera się do naczynia z ciemnego szkła, umożliwiającego pobór bez dostępu powietrza. W laboratorium próbkę za pomocą strzykawki przenosi się do naczyń pomiarowych do GC (fiolki z membraną, którą przebija się igłą i ze strzykawki wpuszcza się próbkę).

Obecność węglowodorów w postaci fazy ciekłej uniemożliwia stosowanie metody analizy fazy nadpowierzchniowej.

Przykładowe akredytowane laboratorium (AB 918) wykonujące badania jakości wód deklaruje następujące zakresy oznaczeń BTX tą metodą HS-GC-MS:

- Benzene, toluene, etylobenzen, o-ksylen, styren: 1–6000 μg/L,
- p-, m-ksylen: 2–12 000 μg/L.

D.2 Chromatografia gazowa (GC) z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej (GC-MS P&T) (PN-EN ISO 15680, 2008)

Metoda ta opisana jest w normie (PN-EN ISO 15680, 2008) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji.

Granica wykrywalności zależy w znacznym stopniu od zastosowanego detektora oraz warunków analizy. Osiągalna granica jest na ogół na poziomie 10 ng/L. Zakres roboczy zazwyczaj rozciąga się do 100 μg/L. Podane przykładowe wyniki przy małych stężeniach benzenu (0,8 μg/L) wykazywały błąd systematyczny 3,57% i odchylenie standardowe 0,032 μg/L. Wyniki badań międzylaboratoryjnych wykonane przez 23 laboratoria dla wody wodociągowej przy stężeniu benzenu 0,2 μg/L dały względne odchylenie standardowe odtwarzalności 14%.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania BTX w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1 i D2.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D2: chromatografii gazowej (GC) z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T. Chromatografia gazowa (GC) z analizą fazy nadpowierzchniowej (D1) może być metodą równoprawną przy stężeniach benzenu ponad 2 μg/L.

E.2 Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności zależnie od celu prac, gdyż np. granica 3 μg/L wymagana dla benzenu przez przepisy (tab. 18.1) nie jest wystarczająca do oznaczenia benzenu w stężeniach poniżej dopuszczalnej zawartości w wodach przeznaczonych do spożycia (1 μg/L).

F LITERATURA

Kapusta K., Stańczyk K., Korczak K., Pankiewicz M., Wiatowski M., 2010: *Wybrane aspekty oddziaływania procesu podziemnego zgazowania węgla na środowisko wodne*. Prace Naukowe GIG Górnictwo I Środowisko. Nr 4, s. 17-27.

Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J., Czajka K., 2003: *Jakość odcieków a wybór charakterystycznych wskaźników zanieczyszczenia wód wokół składowisk odpadów komunalnych*. Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom XI, cz. 2 – Gdańsk.

Małecki J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska*. Uniwersytet Warszawski Wydział Geologii. Warszawa. 249 s.

Montgomery J.H., 2000: *Groundwater chemicals. Desk Reference*. Third edition CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 p.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2003a: *Benzene in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/24).

WHO, 2003b: *Ethylbenzene in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/26).

WHO, 2003c: *Toluene in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/116).

WHO, 2003d: *Xylenes in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/25).

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed*. 1. Potable water - standards. 2.Water - standards. 3.Water quality - standards.4.Guidelines.World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1

Wikipedia, 2012: *Benzen*. http://en.wikipedia.org/wiki/BTX_(chemistry) (styczeń 2013).

Wilk J., Piróg W., Żero K., Skalny W., 1988: *Przykłady działań zapobiegawczych zanieczyszczeniom wód czwartorzędowych w rejonie zakładu petrochemicznego*. WPH, T.IV

PN-ISO 11423-1:2002: *Jakość wody – Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych – Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15680:2008: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji*. PKN, Warszawa.

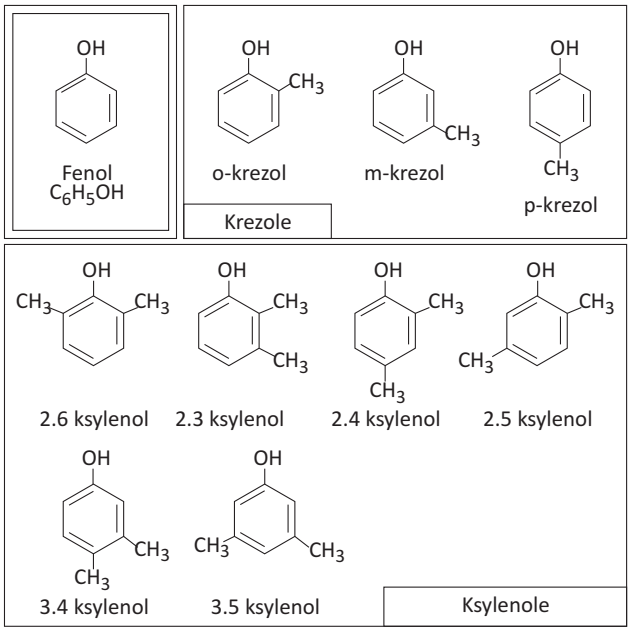
15.4 Fenole

Parametr	Fenole	
Jednostki	mg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny (fenole jednowodorotlenowe – fenol, krezole, ksylenole, chlorowodorofenole)	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,001 mg/L	
Anomalie	0,01–10 mg/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,01 mg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,01 mg/L (TV dla klasy I i II)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,001 mg/L
	II	0,005 mg/L
	III	0,01 mg/L
	IV	0,05 mg/L
	V	>0,05 mg/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	0,45 μm, konserwacja uzależniona od metody analitycznej
	transport	ciemno, +4°C, 24 h
Metody analityczne	COL	++
	V	+
	VIS	++
	GC	++
	GC/MS	+
PQL	0,005 mg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	S
	rozpad/biodegradacja	klasa A1, A2

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Wskaźnik – fenole (indeks fenolowy) należy do parametrów ogólnych informujących o obecności całej grupy substancji organicznych. Pod pojęciem fenole (indeks fenolowy) jest rozumiana obecność fenoli jednowodorotlenowych lotnych z parą wodną i reagujących z 4-aminoantypiryną (por. D1). Głównym składnikiem jest fenol, jego orto- i metapochodne oraz te parapochodne, które są podstawnikami grupy karboksylowej, metoksylowej, sulfonowej, halogenkowej.

Wg (Fresenius i in. (red.), 1988) głównymi lotnymi z parą wodną fenolami, które reagują z 4-aminoantypiryną, są związki pokazane na rys. 15.4.1.



Rysunek 15.4.1. Główne fenole jednowodorotlenowe lotne reagujące z 4-aminoantypiryną wg (Fresenius i in. (red.), 1988).

Generalnie fenole są węglowodorami aromatycznymi, pochodnymi benzenu z przyłączoną jedną lub kilkoma grupami wodorotlenkowymi. Oznaczanie indywidualnych substancji możliwe jest metodami chromatografii gazowej (por. D2). Podstawą opisu w niniejszym rozdziale są, jak podano wyżej, fenole jednowodorotlenowe lotne z parą wodną, reagujące z 4-aminoantypiryną. Wskaźnik ten nazywany jest także indeksem fenolowym ze względu na to, iż reakcja jest niespecyficzna i obejmuje oprócz fenolu (C_6H_5OH) także ww. pochodne.

Indeks fenolowy jest użyteczny przy wstępnej ocenie skażenia fenolami oraz w monitoringu wód podziemnych dla śledzenia całej grupy tych związków.

Fenole mogą być pochodzenia naturalnego, są składnikiem materii roślinnej oraz normalnymi produktami przemiany materii u zwierząt i człowieka. Tworzą się także przy pirolizie, przy niepełnym spalaniu (np. pożary lasów). W glebie są także naturalnym produktem w procesie humifikacji. Towarzyszą złożom ropy i gazu.

Antropogeniczne ogniska zanieczyszczeń fenolami są często źródłem wielokrotnie większych stężeń tych substancji w wodach powierzchniowych i podziemnych, niż źródła naturalne. Fenole stanowią ważną i często stosowaną substancję w przemyśle chemicznym. W znacznych ilościach (do kilku g/L) występują w ściekach z koksowni, gazowni, z zakładów zgazowywania paliw stałych, przeróbki ropy naftowej, produkcji tworzyw sztucznych, barwników, środków ochrony roślin (Dojlido, 1987).

Obserwowane ogólne stężenia fenoli w wodach podziemnych mogą osiągnąć wartości rzędu 0,010–n·10 mg/L (Macioszczyk, 1987). Jako wartość tła dla wód naturalnych (Thurman, 1985) podaje 0,001 mg/L. W wodach powierzchniowych stężenia fenoli zmieniają się od śladowych (ułamki μg/L) do wartości rzędu kilku mg/L (Moore, Ramamoorthy, 1984; Dojlido, 1987).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalnie wysokie stężenia fenoli rzędu n·10 μg/L do n·10 000 μg/L mogą być stwierdzane w bliskości takich ognisk zanieczyszczeń, jak gazownie, koksownie, rafinerie, magazyny ropopochodnych, stacje benzynowe, składowiska odpadów komu-

nalnych i przemysłowych, przecieki z nieszczelnych systemów kanalizacyjnych, infiltracja zanieczyszczonych fenolami wód powierzchniowych (DVWK, 1992; Górski i in., 1985). Przykłady skażenia fenolami i chlorofenolami podaje (Błaszyk, 1991). Błaszyk, Górski (1993) i (Górski i in., 1985) podają według stanu na 1985 r. występowanie w Polsce 26 obszarów wód podziemnych zanieczyszczonych fenolami a w tym 109 studni ujęciowych.

Migracja fenoli w wodach podziemnych nie jest ograniczona ich rozpuszczalnością, która dla fenolu wynosi przykładowo około 82 g/L (Montgomery, 2000). Fenole ulegają sorbcji, ale niska wartość stałej podziału oktanol/woda ($\log K_{ow} = 1{,}46$ dla fenolu) wskazuje na stosunkowo nieduże opóźnienia migracji, rzędu $R = 1{,}2$ do 3 razy (por. dla $f_{oc} = 0{,}001$ i $f_{oc} = 0{,}01$).

Fenole ulegają stosunkowo łatwo biodegradacji w wodzie jeśli nie występują w stężeniach toksycznych dla mikroorganizmów (Dojlido, 1987). Biodegradacja ogranicza migrację fenoli (klasa A1, A2 – por. tab. 12.3).

C Toksyczność

Fenol i jego pochodne są substancjami toksycznymi, szkodliwymi dla zdrowia. Poza tym przy chlorowaniu wody pitnej lub ścieków zawierających fenole tworzą się chlorofenole o bardzo nieprzyjemnym zapachu (zapach „szpitalny"). Próg zapachowy dla 2,4,6 trichlorofenolu wynosi np. 0,1 μg/L (Dojlido, 1987). Jest to jednocześnie związek podejrzewany o działanie rakotwórcze (Calabrese i in., 1989). Próg zapachowy chlorofenolu wynosi około 5 μg/L.

Biorąc pod uwagę te względy ustanowiono dopuszczalne stężenie fenoli i chlorofenoli w wodach pitnych:

- POLSKA fenole – kontrola przez zapach,
- WHO fenole – kontrol przez zapach
- EU fenole i chlorofenole – kontrola przez zapach
- USA fenole i chlorofenole – kontrola przez zapach, pentachlorofenol – 1 μg/L.

Fenole znalazły się na liście Unii Europejskiej wymieniającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) podaje wartości graniczne wskaźników jakości wód z grupy substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Zgodnie z załącznikiem 6 tego rozporządzenia w jednolitych częściach wód powierzchniowych zaliczonych do klasy I i II zawartość fenoli wyrażona przez indeks fenolowy nie może przekroczyć 10 μg/L. Ogranicza się również maksymalną wartość indeksu fenolowego w ściekach wprowadzanych do wód i do ziemi poniżej 100 μg/L (RMŚ, 2009).

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej" (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 0,5 μg/L fenoli lotnych (indeks fenolowy) uważa się za czyste (klasa A). Stężenie fenoli ponad 15 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 50 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

W Polsce pod oznaczaniem zawartości fenoli rozumie się zazwyczaj reagujące z 4-aminoantypiryną fenole jednowodorotlenowe, lotne z parą wodną (D1), nazywane także „indeksem fenolowym" (Dojlido, 1987). Jest to jedna z metod referencyjnych podanych w rozporządzeniu Ministra Środowiska (RMŚ, 2011a).

W Niemczech stosowane jest oznaczanie indeksu fenolowego w dwu wersjach: po destylacji (lotne z parą wodną) oraz bez destylacji, jako fenole ogólne (Rump, Krist,

1988). Stosowane są też inne odmiany tej metody, połączone z ekstrakcją (Fresenius i in. (red.), 1988).

Drugą metodą referencyjną jest analiza przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną (D2). Dodatkowo można oznaczać fenole indywidualnie metodą chromatografii gazowej (D3).

Są to w praktyce podstawowe metody oznaczania fenoli (Standard methods, 2012).

D.1 Metoda spektrofotometryczna (PN-ISO 6439, 1994)

W normie (PN-ISO 6439, 1994) „Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji" podano metody oznaczania indeksu fenolowego w wodach do picia, wodach powierzchniowych i w ściekach.

Po przeprowadzeniu wstępnej destylacji wydzielone związki fenolowe oznacza się dwiema metodami:

- metodą A (bezpośrednią metodą kolorymetryczną), umożliwiającą określanie wartości indeksu fenolowego w próbkach zawierających ponad 0,10 mg/L związków fenolowych w fazie wodnej (bez stosowania ekstrakcji chloroformem), z zastosowaniem fenolu jako wzorca;
- metodą B (metodą z ekstrakcją chloroformem), umożliwiającą oznaczanie indeksu fenolowego bez rozcieńczania, przy jego wartościach od około 0,002 mg/L do około 0,10 mg/L, po wyekstrahowaniu i zatężeniu końcowego, barwnego produktu reakcji w fazie chloroformowej, z zastosowaniem fenolu jako wzorca.

Obie metody polegają na oddzieleniu związków fenolowych od zanieczyszczeń i środków utrwalających przez destylację. Związki fenolowe stopniowo oddestylowują, dlatego objętość otrzymanego destylatu musi być równa objętości badanej próbki, odmierzonej do destylacji. Reakcja związków fenolowych lotnych z parą wodną z 4-aminoantypiryną przy pH 10,0±0,2 w obecności sześciocyjanożelazianu(III) potasu, w wyniku której tworzy się barwnik antypirynowy.

W metodzie A następuje dalej pomiar absorbancji roztworu barwnego przy 510 nm. Najmniejsza wykrywalna ilość jest równoważna 0,01 mg fenolu przy stosowaniu w pomiarach spektrometrycznych kuwet o grubości warstwy absorbującej 50 mm i odmierzaniu 100 mL destylatu do oznaczania.

W metodzie B z kolei następuje ekstrakcja utworzonego barwnika z roztworu wodnego chloroformem i pomiar absorbancji przy 460 nm. W pomiarze spektrometrycznym najmniejsza wykrywalna ilość związków fenolowych jest równoważna 0,005 mg fenolu, przy ekstrahowaniu badanej próbki za pomocą 25 mL chloroformu i wykonywaniu pomiaru w kuwecie 50 mm, lub ekstrahowaniu z użyciem 50 mL chloroformu i wykonywaniu pomiaru w kuwecie 100 mm. Najmniejszy wykrywalny indeks fenolowy wynosi 0,002 mg/L w 500 mL destylatu.

Główne związki reagujące z 4-aminoantypiryną w podanych warunkach podano na rys. 15.1.

Z 4-aminoantypiryną nie reagują pochodne fenoli, które w położeniu „para" mają grupę alkilową ($-C_2H_5$), aldehydową ($-COH$), arylową, benzoilową, nitrową ($-NO_2$) lub nitrozową ($-NO$).

Z 4-aminoantypiryną reagują: fenol, jego orto i metapochodne oraz te parapochodne, które w położeniu „para" mają grupę karboksylową ($-COOH$), metoksylową ($-OCH_3$), sulfonową ($-SO_3H$) lub halogenkową (np. Cl).

W oznaczaniu mogą przeszkadzać substancje utleniające (np. chlor), oleje i smoły, związki siarki (S_2^-, H_2S, SO_2).

Precyzja metody jest rzędu $\pm 1\ \mu g/L$ przy stężeniu poniżej $10\ \mu g/L$ i $\pm 5\ \mu g/L$ powyżej $10\ \mu g/L$.

Akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód deklarują następujące zakresy oznaczeń indeksu fenolowego tą metodą:

- 0,001–5,0 mg/L (AB 176);
- 0,01–15 mg/L (AB 918).

D.2 Analiza przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną (PN-EN ISO 14402, 2004)

W normie (PN-EN ISO 14402, 2004) „Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CFA)" opisano dwie metody oznaczania indeksu fenolowego wodach o różnym pochodzeniu (takich jak wody podziemne, wody powierzchniowe, wody sączące się, ścieki), w stężeniach masowych od 0,01 mg/L do 1 mg/L (w próbkach nierozcieńczonych). W szczególnych przypadkach zakres ten można zmieniać przez zmianę warunków oznaczania.

Jedna z metod polega na oznaczaniu indeksu fenolowego (bez destylacji) po ekstrakcji (A), druga –oznaczaniu (bez ekstrakcji) po destylacji (B).

W metodzie A próbka jest wprowadzana do strumienia nośnego przepływającego w sposób ciągły i mieszana z przepływającymi, również w sposób ciągły roztworami: 4-aminoantypiryny i nadtlenodwusiarczanu(Vl) potasu. Związki fenolowe w próbce utleniane są nadtlenodwusiarczanem(Vl) potasu a powstające chinony reagują z 4-aminoantypiryną, tworząc barwne produkty kondensacji. Są one ekstrahowane w przepływowej cewce ekstrakcyjnej z fazy wodnej do chloroformu. Faza chloroformowa jest oddzielana w odpowiednim separatorze faz (np. hydrofobowa półprzepuszczalna membrana), a absorbancja fazy organicznej jest mierzona spektrometrycznie w spektrometrze przepływowym przy długości fali od 470 nm do 475 nm.

W metodzie B próbka jest wprowadzana do strumienia nośnego przepływającego w sposób ciągły, mieszana z kwasem fosforowym(V) i destylowana w strumieniu przy pH 1,4. Destylat zawierający fenole lotne z parą wodną jest następnie mieszany z przepływającymi w sposob ciągły roztworami: 4-aminoantypiryny i heksacyjanożelazianu (III). Związki fenolowe są w destylacie utleniane a powstające chinony reagują z 4-aminoantypiryną, tworząc żółte produkty kondensacji, które są oznaczane spektrofotometrycznie w spektrometrze przepływowym przy długości fali od 505 nm do 515 nm.

Precyzja oznaczeń indeksu fenolowego indeksu fenolowego po ekstrakcji, metodą analizy przepływowej ciągłej (CFA) w próbkach wody o stopniu czystości 1, wzbogaconej roztworem fenolu w rozcieńczonym roztworze NaOH, w warunkach powtarzalności kształtuje się na poziomie 2,52%, w warunkach odtwarzalności – 9% (dane dla badań prowadzonych w 6 laboratoriach, na próbkach o średnim stężeniu indeksu fenolowego na poziomie 36 $\mu g/L$ – (PN-EN ISO 14402, 2004)).

W przypadku analizy przepływowej wstrzykowej (FIA) precyzja w warunkach powtarzalności wynosi 4,6%, a w warunkach odtwarzalności 5,02%.

Dane statystyczne dotyczące oznaczania indeksu fenolowego w analogicznych próbkach po destylacji metodą analizy przepływowej (tylko układ CFA) wskazują na precyzję w warunkach powtarzalności na poziomie 4,27% a w warunkach odtwarzalności – 11,34%.

Akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód deklarują następujące zakresy oznaczeń indeksu fenolowego tą metodą:

- 0,001–1000 mg/L (AB 145);

- 0,001–5,0 mg/L (AB 176).

D.3 Chromatografia gazowa (PN-C-04602-05, 1989; Fresenius i in. (red.), 1988; Wershaw i in., 1987)

Wcześniej do oznaczania fenoli indywidualnie stosowana była metoda chromatografii gazowej, opisana w wycofanej już normie (PN-C-04602-05, 1989). Metoda polega na wyekstrahowaniu fenolu, krezoli i ksylenoli z próbki wody, eterem dwuetylowym, n-hexanem (Fresenius i in. (red.), 1988) lub chlorkiem metylenu (Wershaw i in., 1987) i określeniu zawartości fenoli indywidualnie metodą chromatografii gazowej. Stosuje się detektor płomieniowo-jonizacyjny FID, detektor wychwytu elektronów ECD (Fresenius i in. (red.), 1988) lub detekcję na spektrometrze masowym GC/MS (Wershaw i in., 1987).

Metoda w wersji opisanej w normie PN-C-04602-05:1989 pozwala na oznaczenie z 1 litra wody:

- fenolu, 2,6 ksylenolu i o-krezolu od 10 μg/L,
- m-krezolu, p-krezolu, 2,4 i 2,5-ksylenolu od 15 μg/L,
- 2,3-; 3,4-; 3,5-ksylenolu od 30 μg/L.

Metoda w wersji wg (Fresenius i in. (red.), 1988) umożliwia oznaczanie oprócz podstawowych fenoli, także grupę około 8 chlorofenoli, a w tym 2,4,6 trichlorofenolu (od 0,1 μg/L) i pentachlorofenolu (od 0,1 μg/L).

Interferencje mogą wywoływać różne obecne w roztworze chlorofenole i alkilofenole.

Właściwa identyfikacja uzyskanych na chromatogramie pików musi być potwierdzona przez analizę próbek wody na dwóch kolumnach kapilarnych o różnej polarności (należy użyć możliwie dużego zróżnicowania polarności). Właściwe określenie następuje przez porównanie retencji względnej w stosunku do wzorców, lub przez potwierdzenie analizą GC/MS.

Brak danych o dokładności metody. Precyzja metody wg PN-89 wynosi około ±15%.

Badanie wody z dodatkiem wzorca fenolu przez dwóch operatorów w tym samym laboratorium dało przy około 20 próbkach względne odchylenie standardowe dla metody GC/MS około 21 do 44% (Wershaw i in., 1987).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania fenoli w monitoringu środowiska wodnego to metody D1 i D2.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody spektrofotometrycznej oznaczania indeksu fenolowego (D1). Metodą równoprawną może być metoda (D2) analizy przepływowej (wstrzykowej) CFA/FIA.

E.2 Metoda oznaczania indywidualnych związków fenolowych metodą chromatografii gazowej (D3) była stosowana jako równoprawna w stosunku do indeksu fenolowego. Należy stosować wyraźne rozróżnienie w podawaniu wyników między indeksem fenolowym (wg metod D1 i D2), a oznaczaniem indywidualnym fenolu metodą GC (wg metody D3). Indeks fenolowy jako parametr ogólny, obejmujący szereg związków fenolowych, powinien dawać wyższe stężenia, niż indywidualnie oznaczony (metodą GC) fenol i wybrane związki fenolowe.

F Literatura

Błaszyk T., 1991: *Charakterystyka wybranych ognisk zanieczyszczeń*. [W] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Warszawa SGGW-AR s.143-194. CPBP 04.10, z.56 s.143-184.

Błaszyk T., Górski J., 1993: *Zanieczyszczenie, zagrożenie i ochrona wód podziemnych w Polsce*. Wyd. Nauk. UAM Poznań 74 s.

Calabrese J.E. i in., 1989: *Health effects of drinking water treatment technologies*. Lewis Publ. Chelsea 146 p.

Dojlido J.R., 1987: *Chemia wody*. 352 s., Wyd. Arkady, Warszawa.

DVWK, 1992: *Entnahme und Untersuchungs umfang von Grundwasser proben*. Hamburg, P.Parey. DVWK Regeln zur Wasserwirtschaft H. 128, 36 s. Hamburg.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Górski i in., 1985: *Ocena zagrożenia jakości wód podziemnych oraz analiza stopnia ich zanieczyszczenia na terenie kraju*. IKOŚ Poznań. Pr. niepublik.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1989, 1992: *Hydrogeologie*, 3, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Montgomery J.H., 2000: Groundwater chemicals. Desk Reference. Third edition CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 p.

Moore J.W., Ramamoorthy S., 1984: *Organic chemicals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment*. Springer Verlag, New York, Heidelberg, Tokyo, 289 p.

Rump H.H., Krist H., 1988: *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*, VCH Ed. Weinheim 190 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Thurman E.M., 1985: *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht, Martinus Nijhoff. 497 p.

Wershaw R.L., Fishman M.J., Grabbe R.R., Lowe L.E., 1987: *Methods for the determination of organic substances in water and fluvial sediments*. Techn. of Water-Resources Invest. of the US Geol. Surv. Book 5 Chpt. A3, 80 pp. Washington.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-C-04602-05:1989: *Woda i ścieki – Badania zawartości fenoli – Oznaczanie fenolu, krezoli i ksylenoli w wodzie metodą chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-ISO 6439:1994: *Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14402:2004: *Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CFA)*. PKN, Warszawa.

15.5 Ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny

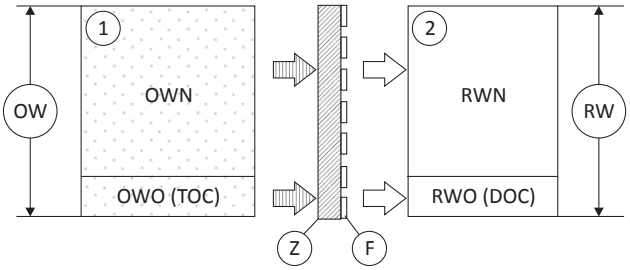
Parametr	**OWO i RWO**	
Jednostki	mg C_{org}/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	1–10 mg C_{org}/L	
Anomalie	n·10–n·100 mg C_{org}/L	
Wartość progowa (TV), PL	10 mg C_{org}/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	I, E	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	2 mg C_{org}/L
	II	10 mg C_{org}/L
	III	10 mg C_{org}/L
	IV	20 mg C_{org}/L
	V	>20 mg C_{org}/L
MPL	EU	bez nieprawidłowych zmian
	PL	bez nieprawidłowych zmian
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	G, GS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + H_2SO_4 (1:1000)
	transport	ciemno, +4°C, 2 dni
Metody analityczne	IR	++
	GC	++
PQL	2 mg C_{org}/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

W monitoringu wód podziemnych przyjmuje się jako zasadę oznaczanie substancji rozpuszczonych w wodzie po przefiltrowaniu przez filtr membranowy 0,45 μm. Oznacza to w przypadku zawartości węgla organicznego, że praktycznie oznaczamy Rozpuszczony Węgiel Organiczny (RWO). Zatem rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) to ogólna zawartość węgla związanego w substancjach organicznych i oznaczanego w wodzie przefiltrowanej przez filtr membranowy 0,45 μm (rys. 15.5.1). Preferowany jest filtr szklany, z którego nie mogą wyługować się substancje organiczne. Odpowiednikiem RWO w literaturze światowej jest DOC (*Dissolved Organic Carbon*) – por. (Hem, 1989; Fresenius i in. (red.), 1988).

Ogólna zawartość węgla organicznego w wodzie (OWO) wynika z obecności substancji organicznych w roztworze i zawiesinie, w postaci emulsji itp. OWO jest odpowiednikiem TOC (*Total Organic Carbon*) w literaturze anglojęzycznej. Oznaczenie RWO polega na przeprowadzeniu całości związków węgla występujących w wodzie

przefiltrowanej (RW) do dwutlenku węgla. Oznacza się zawartość wydzielonego CO_2 odejmując od tej wartości udział CO_2 pochodzącego od związków nieorganicznych (RWN) zawartych w wodzie (głównie CO_2, HCO_3^- i CO_3^{2-}).



Rysunek 15.5.1. Pojęcia związane z występowaniem rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w wodzie.

Objaśnienia: OW – ogólny węgiel organiczny i nieorganiczny w wodzie; OWN – ogólny węgiel nieorganiczny (głównie dwutlenek węgla, wodorowęglany i węglany); OWO – ogólny węgiel organiczny; RW – rozpuszczony węgiel organiczny i nieorganiczny; RWN – rozpuszczony węgiel nieorganiczny; RWO – rozpuszczony węgiel organiczny; Z – zawiesiny i emulsje zatrzymane na filtrze membranowym 0,45 μm; F – filtr membranowy 0,45 μm; 1 – próbka niefiltrowana; 2 – próbka filtrowana.

Rozpuszczony węgiel organiczny jest parametrem ogólnym, informującym o obecności substancji organicznych w wodzie podziemnej. Dla potrzeb monitoringu ważne są zmiany stężenia RWO, które są istotnymi informacjami o możliwym zanieczyszczeniu wód. Każdy systematyczny wzrost stężenia RWO w wodzie powinien zostać wyjaśniony przez badania szczegółowe dotyczące obecności indywidualnych zanieczyszczeń organicznych.

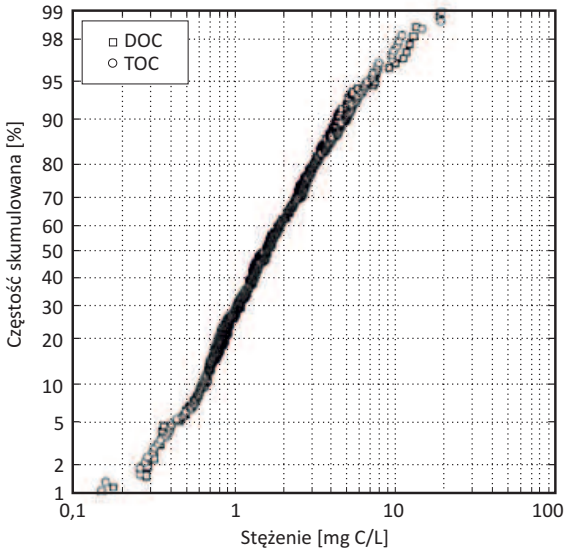
Oprócz RWO istnieją inne, mniej specyficzne wskaźniki fizyko-chemiczne obecności substancji organicznych:

- barwa – por. rozdz. 13.1;
- współczynnik absorpcji UV – por. rozdz. 15.10;
- $ChZT_{Mn}$ (utlenialność) – por. rozdz. 15.9,
- $ChZT_{Cr}$ – chemiczne zapotrzebowanie tlenu (metoda dwuchromianowa) – por. rozdz. 15.9;
- ekstrakt węglowo-chloroformowy (EWCh);
- substancje rozpuszczone lotne – por. rozdz. 14.1.

Pozytywną cechą wskaźnika RWO jest ujmowanie całości węgla organicznego. Słabością jest fakt, że zakres oznaczalności obejmuje stężenia od 0,5 do 100 mg/L, podczas gdy większość szkodliwych zanieczyszczeń organicznych ma dopuszczalną zawartość mierzoną w μg/L. RWO nie jest więc dostatecznie czułym wskaźnikiem, aby wykryć takie zmiany. Reaguje dopiero na silne zanieczyszczenie wód. W trakcie oznaczania RWO tracona jest także część związków lotnych (VOC). Obecność substancji organicznych wskazuje jednak nie tylko na obecność zanieczyszczeń organicznych, jest także ważnym wskaźnikiem warunków migracji szeregu zanieczyszczeń nieorganicznych – np. metale ciężkie mogą łatwiej migrować tworząc kompleksy metaloorganiczne. Dlatego wskaźnik RWO określający ogólną zawartość rozpuszczonych substancji organicznych w wodzie jest ważnym parametrem w monitoringu jakości wód podziemnych.

Rozpuszczony węgiel organiczny w naturalnych wodach powierzchniowych osiąga stężenia od ułamków mg/L do kilkudziesięciu mg/L (Dojlido, 1995). Substancje organiczne występują również w wodach opadowych zasilających wody podziemne, zwłaszcza w obszarach uprzemysłowionych.

Źródłowe odcinki rzek Europy zasilane wodami podziemnymi strefy aktywnej wymiany wykazują stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (DOC) od $<0{,}5$ do 72 mg/L z medianą równą 5 mg/L (Salminen (red.), 2005). Badanie zawartości rozpuszczonego i ogólnego węgla organicznego (DOC i TOC) w reprezentatywnych zbiornikach wód podziemnych Europy (Fig. 15.5.2) pokazują podobny rozkład stężeń. Przy tym zawartości rozpuszczonego i ogólnego węgla organicznego niewiele się różnią, co świadczy, że w wodach podziemnych praktycznie mamy do czynienia z formami rozpuszczonymi w wodzie.



Rysunek 15.5.2. Rozkład stężeń rozpuszczonego (DOC) i ogólnego (TOC) węgla organicznego w wodach podziemnych z reprezentatywnych zbiorników wód podziemnych Europy wg (Goody, Hinsby, 2008).

Podstawową grupę naturalnych substancji organicznych w wodach podziemnych stanowią substancje humusowe, tworzące się z rozkładu substancji organicznej (głównie w glebie). Kwasy huminowe i fulwokwasy to główne składniki substancji humusowych. Stanowią one 40–60% RWO w typowych wodach naturalnych (Domenico, Schwartz, 1990). Poza tym w wodach występują praktycznie wszystkie grupy substancji organicznych. W trakcie migracji wód podziemnych związki organiczne mogą ulegać przemianom, np. biodegradacji lub sorpcji. Wody mogą się stykać w swej wędrówce z naturalnymi i sztucznymi nagromadzeniami substancji organicznych, wymywając niektóre z nich.

Substancje organiczne są akumulatorem energii, która jest wykorzystywana w reakcjach utleniająco-redukcyjnych (np. redukcja SO_4^{2-}), co wpływa na skład wód nie tylko w części organicznej, ale także w stosunku do składników nieorganicznych.

Stężenia RWO w niezanieczyszczonych wodach podziemnych utrzymują się zazwyczaj na poziomie 1–10 mg/L. Wg Alekina (za (Macioszczyk, 1987)) zawartość RWO w słabo zmineralizowanych wodach podziemnych wynosi średnio 8 mg C_{org}/L. W wodach podziemnych zlewni górnej Wisły (powyżej ujścia Sanu) w ramach regionalnego monitoringu wód podziemnych stwierdzono RWO w stężeniach od poniżej 0,1 do 15 mg/L, przy czym za aktualne tło hydrogeochemiczne uznano przedział 0,4 do 3 mg/L (Witczak i in., 1993).

Zdecydowanie wyższe zawartości RWO występują w rejonach naturalnych (np. wody bagien, złóż ropy i gazu, węgla brunatnego, itp.) oraz sztucznych nagromadzeń

substancji organicznej (np. składowiska odpadów komunalnych), gdzie RWO może osiągać kilkaset i więcej mg/L.

Dane zebrane przez (Macioszczyk, 1987) wskazują, że średnia zawartość RWO dla wód w strefach bagien wynosi około 20,8 mg C_{org}/L i może osiągać do 3800 mg C_{org}/L w wodach towarzyszących złożom węglowodorów.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalnie wysokie stężenia RWO łączą się, jak podano wyżej, z przyczynami naturalnymi:

- z rejonami bagien i torfowisk,
- z formacjami geologicznymi zawierającymi duże nagromadzenie substancji organicznych. W Polsce są to np. wody o wysokiej barwie z mioceńskiej formacji burowęglowej (Macioszczyk, 1987; Górski, 1989), z rejonami występowania złóż ropy i gazu.

Przyczyny związane z antropogenicznym zanieczyszczeniem wód podziemnych dotyczą większości ognisk zanieczyszczeń (Kleczkowski (red.), 1984; Błaszyk, Górski, 1993), ale szczególnie łączą się ze składowiskami odpadów komunalnych, cmentarzami i mogielnikami zwierząt, rafineriami oraz magazynami, rurociągami i stacjami paliw, drogami, liniami kolejowymi, lotniskami, dworcami, aglomeracjami miejsko-przemysłowymi, obiektami związanymi z przetwórstwem produktów rolniczych. Dotyczy to także fabryk przemysłu spożywczego, celulozowego i chemicznego.

Anomalne stężenia OWO (ogólnego węgla organicznego) w rejonie składowisk odpadów komunalnych mogą osiągać rząd kilkuset do blisko 40 000 mg/L Kempa (1983); Batstone i in. (1989). (Christensen i in., 2001) oceniają stężenia RWO w wodach podziemnych pod składowiskami odpadów komunalnych na poziomie do 500 mg/L. Migracja substancji organicznych ograniczona jest przez sorpcję i biodegradację. Dla parametru ogólnego, jakim jest RWO, nie można podać ścisłej charakterystyki, możliwej przede wszystkim dla indywidualnych substancji organicznych. Opóźnienia, wynikające z sorpcji, można ocenić w przybliżeniu, jeśli zna się stałą podziału grunt/woda (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991a; Małecki i in., 2006) lub stałą podziału oktanol/woda K_{ow} (por. rys. 15.14.3).

Biodegradacja powoduje, że w czasie migracji substancji organicznych w wodach podziemnych ich stężenie zmniejsza się. Zazwyczaj rozkład substancji organicznych ma charakter reakcji pierwszego rzędu, podobnie do rozpadu promieniotwórczego, co oznacza zmniejszanie się stężenia o połowę co pewien okres $t_{1/2}$ – określany jako czas połowicznej degradacji (por. rozdz. 3.2 i rys. 3.20). (Christensen i in., 2001) oceniając zmiany stężenia RWO w wodach podziemnych pod składowiskami odpadów komunalnych podają czas połowicznej degradacji na poziomie 1 roku.

C Toksyczność

RWO jest parametrem ogólnym, zbiorczym i nie może być miarą toksyczności składających się na niego substancji. Wiele indywidualnych substancji organicznych to substancje silnie toksyczne, rakotwórcze lub mutagenne. RWO może być oceniany jako wskaźnik alarmowy informujący, że do wody mogły przeniknąć toksyczne substancje organiczne. Tak traktuje to dyrektywa Unii Europejskiej dla wód przeznaczonych do spożycia (DWD, 1998), zalecając, by zbadać wszystkie możliwe przyczyny zwiększenia normalnego stężenia węgla organicznego w wodzie.

Jak podano wyżej, w typowych wodach naturalnych 40–60% RWO stanowią substancje humusowe. Podwyższone stężenia tych substancji w procesie uzdatniania wody (chlorowanie) sprzyjają powstawaniu substancji kancerogennych – trihalometanów,

THM (Gray, 2008), a szczególnie chloroformu (por. rozdz. 15.13). Substancje humusowe nazywane są „prekursorami" trihalometanów. W tym względzie RWO może być również wskaźnikiem alarmowym, chociaż ze względu na zbiorczy charakter parametru trudno podać ściśle granicę stężeń niebezpiecznych. Wg (Dojlido, 1987), za (Fleischacker, Randtke, 1983) istnieje prosta korelacja między zawartością węgla organicznego w wodzie (0,5–5 mg/L), a ilością tworzących się związków chloroorganicznych (0,143–1,16 mg/L).

Wody o podwyższonej zawartości substancji organicznych niekorzystnie wpływają na organoleptyczne własności wody, jak barwa, smak, zapach itp. Oddziaływania te zależą od indywidualnych cech poszczególnych substancji (np. próg zapachowy dla 2,4,6 trichlorofenolu wynosi 0,1 μg/L, a dla lindanu[2] – 500 μg/L).

Przepisy polskie i Unii Europejskiej wymagają wyjaśnienia przyczyn nieprawidłowych zmian zawartości węgla organicznego ale nie określają jego dopuszczalnej zawartości. WHO (2011) i SDWA (2012) dla stanów Zjednoczonych nie określają dopuszczalnej zawartości RWO i OWO.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Rozpuszczony węgiel organiczny RWO oznacza się po przefiltrowaniu wody przez filtr membranowy 0,45 μm. Aby zminimalizować straty lotnych substancji organicznych VOC, filtrację należy prowadzić za pomocą pompki perystaltycznej i aparatu filtracyjnego, włączonego „on line" bez styczności próbki wody z atmosferą (por. rys. 8.3). Dodatkowa konserwacja próbki wody zależy od metody oznaczania.

Podstawową metodą analityczną jest utlenienie całości substancji organicznych do CO_2 i oznaczenie wydzielonego CO_2 metodą chromatograficzną GC (D1) lub metodą spektrometrii w podczerwieni IR (D2). Niezbędne jest uwzględnienie obecności w wodzie związków nieorganicznych węgla (CO_2, HCO_3, CO_3^{2-}).

D.1 Spektrometria w podczerwieni (PN-EN 1484, 1999)

W normie (PN-EN 1484, 1999) podano wytyczne oznaczania węgla organicznego w wodzie do picia, w wodach gruntowych, morskich, powierzchniowych i ściekach oraz definicje, czynniki przeszkadzające, odczynniki i sposób przygotowania próbek wody zawierających węgiel organiczny w zakresie stężeń od 0,3 mg/L do 1000 mg/L. Przy wyższych stężeniach oznaczanie można wykonywać po rozcieńczeniu próbki.

Poza węglem organicznym próbka może zawierać dwutlenek węgla lub jony pochodzące z kwasu węglowego. Przed oznaczaniem OWO, węgiel nieorganiczny usunąć przedmuchując zakwaszoną próbkę gazem wolnym od CO_2 i związków organicznych. Alternatywnie można oznaczać zarówno ogólny węgiel (OW), jak i ogólny węgiel nieorganiczny (OWN), a zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) może być obliczona przez odjęcie od OW zawartości całkowitego węgla nieorganicznego. Metoda ta jest bardziej odpowiednia w przypadku próbek, w których zawartość ogólnego węgla nieorganicznego jest niższa niż OWO.

Lotne substancje organiczne, takie jak benzen, toluen, cykloheksan i chloroform, mogą częściowo ulatniać się w czasie przedmuchiwania próbki. W związku z tym OWO zawarty w tych substancjach oznacza się oddzielnie albo można zastosować metodę różnicową (OW − OWN = OWO). Przy stosowaniu metody różnicowej wartość (OWO) powinna być wyższa niż OWN lub co najmniej porównywalna.

Cyjanki, cyjaniany i cząstki węgla elementarnego (sadza), jeżeli są obecne w próbce, będą oznaczane razem z węglem organicznym.

[2] pestycyd.

Metoda ta jest powszechnie stosowana przez laboratoria wykonujące badania jakości wód do oznaczania węgla organicznego:

- 0,5–1000 mg/L WO (AB 145),
- 1–10 000 mg/L OWO/RWO (AB 176),
- 1–50 000 mg/L OWO/RWO (AB 918).

D.2 Chromatografia gazowa (GC) (PN-C-04633-02, 1987; Fresenius i in. (red.), 1988; Wershaw i in., 1987)

W normie (PN-C-04633-02, 1987) opisano metodę oznaczania ogólnego węgla nieorganicznego (OWN) i organicznego (OWO) w wodzie i ściekach biologicznie oczyszczonych polegającą na oznaczaniu w oddzielnych próbkach metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem katarometru jako detektora stężeń ogólnego węgla nieorganicznego i węgla ogólnego oraz obliczeniu ogólnego węgla nieorganicznego.

Ogólny węgiel nieorganiczny oznacza się w próbce po rozłożeniu nieorganicznych związków węgla kwasem fosforowym, a węgiel ogólny – w drugiej próbce po rozłożeniu nieorganicznych związków węgla i utlenieniu organicznych związków węgla nadsiarczanem potasowym w temperaturze wrzącej łaźni wodnej. Stężenia węgla odczytuje się z odpowiednich krzywych wzorcowych na podstawie wysokości lub pól otrzymanych pików chromatograficznych. Metodę stosuje się w zakresie 0,5–100 mg/L z możliwością rozszerzenia zakresu przez odpowiednie rozcieńczenie próbki wodą pozbawioną węgla.

Dla próbek wody przefiltrowanych przez filtr membranowy 0,45 μm – odpowiada to odpowiednio rozpuszczonemu węglowi nieorganicznemu (RWN) i ogólnej zawartości rozpuszczonego węgla (RW) – por. rys. 15.5.1.

Oznaczanie RWN odbywa się po rozkładzie nieorganicznych związków węgla w próbce do dwutlenku węgla kwasem fosforowym w temperaturze pokojowej, a oznaczanie RW w drugiej próbce po rozkładzie nieorganicznych związków węgla i utlenieniu związków organicznych nadsiarczanem potasowym do dwutlenku węgla w temperaturze wrzenia łaźni wodnej. Powstały dwutlenek węgla i inne składniki gazowe przenosi się gazem nośnym do kolumny chromatograficznej (GC). Oznaczanie przeprowadza się z użyciem detektora przewodnictwa cieplnego.

Wielkość pików porównuje się z pikami wzorców RW i RWN. Zawartość rozpuszczonego węgla organicznego RWO oblicza się jako różnicę: RWO = RW − RWN.

Metoda może być obarczona stosunkowo dużym błędem, jeśli ilość rozpuszczonego węgla nieorganicznego RWN jest wielokrotnie większa od RWO. Wtedy RW nieznacznie różni się od RWN i wartość RWO obarczona jest znacznym błędem.

Brak danych o dokładności metody. Precyzja wg normy (PN-C-04633-02, 1987) wynosi około ±10%.

D.3 Oznaczanie rozpuszczonego węgla organicznego RWO w autoanalizatorach węgla (Fresenius i in. (red.), 1988)

Zasada oznaczania jest podobna do opisanej wyżej. Należy postępować zgodnie z instrukcją autoanalizatora. Możliwe są modyfikacje procesu utleniania substancji organicznych do CO_2 (UV, chemicznie na mokro lub przez spalanie w wysokiej temperaturze). Możliwe jest także stosowanie detektorów IR lub GC. Przy stosowaniu detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID) oznaczany dwutlenek węgla musi być najpierw przeprowadzony za pomocą katalizatora w metan.

Precyzja i dokładność zależą od indywidualnych cech przyrządów i powinny być okresowo kontrolowane.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metoda referencyjna, która powinna być stosowana do oznaczania rozpuszczonego węgla organicznego w monitoringu środowiska wodnego to spektroskopia w podczerwieni (D1).

Jako metoda równoprawna może być zastosowana chromatografia gazowa (D2), jednak należy wykazać jej równoważność z metodą referencyjną. W oryginale norma służy do oznaczenia ogólnego węgla organicznego (OWO) z próbki niefiltrowanej, zatem do oznaczania RWO należy napisać procedurę badawczą opartą na tej normie, rozszerzoną o filtrowanie próbek bezpośrednio w terenie (przez filtr membranowy 0,45 μm), bez styczności próbek wody z atmosferą, i zwalidować ją w pełnym zakresie.

E.2 Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia RWO w zakresie jego naturalnych stężeń.

F Literatura

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Eds], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Techn.Paper No 93 vol. I-III. Washington DC.

Błaszyk T., Górski J., 1993: *Zanieczyszczenie, zagrożenie i ochrona wód podziemnych w Polsce*. Wyd. Nauk. UAM Poznań 74 s.

Christensen, T. H., Kjeldsen, P., Bjerg, P. L., Jensen, D. L., Christensen, J. B., Baun, A., Albrechtsen, H. J. & Heron, G. (2001) Biogeochemistry of landfill leachate plumes. Appl. Geoch. 16, pp 659-718.

Dojlido J.R., 1987: *Chemia wody*. 352 s., Wyd. Arkady, Warszawa.

Dojlido J.R., 1995: Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko,Białystok 342 s.,

Domenico P.A., Schwartz F., 1990: *Physical and chemical hydrogeology*. 824 pp. John Wiley and Sons Inc., New York.

DWD, 1998: Dyrektywa 98/83/EC Parlamentu Europejskiego I Rady z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Official Journal of the European Communities L 330/32.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Goody D.C., Hinsby K., 2008: *Organic quality of groundwaters.* [W:] Edmunds W.M., Shand P. [edit] - Natural groundwater quality. – Oxford : Blackwell Publishing Ltd, S. 59-70.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH. Ser. Geologia z. 45 117 s. Kraków.

Gray N. F., 2008: *Drinking water quality. Problems and solutions. 2nd ed*. Cambridge University Press, 520 p.

Hem J.D., 1989: *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. US Geolog. Survey Water Supply Paper 2254, Third, Fourth Ed., 264 s.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. i in., 1984: *Ochrona wód podziemnych*, 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Małecki J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006: Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Uniwersytet Warszawski Wydział Geologii. Warszawa. 249 s.

Osmęda-Ernst E., Witczak S., 1991: *Niektóre problemy związane z laboratoryjnymi badaniami parametrów migracji metali ciężkich w wodach podziemnych*. Zesz. Nauk. AGH. Ser. Sozologia i Sozotechnika z.31 s.9-28.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Witczak S. i in., 1993: *Regionalny monitoring jakości wód podziemnych zlewni górnej Wisły*. Spraw. kwartalne za III kw. 1993. Praca niepubl. Zakład Hydrogeologii, Geol. Inż. i Górniczej AGH, Kraków.

PN-EN 1484:1999: *Analiza wody – Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7827:2001: *Jakość wody – Oznaczanie "całkowitej" tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym – Metoda z oznaczaniem rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)*. PKN, Warszawa.

PN-C-04633-02:1987: *Woda i ścieki – Badanie zawartości węgla – Oznaczanie ogólnego węgla nieorganicznego i organicznego metodą chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

15.6 Rozpuszczony chlor organiczny

Parametr	Rozpuszczony chlor organiczny	
Jednostki	mg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny, EOX, AOX	
Pochodzenie	(N), A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,0001 mg/L	
Anomalie	0,001–n·0,1 mg/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,06 mg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S, I	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,01 mg/L
	II	0,02 mg/L
	III	0,06 mg/L
	IV	0,3 mg/L
	V	>0,3 mg/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + HNO_3 (1:100)
	transport	ciemno, +4°C, 3 dni
Metody analityczne	inne	++
PQL	0,005 mg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

EOX, AOX – suma związków organicznych zawierających chlor wydzielona na drodze ekstrakcji (EOX-extractable organic halogens) lub sorpcji (AOX-adsorbable organic halogens). Dla potrzeb monitoringu wód podziemnych zaleca się oznaczanie AOX na węglu aktywnym zgodnie z normą niemiecką DIN 38409 Teil 14. Oznaczenie chlorowcowych pochodnych węglowodorów – THM według PN-C-04549-01:1981 podano przy omówieniu chloroformu (patrz rozdz. 15.13).

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Suma związków organicznych zawierających chlor nazywana jest też czasem chlorowanymi związkami organicznymi ClZO (Dojlido, 1995). Wyróżnia się także halogenowe związki organiczne (Fresenius i in. (red.), 1988) obejmujące poza chlorem również inne halogenki (F, Br, I).

Chlorowane związki organiczne występujące w wodzie są bardzo często substancjami toksycznymi lub rakotwórczymi. Mnogość tych związków powoduje, że szuka się wskaźnika ogólnego, syntetycznego, który mógłby informować o stanie skażenia wód takimi mikrozanieczyszczeniami organicznymi. Wskaźnikiem tym może być oznacze-

nie całości związków organicznych zawierających chlor. Wyróżnia się dwa wskaźniki tego typu zależnie od metody oznaczeń (Fresenius i in. (red.), 1988):

- AOX (adsorbable organic halogens) – suma związków organicznych, zawierających chlor, wydzielona z wody na drodze sorpcji na węglu aktywnym (por. rozdz. 15.1),
- EOX (extractable organic halogens) – suma związków organicznych zawierających chlor wydzielona na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi. Jako preferowaną w monitoringu wód podziemnych zaleca się metodę AOX i ten wskaźnik będzie w dalszym ciągu podstawą opisu w niniejszym rozdziale.

Substancje organiczne zawierające chlor mogą być pochodzenia naturalnego (Asplund, Grimvall, 1991), ale główne są substancjami syntetycznymi, takimi jak:

- chlorowcopochodne węglowodorów obejmujące głównie alifatyczne rozpuszczalniki chloroorganiczne (np. chloroform, tetrachlorek węgla, tetrachloroeten, trichloroeten); do grupy tej należą także substancje tworzące się w czasie chlorowania wody pitnej przy jej uzdatnianiu (THM – por. rozdz. 15.13);
- pestycydy chloroorganiczne (por. rozdz. 15.14);
- chlorofenole (np. trichlorofenol, pentachlorofenol);
- chlorowane benzeny (np. hexachlorobenzen) oraz polichlorowane bifenyle (PCB) i terfenyle (PCT),
- dioxyny (np. TCDD).

W wodach mogą występować także chlorowane węglowodory wysokocząsteczkowe, np. chlorowane ligniny i chlorowane substancje humusowe (Dojlido, 1995). W wodach powierzchniowych Szwecji (Asplund, Grimvall, 1991) istnieje ścisła pozytywna korelacja między barwą (10–300 mg Pt/L) wynikającą z zawartości substancji humusowych, a ilością AOX (do 200 μg Cl/L). Wg tych autorów proces halogenacji może być w dużej mierze naturalny. Istnieje ponad 80 roślin i wiele organizmów glebowych zdolnych do produkcji związków chloroorganicznych.

Czyste wody podziemne zawierają AOX zazwyczaj poniżej 0,1 μg/L, a w wodach powierzchniowych 1–10 μg/L (Knoch, 1991).

Wody podziemne o zawartości AOX 20–60 μg/L ocenia się jako umiarkowanie zanieczyszczone (por. tab. 15.1.1).

Szereg związków chloroorganicznych migruje przez atmosferę. Źródłem AOX w wodach podziemnych mogą więc być opady atmosferyczne, zawierające np. w Szwecji w latach 80-tych AOX średnio 15 μg/L, a w Niemczech na poziomie 20 μg/L (Asplund, Grimvall, 1991).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Przyczyny wysokich stężeń AOX rzędu kilkudziesięciu bądź kilkuset μg/L łączą się z przenikaniem do wód podziemnych różnego typu zanieczyszczeń organicznych substancjami wymienionymi w punkcie A. Szerzej o przyczynach zanieczyszczeń traktują rozdziały katalogu omawiające poszczególne grupy substancji, jak pestycydy (rozdz. 15.14), rozpuszczalniki organiczne i THM (rozdz. 15.13, 15.16, 15.17).

Należy pamiętać, że szereg substancji chloroorganicznych może wywoływać poważne zanieczyszczenia już przy bardzo niskich stężeniach. AOX jako parametr ogólny nie zawsze może być użyty do wykrycia zmian stężeń poszczególnych substancji składowych, jeśli są niebezpieczne już w stężeniach rzędu ułamków μg/L.

Wskaźnik AOX nadaje się dobrze do monitorowania zmian sumy zawartości substancji chloroorganicznych. Pozwala wykryć np. pojawienie się w wodzie zanieczyszczenia nieoczekiwanego, które mogło nie być objęte programem analitycznym wobec mnogości indywidualnych substancji chloroorganicznych. Podwyższone zawartości AOX

wymagają zawsze sprawdzenia zawartości indywidualnych substancji organicznych zawierających chlor oraz ognisk zanieczyszczeń, z których mogą pochodzić.

C Toksyczność

Szereg substancji organicznych zawierających chlor (AOX) to substancje toksyczne (jak np. pestycydy chloroorganiczne) lub uważane za substancje o działaniu rakotwórczym w stosunku do zwierząt i prawdopodobnie do człowieka (Moll, 1987).

AOX jako parametr ogólny nie może być miarą toksyczności, która zależy od indywidualnych substancji. AOX nie jest również używany jako wskaźnik przy ocenie dopuszczalnych zawartości w wodzie do picia.

Przepisy UE przewidują granicę 0,1 μg/L dla substancji indywidualnych, a 0,5 μg/L dla ich sumy w wodzie.

Bardzo dużo substancji chloroorganicznych jest normowane indywidualnie w ustawodawstwie USA (por. substancje organiczne w rozdz. 17.5) oraz WHO (por. rozdz. 17.4). Polskie przepisy (por. rozdz. 17.2) określają dopuszczalną zawartość szeregu indywidualnych związków chloroorganicznych.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Oznaczanie zawartości związków chloru związanych organicznie jako parametru ogólnego wykonuje się na drodze wydzielenia tych związków z wody przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym – EOX lub sorpcję na węglu aktywnym – AOX (Fresenius i in. (red.), 1988). Rozróżnia się czasem całkowitą zawartość chlorowanych związków organicznych i zawartość lotnych chlorowanych związków związków organicznych (Dojlido, 1995).

Wg (RMŚ, 2011a) metodą referencyjną do oznaczania AOX jest metoda miareczkowania kulometrycznego opisana w normie (PN-EN ISO 9562, 2007).

D.1 Miareczkowanie kulometryczne (PN-EN ISO 9562, 2007)

W normie (PN-EN ISO 9562, 2007) opisano metodę bezpośredniego oznaczania w wodzie adsorbowalnych na węglu aktywnym, organicznych związków chloru, bromu i jodu (wyrażonych jako chlorki), o stężeniu większym niż 10 μg/L.

Metoda ma zastosowanie do analizy próbek, w których stężenie chlorków nieorganicznych jest niższe niż 1 g/L. Próbki o wyższych stężeniach rozcieńcza się przed analizą.

Próbki filtrowane zawierające duże ilości chlorków nieorganicznych mogą być analizowane z zastosowaniem zmodyfikowanej metody (rozpuszczone adsorbowalne organicznie związane chlorowce po ekstrakcji do fazy stałej w wodach zawierających duże ilości soli).

W oznaczeniu może przeszkadzać obecność aktywnego chloru oraz niektórych nieorganicznych związków bromu i jodu, nieodwracalnie związanych z węglem aktywnym, wysokie stężenia chlorków (ok. 1 g/L) lub alkohole, związki aromatyczne oraz kwasy karboksylowe.

Zasada metody polega na zakwaszeniu próbki wody kwasem azotowym(V). Dalej następuje adsorpcja na węglu aktywnym związków organicznych zawartych w próbce wody przez wstrząsanie, mieszanie lub przez adsorpcję w kolumnie. Nieorganiczne chlorowce usuwa się przez przemywanie węgla aktywnego roztworem azotanu(V) sodu, który był zakwaszony kwasem azotowym. Dalej następuje spalanie węgla z zaadsorbowanymi związkami w strumieniu tlenu i absorpcja chlorowcowodorów w roztworze elektrolitu. Stężenie jonów chlorowców oznacza się za pomocą miareczkowania argentometrycznego, na przykład metodą mikrokulometryczną. Wyniki wyraża się stężeniem masowym chlorków.

Precyzja oznaczeń rozpuszczonych adsorbowalnych, organicznie związanych chlorowców po ekstrakcji do fazy stałej w oparciu o wyniki badań przeprowadzonych w Niemczech 1999 r. kształtuje się na poziomie 14,0% w warunkach powtarzalności a 23,3% w warunkach odtwarzalności (próbka wody przemysłowej o stężeniu 839 μg/L AOX).

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód deklarują następujące zakresy oznaczeń AOX tą metodą:

- 0,01–5 mg/L (AB 145),
- 0,01–0,3 mg/L (AB 283).

D.2 Oznaczanie sumy chloru związanego w substancjach organicznych wydzielonych z wody przez ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi EOX (Exstractable Organic Halogens) (Fresenius i in. (red.), 1988)

EOX oznacza się po wydzieleniu substancji organicznych przez ekstrakcję n-pentanem oraz eterem diizopropylowym. Ekstrakt jest oddzielany, poddawany pirolizie (spalany). Uzyskany kondensat poddawany jest analizie kulometrycznej na zawartość chlorków. Wynik podaje się w μg Cl_{org}/L.

Brak danych o precyzji metody.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Dla potrzeb monitoringu wód podziemnych zaleca się oznaczanie chloru organicznego – Cl_{org} jako AOX (*Adsorbable Organic Halogens*) wg metodyki podanej w punkcie D1. Opis szczegółowy metody znajduje się w normie (PN-EN ISO 9562, 2007).

E.2 Oznaczanie indywidualnych substancji chloro organicznych, np. pestycydów chloroorganicznych, PCB, PCT, THM itd. i sumowanie ich zawartości nie jest równoważne zawartości AOX.

F Literatura

Asplund G., Grimvall A., 1991: *Organohalogens in nature*. Environ. Sci. Technol., vol. 25 no 8 p. 1346-1350.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wody*. 352 s., Wyd. Arkady, Warszawa.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 3, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Knoch W., 1991: *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. Chemische und analytische Grundlagen*, 387 s. Wyd. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

Moll W.L.H., 1987: *Taschenbuch fur Umweltschutz Band IV, Chemikalien in der Umwelt Ausgewahlte* Stoffe 3 Ernst Reinhardt Verlag Munchen Basel.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 9562:2007: *Jakość wody – Oznaczanie adsorbowalnych, organicznie związanych chlorowców (AOX)*. PKN, Warszawa

15.7 Substancje powierzchniowo czynne anionowe i niejonowe

Parametr	**Substancje powierzchniowo-czynne anionowe i niejonowe (SPC)**	
Jednostki	mg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny, anionowe (A) i niejonowe (N)	
Pochodzenie	A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0 mg/L	
Anomalie	0,05–20,0 mg/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,5 mg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	E	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,1 mg/L
	II	0,2 mg/L
	III	0,5 mg/L
	IV	1 mg/L
	V	>1 mg/L
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	0,5 mg/L (wskaźnik drugorzędny)
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	+3/1000 $CHCl_3$, filtracja 0,45 μm + H_2SO_4 do pH < 2
	transport	+4 °C, 48 h
Metody analityczne	COL	++
	VIS	++
	CFA/FIA	++
	AAS	+
	ICP	+
	HPLC	+
	inne	+
PQL	0,2 mg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	U	
Parametry migracji	sorpcja	S, R ≈ 6–30
	rozpad/biodegradacja	A1, $t_{1/2}$ = 5–20d (warunki tlenowe)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

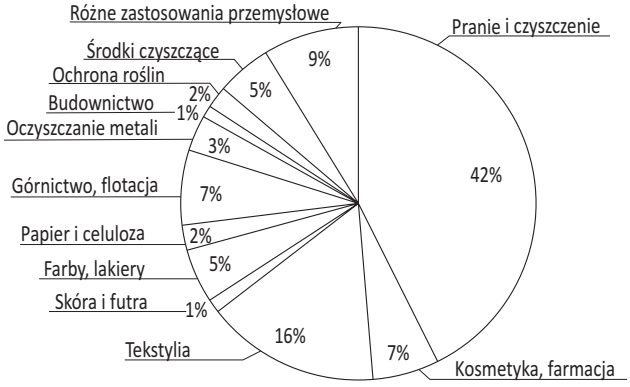
Wskaźnik – substancje powierzchniowo czynne (detergenty, surfaktanty), obejmuje bardzo dużą grupę substancji organicznych, zanieczyszczających wody. Dotyczy to szczególnie wód powierzchniowych, ale także podziemnych. Do substancji powierzchniowo czynnych można zaliczyć mydła oraz syntetyczne środki piorące, emulgujące, flotujące, pieniące i zwilżające. Ze względu na powszechność stosowania i domina-

cję w potencjalnych ogniskach zanieczyszczeń opisem objęto syntetyczne substancje powierzchniowo-czynne, które zazwyczaj dzieli się na kilka grup:

- anionowe, głównie środki piorące, czyszczące, emulgatory; do tej grupy zalicza się również mydła;
- kationowe (o własnościach bakteriostatycznych), stosowane do dezynfekcji oraz jako inhibitory korozji, środki flotujące;
- amfoteryczne, stosowane w produkcji kosmetyków;
- niejonowe (środki czyszczące, piorące).

W niniejszym katalogu jako parametry informujące o obecności detergentów w wodach podziemnych przyjęto dwa elementy fizykochemiczne: substancje powierzchniowo czynne anionowe i substancje powierzchniowo czynne niejonowe.

SPC anionowe stanowiły w ostatnich latach około 60% produkcji, około 30% przypada na niejonowe, a 10% na pozostałe (Dojlido, 1995). Kierunki zużycia w 1986 roku wskazujące na możliwe występowania ognisk zanieczyszczeń (rys. 15.7.1) obejmują oprócz prania także szereg zastosowań przemysłowych. Szeroką charakterystykę detergentów, trudną do zamieszczenia w krótkim kompendium, podają (Dojlido, 1995) i (Knoch, 1991). Ważne elementy związane z bezpiecznym dla środowiska i człowieka stosowaniem detergentów podają regulacje Unii Europejskiej RWE (2004).

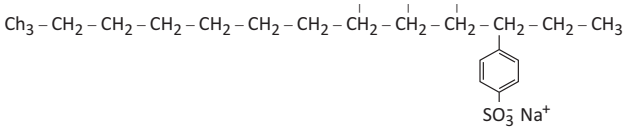


Rysunek 15.7.1. Kierunki zastosowań detergentów w 1986 r. w USA, Europie i Japonii wg (Knoch, 1991).

Najczęściej w wodach oznaczane są detergenty anionowe ze względu na ich dominację w zużyciu. Ciągle wzrasta jednak udział detergentów niejonowych. Najczęściej detergenty stwierdzane są w wodach powierzchniowych, do których odprowadzane są ścieki komunalne. W obszarach nieskanalizowanych oraz posiadających indywidualne systemy oczyszczania ścieków, bardzo często ścieki z gospodarstw zawierające detergenty z prania, czyszczenia itp. przenikają do wód podziemnych. Detergenty są często występującym, choć rzadko oznaczanym, składnikiem wód studziennych w nieskanalizowanych obszarach wiejskich.

Stężenie detergentów anionowych w ściekach komunalnych osiąga zazwyczaj stężenia rzędu 1 do 20mg/L (Standard methods, 2012). W ściekach przemysłów stosujących detergenty stężenia mogą być jeszcze wyższe (Dojlido, 1995). Wg (RMŚ, 2009) dopuszczalna zawartość detergentów w ściekach wynosi odpowiednio 5mg/L dla anionowych i 10mg/L dla niejonowych.

W wodach rzecznych stężenia detergentów anionowych, podawane przez (Dojlido, 1995) są w granicach 0,02–1,8mg/L. Podobne stężenia osiągają detergenty niejonowe. Najczęściej użytkowanym detergentem anionowym jest LAS – liniowy alkilobenzenosulfonian sodowy o przykładowym wzorze (Dojlido, 1995):



Inne środki powierzchniowo czynne stosowane w Europie zestawiono w tabeli 15.7.1.

Tabela 15.7.1. Zużycie i produkcja (w tonach) głównych środków powierzchniowo czynnych stosowanych w detergentach w Europie Zachodniej w roku 2007 za (Sprawozdanie WE, 2009) (dane statystyczne CESIO, styczeń 2009 r.)

Środek powierzchniowo czynny	Produkcja w Europie Zach. [t]	Sprzedaż w Europie Zach. [t]
LAS	502 200	403 463
Siarczany alkoholowe	79 629	66 201
Eterosiarczany alkoholowe	449 685	397 448
Sulfoniany alkanowe	76 726	66 176
Etoksylaty alkilofenoli	31 602	24 892
Etoksylaty alkoholi tłuszczowych	1 000 617	615 695
Inne etoksylaty	38 171	24 921
Esterquaty 224	224 315	159 352
Betainy	76 134	67 557

Wzór podstawowy dla detergentów niejonowych wg (Dojlido, 1995):

$$RXH{-}n CH_2{-}CH_2{-}RX(CH_2CH_2O)_nH \qquad [\text{gdzie } n = 1\text{–}50].$$

Niejonowe detergenty trudniej rozkładają się w wodzie niż formy anionowe.

Preparat handlowy LAS zawiera wiele izomerów i homologów tego związku. Do często stosowanych należy także laurylosiarczan sodowy używany też jako wzorzec przy oznaczaniu detergentów. Dane o migracji LAS w wodach podziemnych (Robertson i in., 1989) wskazują, że ulega on sorpcji w środowisku piaszczystym, co wywołuje 6 do 30-krotne opóźnienie migracji (R = 6–30). Stosunkowo łatwo ulega biodegradacji w warunkach tlenowych. Według ww. autorów czas połowicznego rozkładu w piaszczystej warstwie wód gruntowych $t_{1/2} = 5$–20 d. Świadczy to o ograniczonym zasięgu migracji LAS w wodach podziemnych. LAS należy do detergentów „miękkich", łatwo ulegających rozkładowi, które są preferowane przy dopuszczaniu detergentów na rynek. Według norm europejskich (Knoch, 1991) wymaga się tlenowej biodegradacji detergentów w ciągu 19 dni w 80% ($t_{1/2}$ – poniżej około 8 dni). Ostatnio zwraca się jednak uwagę na powolną degradację LAS w warunkach beztlenowych co trzeba brać pod uwagę przy przemianach w osadach dennych (Sprawozdanie WE, 2009).

Niezależnie od samych detergentów do wód wprowadzane są towarzyszące im dodatki. Typowy skład handlowych środków piorących starszej generacji to 40% detergentu, 45% fosforanów (trójpolifosforan sodowy itp.) i 15% wybielaczy, rozjaśniaczy, środków zapachowych itp. (Dojlido, 1995). Ostatnio z proszków eliminuje się fosforany, zastępując je innymi substancjami (np. glinokrzemianem sodu, należącym do zeolitów), ze względu na niekorzystny wpływ fosforanów na eutrofizację wód powierzchniowych (Kowalewski, 2012). Wg danych Unii Europejskiej (Sprawozdanie WE, 2007) roczne zużycie detergentów zawierających fosforany w UE wynosi ok. 1,8 mln ton, wartość ta odpowiada ok. 110 000 tonom fosforanów. 90 do 95% z nich jest wykorzystywanych w detergentach używanych do prania i zmywania w gospodarstwach domowych. Dla porównania, w nawozach wykorzystuje się rocznie ok. 1,25 mln ton fosforanów. Ze względu na potrzebę zmniejszenia eutrofizacji wód powierzchniowych regulacje Unii Europejskiej względem składu detergentów stają się

coraz bardziej restrykcyjne i bardzo szczegółowe. Według (RWE, 2004), np. detergenty dla konsumentów przeznaczone do prania nie mogą być od lipca 2013 r. wprowadzane na rynek jeśli zawierają więcej niż 0,5 g w zalecanej ilości detergentu do typowego cyklu prania.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalnie wysokie stężenia detergentów, rzędu kilku do kilkunastu mg/L, mogą występować w wodach podziemnych w bezpośredniej bliskości ognisk zanieczyszczeń, takich jak przecieki z kanalizacji, wycieki ścieków z nieszczelnych szamb oraz wylewisk ścieków komunalnych i przemysłowych (przemysły wykorzystujące detergenty – por. rys. 15.7.1).

Zdolności sorpcyjne oraz stosunkowo duża podatność na biodegradację typowych detergentów (por. pkt. A) powoduje, iż zasięg migracji detergentów jest w typowych piaszczysto-żwirowych warstwach wodonośnych ograniczony do rzędu dziesiątków metrów (Robertson i in., 1989).

Rozpuszczalność detergentów w wodzie jest wysoka i nie ogranicza możliwości ich migracji w wodach podziemnych.

C Toksyczność

Detergenty (substancje powierzchniowo-czynne) są substancjami uciążliwymi. Nadają wodzie niekorzystne własności organoleptyczne: smak, zapach, pienienie się, dłuższe utrzymywanie się emulsji, np. ropopochodnych lub zawiesin. Detergenty są przy większych stężeniach toksyczne dla wyższych organizmów żywych, np. dla ryb w stężeniach rzędu kilku do kilkudziesięciu mg/L (Dojlido, 1995).

Dopuszczalne stężenie detergentów w wodach przeznaczonych do spożycia wynosi:

- POLSKA kontrola pośrednia przez pienienie się, smak, zapach,
- EU kontrola pośrednia przez pienienie się, smak, zapach,
- WHO kontrola pośrednia przez pienienie się, smak, zapach,
- USA 0,5mg/L (wskaźnik drugorzędny).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) do oznaczania detergentów to metody spektrofotometryczne oraz przepływowa/wstrzykowa analiza CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną.

Najczęściej oznaczane są w praktyce laboratoryjnej substancje powierzchniowo-czynne anionowe, reagujące z błękitem metylenowym. Analiza wykonywana jest metodami kolorymetrycznymi (spektrofotometrycznymi). W skrócie w analizach i standardach tego typu detergenty anionowe określane są jako MBAS (*Methylene Blue Active Substances*).

D.1 Metoda spektrofotometryczna (PN-EN 903, 2002)

W normie (PN-EN 903, 2002) opisano metodę fotometrycznego oznaczania niskich stężeń substancji aktywnych względem błękitu metylenowego (MBAS), tzn. anionowych substancji powierzchniowo czynnych (głównie sulfonianów i siarczanów) w dopływach i odpływach z oczyszczalni ścieków, w ściekach oraz wodach powierzchniowych i w wodzie do picia.

Metodę tę można stosować w zakresie stężeń od 0,1 mg/L do 5,0 mg/L. Granica wykrywalności w roztworach surfaktantów wzorcowych w wodzie destylowanej wynosi około 0,05 mg/L.

Zasada metody opiera się na tworzeniu soli błękitu metylenowego z anionowymi surfaktantami w środowisku zasadowym. Dalej następuje ekstrakcja tych soli chloroformem i oczyszczanie roztworu chloroformowego kwasem. Wszelkie substancje przeszkadzające usuwa się przez ekstrakcję kompleksu anionowego surfaktanta błękitu metylenowy z alkalicznego roztworu i przez wstrząsanie z kwaśnym roztworem błękitu metylenowego. Absorbancję oddzielonej fazy organicznej mierzy się przy długości fali 650 nm, przy której występuje maksimum absorpcji. Wyniku wyznacza się z zastosowaniem krzywej kalibracji. Zalecanym wzorcem jest ester metylowy kwasu dodecylobenzenosulfonowego (typu tetrapropylenu, o masie cząsteczkowej 340) z powodu jego czystości i trwałości. Indeks MBAS oblicza się jako dodecylobenzenosulfonian sodu.

Przy stężeniu 0,1 μg MBAS/mL, precyzja metody wynosi 19%.

Zaniżone wartości MBAS można otrzymać w obecności substancji kationowych, takich jak czwartorzędowe związki amoniowe i białka, tworzących związki z anionowymi surfaktantami. Na przykład, jeśli próbka zawiera jednocześnie surfaktanty anionowe i kationowe, mogą one tworzyć trwałe kompleksy, które nie będą reagowały z błękitem metylenowym.

Zawyżone wartości MBAS mogą być spowodowane obecnością substancji innych niż anionowe surfaktanty, tworzących z błękitem metylenowym związki rozpuszczalne w chloroformie. Te czynniki przeszkadzające minimalizuje się przez wydmuchanie surfaktantów z próbki do octanu etylu, oddzielając je w ten sposób od substancji powierzchniowo nieaktywnych.

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania składu chemicznego wód deklarują następujące zakresy oznaczeń substancji powierzchniowo-czynnych metodą spektrofotometryczną:

- substancje powierzchniowo-czynne anionowe: 0,10–20 mg/L (AB 176);
- substancje powierzchniowo-czynne anionowych jako MBAS: 0,05–250 mg/L (AB 918);
- substancje powierzchniowo-czynne niejonowe: 0,1–100 mg/L (AB 918).

D.2 Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną (brak odniesienia do normy)

Kolejną metodą referencyjną oznaczania detergentów jest przepływowa/wstrzykowa analiza CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną. Nie ma polskiej normy opisującej tę metodę.

Można jednak wykorzystać normę (ISO.6265, 2009): “Water quality – Determination of the methylene blue active substances (MBAS) index – Method using continuous flow analysis (CFA)” i na niej oprzeć procedurę badawczą oznaczania detergentów.

Norma opisuje metodę oznaczania substancji powierzchniowo-czynnych anionowych jako MBAS w zakresach 0,05–0,5 mg/L oraz 0,5–5,0 mg/L w próbkach wody podziemnej, wody do picia, czy wody powierzchniowej.

Przykładowe akredytowane laboratorium deklaruje następujący zakres oznaczeń substancji powierzchniowo-czynnych anionowych w wodach metodą CFA: 0,02–500mg/L (AB 176).

D.3 Pomiar z odczynnikiem Dragendorffa (PN-ISO 7875-2, 2002)

W normie (PN-ISO 7875-2, 2002) przedstawiona jest metoda oznaczania surfaktantów niejonowych w środowisku wodnym z zastosowaniem odczynnika Dragendorffa.

Metodę tę stosuje się do oznaczania małych stężeń substancji aktywnych w stosunku do bizmutu (BiAS), tj. niejonowych surfaktantów typu alkilofenol-tlenek alkenylenu

i alkohol-tlenek alkenylenu, które mogą być wydmuchane i strącone odczynnikiem Dragendorffa (na przykład etoksylany zawierające od 5 do 30 grup tlenku etylenu w cząsteczce). Metoda jest odpowiednia do badania ścieków surowych i oczyszczonych. W przypadku wód powierzchniowych może zachodzić konieczność stosowania próbki o dużej objętości (do 5000 mL).

Granica wykrywalności w próbce o objętości 1 L wynosi 0,05mg/L, optymalny zakres stosowania metody od 250 μg do 800 μg.

Odtwarzalność metody dla zakresu stężeń od około 0,5mg/L do 1,0mg/L wynosi 10%.

D.4 Oznaczanie detergentów anionowych w warunkach polowych

Jako przykład zestawu do oznaczania detergentów w warunkach polowych mogą posłużyć testy kuwetowe (Hach, 2012):

- detergenty anionowe – zakres oznaczeń 0,2–2mg/L,
- detergenty niejonowe – zakres oznaczeń 0,3–20 000mg/L.

D.5 Inne metody oznaczania detergentów

Detergenty można oznaczać również wysokosprawną chromatografią cieczową HPLC lub IC, a pośrednio także metodą ASA i ICP-MS (kompleksy detergentów z metalami).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania detergentów w monitoringu środowiska wodnego to metody spektrofotometryczne (D1) oraz analiza przepływowa/wstrzykowa (D2).

Detergenty anionowe są najczęściej stosowane i ich obecność może stanowić wskaźnik zanieczyszczenia detergentami w ogóle.

E.2 Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności zależnie od celu prac, gdyż np. granica 150 μg/L wymagana przez przepisy (tab. 18.1) nie jest wystarczająca do oznaczenia substancji powierzchniowo-czynnych w stężeniach poniżej dopuszczalnej zawartości dla klasy I.

F Literatura

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Knoch W., 1991: *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung*. Chemische und analytische Grundlagen, 387 s. Wyd. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

Kowalewski Z., 2012: *Weryfikacja możliwości zastosowania integralnego kryterium do oceny stanu troficznego wód płynących*. Rozprawa doktorska AGH Kraków.

Robertson W.D. i in., 1989: *Impact of a domestic septic system on an unconfined sand aguifer*. [W] Kobus and Kinzelbach [Eds]. Contaminant Transport in Groundwater. Rotterdam Balkema.

RWE, 2004: *Rozporządzenie (WE) Nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów*. (Dz.U. L 104 z 8.4.2004, str. 1). Tekst jednolity wg stanu na 19.04.2012

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Sprawozdanie WE, 2007: *Sprawozdanie Komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady na mocy art. 16 rozporządzenia (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów, dotyczące użycia fosforanów*. Bruksela, dnia 4.5.2007 KOM(2007) 234 wersja ostateczna.

Sprawozdanie WE, 2009: *Sprawozdanie Komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady na mocy art. 16 rozporządzenia (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca*

2004 r. w sprawie detergentów, dotyczące biodegradacji beztlenowej. Bruksela, dnia 26.5.2009 KOM(2009) 230 wersja ostateczna.

PN-EN 903:2002: *Jakość wody – Oznaczanie surfaktantów anionowych przez pomiar indeksu błękitu metylenowego MBAS*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 7875-2:2002: *Jakość wody – Oznaczanie surfaktantów – Część 2: Oznaczanie surfaktantów niejonowych z zastosowaniem odczynnika Dragendorffa*. PKN, Warszawa.

ISO.6265:2009: *Water quality – Determination of the methylene blue active substances (MBAS) index – Method using continuous flow analysis (CFA)*. www.iso.org.

15.8 Substancje ropopochodne

Parametr	Substancje ropopochodne	
Jednostki	mg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny, VOC, LNAPL (0,74 do 0,88 kg/L), rozpuszczone	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	nie określono	
Anomalie	0,05–150 mg/L (rozpuszczone)	
Wartość progowa (TV), PL	0,3 mg/L – indeks oleju mineralnego (IOM)	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,2 mg/L (TV) – indeks oleju mineralnego (IOM)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	E, H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,01 mg/L
	II	0,1 mg/L
	III	0,3 mg/L
	IV	5 mg/L
	V	>5 mg/L
MPL	EU	cechy organoleptyczne nie akceptowalne
	PL	cechy organoleptyczne nie akceptowalne
	WHO	cechy organoleptyczne nie akceptowalne
	USA	cechy organoleptyczne nie akceptowalne
Pobór próbek	pojemniki	S, ciemne, korek ze szlifem lub zamknięcie PTFE
	obróbka w terenie	—
	transport	+1–5 °C, 24 h
Metody analityczne	GC	++
PQL	0,1 mg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	U, T	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

W niniejszym katalogu stosujemy definicję substancji ropopochodnych zgodnie ze Słownikiem hydrogeologicznym (Dowgiałło i in. (red.), 2002). Są to „wszystkie związki organiczne pochodzące z wykorzystania i przerobu ropy naftowej. Mogą być oznaczane sumarycznie lub jako związki indywidualne. Występują w trzech elementach środowiska: powietrzu, wodzie i utworach skalnych, tworzących łącznie środowisko wodno gruntowe". Praktycznie w zagadnieniach związanych z zanieczyszczeniem wód podziemnych bierze się pod uwagę węglowodory alifatyczne i aromatyczne przenikające do środowiska wodnego w procesach produkcji, transportu i magazynowania substancji ropopochodnych. Dla potrzeb monitoringu wód podziemnych i oceny stanu JCWPd używane są trzy główne wskaźniki obecności ropopochodnych w środowisku wodnym. Spośród węglowodorów aromatycznych jest to benzen oraz

BTX (benzen+toluen+etylobenzen+ksyleny), czyli lotne węglowodory aromatyczne, a spośród węglowodorów alifatycznych są to **substancje ropopochodne** wyrażone przez **indeks oleju mineralnego (IOM)**. W ramach IOM oznaczana jest mieszanina węglowodorów C_9-C_{24} o gęstości 0,8–0,845 kg/L. Wskaźniki te zostały w niniejszym katalogu opisane w trzech odrębnych rozdziałach ale podstawowe informacje zostały zawarte w rozdziale niniejszym, który zgodnie z nazwą obejmuje całość substancji ropopochodnych.

Własności fizykochemiczne substancji ropopochodnych decydują w sposób istotny o ich migracji w wodach podziemnych. Ilustruje to model konceptualny pokazany na rys. 3.15. Substancje ropopochodne przenikają do wód podziemnych najczęściej w postaci odrębnej fazy ciekłej (np. benzyna czy olej napędowy) o gęstości mniejszej od wody (od 0,74 do 0,88 kg/L, zależnie od typu produktu). Docierając do zwierciadła wody podziemnej pływają na jej powierzchni, jako ciecz lżejsza od wody (tzw. LNAPL – *Light Nonaqueous Phase Liquid*). Zwierciadło wody podziemnej stanowi naturalną barierę dla rozprzestrzeniania się ropopochodnych w postaci odrębnej fazy. Oczywiście ropopochodne jako LNAPL mogą się przemieszczać zgodnie ze spadkiem zwierciadła wody podziemnej, po jego powierzchni. Mogą też być „rozmazywane" w strefie wahań swobodnego zwierciadła wód podziemnych.

Część węglowodorów ma charakter lotny i tworzy obłok w strefie aeracji ponad fazą pływającą. Część może się rozpuszczać w wodzie podziemnej, tworząc chmurę zanieczyszczenia, w której dominują węglowodory o największej rozpuszczalności. Przy frakcjach benzynowych są to zazwyczaj węglowodory aromatyczne BTX, a szczególnie benzen (tab. 15.8.1).

Tabela 15.8.1. Rozpuszczalność składników frakcji benzynowych w wodzie wg (Lyman i in., 1992).

Składnik benzyny	Zawartość w benzynie [cz. mol.]	Rozpuszczalność składnika w czystej wodzie w 25 °C [mg/L]	Rozpuszczalność składnika w wodzie nasyconej benzyną w 25 °C [mg/L]
n-Butan	0,016 3	61,4	1,00
Izobutan	0,032 6	48,9	1,59
n-Pentan	0,039 4	41,2	1,62
Izopentan	0,184	48,5	8,97
1-Penten	0,020 3	148,0	3,00
n-Heksan	0,099 0	12,5	1,24
1-Heksan	0,016 9	50,0	0,84
2-Metylheksan	0,088 0	14,2	1,25
Cykloheksan	0,033 8	59,7	20,2
Benzen	**0,036 4**	**1 780,0**	**64,8**
n-Heptan	0,014 2	2,68	0,38
2-Metylheksan	0,047 3	2,54	0,12
Metylocykloheksan	0,009 66	15,0	0,14
Toluen	0,051 5	537,0	27,6
n-Oktan	0,008 3	0,66	0,005 5
2,4 Dimetyloheksan	0,066 4	1,5	0,10
Etylobenzen	0,017 9	167,0	2,99
m-Ksylen	0,062 5	162,0	10,1
2,2,4 Trójmetyloheksan	0,014 8	0,8	0,012
1,3,5 Trójmetylobenzen	0,039 4	72,6	2,86
2,2,5,5 Tetrametyloheksan	0,010 0	0,13	0,001 3
1,4 Dietylobenzen	0,035 3	15,0	0,53
Dodekan	0,055 8	0,005	0,000 3
Suma	**0,998**	**3 240,0**	**131,0**

Należy tu zwrócić uwagę na mechanizm rozpuszczania mieszaniny węglowodorów w wodzie. Dużo wyższa jest rozpuszczalność indywidualnych składników benzyny w czystej wodzie (np. benzen – 1780 mg/L), a znacznie mniejsza w kontakcie z produktem stanowiącym mieszaninę węglowodorów, jaką jest benzyna (np. benzen: 64.8 mg/L).

W przypadku mieszaniny produktów stężenie w produkcie i kontaktującej się z nim wodzie można obliczyć zgodnie z liniowym równaniem (Weaver i in., 1994):

$$c_r = K_{rw} \cdot c_w$$

gdzie:

c_r – stężenie danego składnika w fazie ropopochodnych [mg/L];
c_w – stężenie danego składnika w wodzie [mg/L];
K_{rw} – stała podziału między fazą ropopochodnych a wodą [bezw].

(Cline i in., 1991), wykorzystując prawo Roulta, określili na podstawie 31 próbek benzyn zależność pozwalającą obliczyć stałe podziału K_{rw} dla typowych węglowodorów aromatycznych:

$$K_{rw} = \frac{\rho_{rw}/\omega_{rw}}{S_k/\omega_k}$$

gdzie:

ρ_{rw} – gęstość fazy organicznej [g/cm^3];
ω_{rw} – średni ciężar cząsteczkowy fazy organicznej [g/mol];
S_k – rozpuszczalność wybranego k-tego składnika [mg/L];
ω_k – ciężar cząsteczkowy k-tego składnika.

(Cline i in., 1991) podają stałe podziału ocenione za pomocą powyższego wzoru (tab. 15.8.2), przyjmując średnią gęstość benzyn $\rho_o = 0{,}74$ g/cm^3 oraz średni ciężar cząsteczkowy $\omega_{rw} = 100$–105 g/mol.

Tabela 15.8.2. Stałe podziału między wodą i ropopochodnymi wg (Cline i in., 1991).

Składnik	Średnia stała podziału K_{rw}	Współczynnik zmienności [%]
Eter metylo-tert-butylowy EMTB	15,5	19
Benzen	350	21
Toluen	1 250	14
Etylobenzen	4 500	13
m-, p-ksyleny	4 350	12
o-ksylen	3 630	12

Rozpuszczanie ropopochodnych w wodzie podziemnej odbywa się nie tylko na granicy zwierciadła wód podziemnych. Również wody infiltracyjne mogą rozpuszczać ropopochodne pływające w formie odrębnej fazy na wodach podziemnych. Woda infiltracyjna po dotarciu do pływającej warstwy LNAPL, przenika przez nią dzięki większej gęstości, i po drodze rozpuszcza ropopochodne zgodnie z podanymi wyżej zasadami. Migracja rozpuszczonych w wodzie ropopochodnych jest dość złożona, a jej szczegółowy opis nie mieści się w konwencji niniejszego katalogu. Zainteresowanych odsyłamy do literatury specjalistycznej (np. (Lyman i in., 1992; Spitz, Moreno, 1996; Montgomery, 2000)). Zarówno migracja w formie odrębnej fazy, jak również w formie rozpuszczonej może być ograniczana przez różnorodne działania rekultywacyjne (Malina, 2011).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Przenikanie substancji ropopochodnych do wód podziemnych jest efektem oddziaływań antropogenicznych. Naturalne wypływy ropopochodnych mogą się zdarzać w rejonie występowania złóż ropy, ale są to przypadki rzadkie. Dlatego nie określono naturalnego tła hydrogeochemicznego. Oddziaływania antropogeniczne łączą się z przenikaniem do środowiska wodnego w procesach produkcji, transportu i magazynowania substancji ropopochodnych. Badania prowadzone już w latach 80. XX w. (Kościelniak, 1985) wykazały, że większość tego typu instalacji w Polsce emituje do środowiska wodnego mniejszą lub większą ilość przecieków ropopochodnych, najczęściej w formie odrębnej fazy LNAPL pływającej na wodach podziemnych. Maksymalne odnotowane miąższości ropopochodnych zostały zarejestrowane w rejonie rafinerii naftowych (około jednego metra). Podobne miąższości występowały w rejonie lotnisk wojskowych (Kasela, Kaczorowski, 2003). Skażenia tego typu, o różnym natężeniu, napotykane są także w całej działalności związanej z wykorzystaniem ropopochodnych jako źródła energii lub z ich przetwarzaniem w przemyśle chemicznym, ze ścieków komunalnych i przemysłowych, w otoczeniu składowisk odpadów komunalnych itp. Wg (RMŚ, 2009) dopuszczalna zawartość substancji ropochodnych w ściekach wynosi od 5 do 15 mg/L, zależnie od rodzajów ścieków.

C Toksyczność

Negatywne oddziaływanie substancji ropopochodnych przenikających do wód podziemnych zależy od indywidualnych cech poszczególnych związków znajdujących się w mieszaninie tworzącej konkretną substancję ropopochodną. Oddziaływanie może polegać na zmianie parametrów organoleptycznych wody, takich jak smak lub zapach wody. Istotne jest negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka. Dotyczy to przede wszystkim węglowodorów aromatycznych, a szczególnie benzenu, który może oddziaływać mutagennie i kancerogennie (WHO, 2011). Wg (Hermanowicz i in., 1999) obecność substancji ropopochodnych w ilości ponad 1 mg/L generuje trudny do zaakceptowania przez konsumentów wody specyficzny zapach. (WHO, 2011) zwraca uwagę, że oprócz oddziaływania na zdrowie części substancji ropopochodnych (BTX), istotne mogą być także zmiany organoleptyczne wywoływane przez wiele innych substancji zawartych w ropopochodnych. Na przykład obecność trimetylobenzenu wywołuje nieprzyjemny „dieslowski" zapach już przy stężeniach kilku mikrogramów w litrze wody. Z takich powodów bardzo często nieakceptowany przez konsumentów smak lub zapach stanowi ostrzejszą granicę dopuszczalnej zawartości w wodzie przeznaczonej do spożycia niż stężenia wynikające z przesłanek zdrowotnych.

Węglowodory ropopochodne uznaje się za szkodliwe dla ekosystemów wodnych, dlatego znalazły się na liście Unii Europejskiej zestawiającej substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia węglowodory ropopochodne wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a załącznik 6 do tego Rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) zawiera wykaz wartości progowych (TV) tych substancji. Zgodnie z tym załącznikiem, w jednolitych częściach wód powierzchniowych (JCWP)zaliczonych do klasy I i II zawartość węglowodorów ropopochodnych wyrażona przez indeks oleju mineralnego IOM nie może przekroczyć 0,2 mg/L.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Substancje ropopochodne są w tym rozdziale rozumiane jako wskaźnik obecności głównie węglowodorów alifatycznych o łańcuchach rzędu C_9-C_{24}. Obecność takich substancji wyrażona jest przez Indeks oleju mineralnego (IOM). IOM jest wskaźnikiem stosowanym do oceny stanu chemicznego JCWPd (RMŚ, 2008).

Wg normy (PN-EN ISO 9377-2, 2003) IOM to suma stężeń związków, któe ekstrahują się rozpuszczanikiem węglowodorowym o temperaturze wrzenia między 36°C a 69°C, nie adsorbują się na Florisilu (spreparowanej ziemi okrzemkowej) i na chromatogramie mają czasy retencji między czasami retencji n-dekanu (C_1OH_{22}) a n-tetrakontanu ($C_{40}H_{82}$).

Metodą referencyjną wg (RMŚ, 2011a) jest jego oznaczenie zgodnie z normą (PN-EN ISO 9377-2, 2003) „Jakość wody – Oznaczanie indeksu oleju mineralnego – Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej" (por. tab. 18.2).

Niezależnie od tego obecność lotnych składników substancji ropopochodnych uwzględniają wskaźniki opisane w odrębnych rozdziałach: benzen (rozdz. 15.11) oraz BTX (rozdz. 15.3). W pewnym zakresie obecność substancji ropopochodnych jest uwzględniona w takich wskaźnikach jak OWO (rozdz. 15.5) oraz współczynnik absorpcji UV (rozdz. 15.10). Możliwe jest także oznaczanie indywidualnych węglowodorów lub ich grup zazwyczaj metodami chromatografii gazowej (Standard methods, 2012). Badania toksykologiczne na zwierzętach pokazują, że część tych substancji organicznych stwarza potencjalne zagrożenie mutagenne i kancerogenne. Dla oceny ryzyka i zminimalizowania tych zagrożeń istotne są odpowiednio czułe i pewne metody analityczne, do których odsyłamy w razie potrzeby badań studialnych np. (Standard methods, 2012).

D.1 Chromatografia gazowa (GC) (PN-EN ISO 9377-2, 2003)

Opisana w normie (PN-EN ISO 9377-2, 2003) metoda oznaczania indeksu oleju mineralnego w wodach za pomocą chromatografii gazowej jest wykorzystywana głównie do badania wód powierzchniowych, ścieków i ścieków oczyszczonych. Pozwala ona na oznaczanie indeksu oleju mineralnego w stężeniach wyższych niż 0,1 mg/L.

Próbkę wody ekstrahuje się za pomocą ekstrahentu. Substancje polarne usuwa się przez oczyszczanie na Florisilu. Określoną część oczyszczonej próbki analizuje się metodą chromatografii kapilarnej z zastosowaniem niepolarnej kolumny i detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID). Mierzy się całkowitą powierzchnię pików między n-dekanem a n-tetrakontanem. Stężenie oleju mineralnego oblicza się względem wzorca wewnętrznego zawierającego dwa oleje mineralne, potem oblicza się indeks oleju mineralnego.

Badania międzylaboratoryjne cytowane w normie pokazują stosunkowo niską precyzję metody. Badaniem w około 40 laboratoriach objęto stężenia IOM w granicach 0,7 do 4 mg/L. Współczynnik zmienności odtwarzalności był na poziomie od około 10 do 40%.

Akredytowane laboratoria badawcze wykonujące badania jakości wód deklarują następujące zakresy oznaczeń indeksu oleju mineralnego metodą GC-FID :

- 0,1–50 mg/L (AB 145),
- 0,05–50,0 mg/L (AB 176),
- 0,01–200 mg/L (AB 918).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

Metodą referencyjną oznaczania substancji ropopochodnych w wodzie (indeksu oleju mineralnego) podaną wg (RMŚ, 2011a) i jednocześnie zalecaną przez autorów katalogu jest chromatografia gazowa. Opis metody zawarty jest w normie (PN-EN ISO 9377-2, 2003) „Jakość wody – Oznaczanie indeksu oleju mineralnego – Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej".

F LITERATURA

Cline P.V., Delfino J.J., Rao P.S.C., 1991: *Partitioning of aromatic constituens into water from gasoline and other complex solvent mixtures*. Environmental Science and Technology, v.23 p. 914-920.

Dowgiałło J., Kleczkowski A., Macioszczyk T., Różkowski A., [red], 2002: *Słownik hydrogeologiczny*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 461 s.

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kasela T., Kaczorowski Z., 2003: *Przebieg sczerpywania fazy wolnej produktu ropopochodnego.* Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom XI, cz. 2 - Gdańsk 2003.

Kościelniak S., 1985: *Zanieczyszczenia wód podziemnych produktami naftowymi w Polsce i możliwości ich oczyszczenia*. Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom III.

Lyman J.W., Reidy P.J., Levy B., Chi Yuan Fan, 1992: *Mobility and Degradation of Organic Contaminants in Subsurface Environments*. C.K. Smoley, Inc. Chelsea. 395 p.

Malina G., 2011: *Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych Wyd. 2 rozszerz. i zaktual*. – Poznań: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, 2011. – 318 s.

Montgomery J.H., 2000: *Groundwater chemicals. Desk Reference*. Third edition. CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 p.

Spitz K., Moreno J., 1996: *A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling*. John Wiley & Sons Inc. New York.461 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Weaver J.W., Charbenau R.J., Tauxe J.D., Lien B.K., Provost J.B., 1994: *The hydrocarbon spill screaning model (HSSM). Vol. 1: Users Guide*. Roberts Kerr Env. Res. Lab.; U.S. Env. Prot. Agency Ada, Oklahoma 74820.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 9377-2:2003: *Jakość wody – Oznaczanie indeksu oleju mineralnego – Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

15.9 Utlenialność

Parametr	**Utlenialność ($ChZT_{Mn}$)**	
Jednostki	mg O_2/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	1–10 mg O_2/L	
Anomalie	n·1–n·100 mg O_2/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	5 mg O_2/L
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm + H_2SO_4 (1:1000)
	transport	w ciemności, +4°C, 2 dni
Metody analityczne	V	+
PQL	2 mg O_2/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	O	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Ważnym parametrem przy ocenie jakości wody jest znajomość ogólnej zawartości substancji organicznych. Można to ocenić przez oznaczenie ogólnego, bądź rozpuszczonego węgla organicznego OWO, RWO (por. rozdz. 15.5). Pośrednią metodą takiej oceny jest także określenie ilości tlenu potrzebnego do utlenienia substancji organicznych, nazywane chemicznym zapotrzebowaniem tlenu ChZT. Odpowiednikiem tego określenia w literaturze światowej jest COD (*Chemical Oxygen Demand*). Tlen dodawany jest do wody w postaci silnego utleniacza: nadmanganianu potasowego $KMnO_4$ lub dwuchromianu potasowego $K_2Cr_2O_7$, a ilość zużytego odczynnika wyrażana jest w równoważnej ilości mg O_2/L.

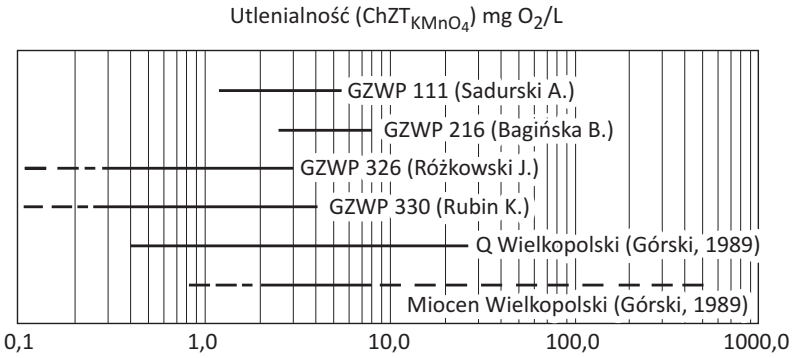
Nie wszystkie substancje organiczne w warunkach oznaczania zostają całkowicie utlenione, np. przy użyciu $KMnO_4$, nie utleniają się węglowodory chlorowane, alkohole,

wiele aminokwasów (Knoch, 1991). Stąd wyniki są podawane wraz z określeniem odczynnika użytego do badania:

- $ChZT_{Mn}$ (lub „utlenialność") – badanie przy użyciu $KMnO_4$, stosowane głównie przy ocenie czystości wód podziemnych;
- $ChZT_{Cr}$ (lub ChZT) – badanie przy użyciu $K_2Cr_2O_7$, wykorzystywane przeważnie przy ocenie jakości zanieczyszczonych wód powierzchniowych i ścieków. Utlenialność $ChZT_{Mn}$ uznawana jest za procedurę, przy której tylko część substancji organicznych ulega utlenieniu. Przy $ChZT_{Cr}$ w typowych wodach całość substancji organicznych utlenia się. Przy ocenie trzeba mieć na względzie, że utlenieniu ulegają także substancje nieorganiczne, znajdujące się w formie zredukowanej, np. Fe^{2+}, H_2S, NO_2^-. Wynik utlenialności należy wtedy pomniejszyć np. o 0,14 mg O_2/L na każdy jeden mg Fe^{2+}/L, jeśli metoda nie eliminuje ww. składników.

Pomimo podanych niedokładności oznaczanie utlenialności zaproponowane 100 lat temu jest nadal używane ze względu na swą prostotę i użyteczność tego wskaźnika zanieczyszczenia wód (Hermanowicz i in., 1999). Daje to również możliwość porównań zmian jakości wody wg analiz archiwalnych. Utlenialność $ChZT_{Mn}$ jest więc orientacyjnym wskaźnikiem zanieczyszczenia wód substancjami organicznymi. Ze względu na niepełne utlenianie można podać jedynie przybliżone niestechiometryczne przejście z utlenialności na rozpuszczony węgiel organiczny. Utlenialność ($ChZT_{Mn}$) wyrażona w mg O_2/L odpowiada w typowych wodach w przybliżeniu RWO (lub OWO) wyrażonemu w mg C_{org}/L. Odstępstwa mogą się jednak wahać od 0,65–1,1mg C_{org}/L (Macioszczyk, 1987) za (Alekin, 1970). Współczynnik stechiometryczny byłby równy 0,375 i taki jest stosowany przy przeliczaniu z metody $ChZT_{Cr}$, która daje utlenianie praktycznie pełne.

Utlenialność $ChZT_{Mn}$ czystych wód naturalnych mieści się zazwyczaj w przedziale 1–10 mg O_2/L (por. rys. 15.9.1).



Rysunek 15.9.1. Tło hydrogeochemiczne utlenialności $ChZT_{Mn}$ dla wybranych obszarów głównych zbiorników wód podziemnych GZWP w Polsce (wg zestawienia (Macioszczyk, 1991a)). Numeracja GZWP wg (Kleczkowski (red.), 1990). W nawiasach podano głównych autorów opracowań cząstkowych.

Objaśnienia: GZWP 111 – Kreda gdańska, GZWP 216 – Q-piaski sandrowe, GZWP 326 – Jura zlewnie Rudawy i Prądnika, GZWP 330 – Trias gliwicki.

Wody powierzchniowe mogą mieć utlenialność od około 1 do 200 mg O_2/L (Dojlido, 1995). Przy tym utlenialność czystych wód nie przekracza 4 mg O_2/L, umiarkowanie zanieczyszczonych 20–35 mg O_2/L, a silnie zanieczyszczonych 100–150 mg O_2/L i więcej (Knoch, 1991).

Wody podziemne z rejonów naturalnych i antropogenicznych nagromadzeń substancji organicznych (bagna, składowiska odpadów komunalnych) mogą mieć utlenialność

rzędu kilkuset mg O_2/L. Utlenialność w zabarwionych wodach z mioceńskiej formacji burowęglowej może przekraczać 500 mg O_2/L (Macioszczyk, 1973; Górski, 1989).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Anomalne stężenia utlenialności związane są z obecnością w wodach dużych stężeń substancji organicznych (por. RWO – rozdz. 15.5), co może mieć przyczyny naturalne, bądź związane z zanieczyszczeniami antropogenicznymi.

Przyczyny naturalne dotyczą wód podziemnych w rejonach:

- bagien i torfowisk,
- formacji geologicznych zawierających naturalne nagromadzenia substancji organicznych,
- złóż ropy i gazu.

Przyczyny antropogeniczne dotyczą większości ognisk zanieczyszczeń emitujących w mniejszym lub większym stopniu naturalne lub syntetyczne substancje organiczne. Szczególnie dotyczy to składowisk odpadów komunalnych, gdzie utlenialność wód w otoczeniu składowiska może osiągnąć kilkaset mg O_2/L (Kleczkowski (red.), 1984). Odcieki ze składowisk tego typu mają $ChZT_{Cr}$ (przy wysokich stężeniach nie oznacza się $ChZT_{Mn}$) od kilkudziesięciu do ponad 200 000 mg O_2/L (Kempa, 1983; Batstone i in., 1989).

Poza składowiskami odpadów komunalnych, ogniskami zanieczyszczeń emitującymi substancje organiczne i podwyższające utlenialność, mogą być między innymi: cmentarze i mogilniki zwierząt, rafinerie, magazyny, rurociągi i stacje paliw, drogi, linie kolejowe, lotniska, dworce, aglomeracje miejskie i wiejskie, zanieczyszczone wody powierzchniowe, przecieki z kanalizacji i szamb, wylewiska ścieków, zakłady przemysłowe wielu branż, w tym przemysłu chemicznego, ogniska zanieczyszczeń związane z rolnictwem i przemysłem spożywczym itp.

C Toksyczność

Utlenialność ($ChZT_{Mn}$) jest parametrem zbiorczym i nie może być bezpośrednim wskaźnikiem toksyczności, która zależy od szkodliwości poszczególnych substancji organicznych, składających się na utlenialność.

Podobnie, jak rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), utlenialność może być wskaźnikiem alarmowym, informującym, że do wody przeniknęła zwiększona ilość substancji organicznych, z których część może być szkodliwa lub toksyczna.

W wodach o podwyższonej utlenialności spotykamy często niekorzystne zmiany innych wskaźników jakości wody. np. barwy, zapachu, smaku (Höll, 1986). Wody o utlenialności poniżej 10 mg O_2/L są bezbarwne. Przy 10–15 mg O_2/L są zielonkawe; ponad 25 mg O_2/L żółtawe z barwą widoczną już w cienkich warstwach, od około 50 mg O_2/L. Woda o utlenialności rzędu 80–100 mg O_2/L jest zazwyczaj brunatna, a ponad 200 mg O_2/L nawet czerwono-brunatna.

Wody naturalne o podwyższonej utlenialności (ponad 10 mg O_2/L) zawdzięczają swą barwę substancjom humusowym. Podwyższone stężenie tych substancji przy chlorowaniu (w procesie uzdatniania wód pitnych) sprzyja powstawaniu kancerogennych związków chloroorganicznych, Trihalometanów – THM (Gray, 2008), a szczególnie chloroformu (por. rozdz. 15.13).

Przepisy polskie ustalają dopuszczalną granicę utlenialności na 5 mg O_2/L, ale badanie utlenialności nie jest obligatoryjne jeśli oznacza się Ogólny Węgiel Organiczny. Przepisy dotyczące wód pitnych innych krajów nie określają dopuszczalnych wartości utlenialności.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Utlenialność nazywana współcześnie $ChZT_{Mn}$ (indeks nadmanganowy) jest klasycznym wskaźnikiem oznaczanym w podobny sposób od ponad 100 lat.

W wodach silnie zanieczyszczonych stosuje się oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową $ChZT_{Cr}$ (spotykane w analizach określenie ChZT bez specyfikacji metody oznacza $ChZT_{Cr}$). Zakres stosowania metody $ChZT_{Cr}$ (ponad 10 mg O_2/L) nie obejmuje wód czystych.

Przy podawaniu wyników należy wyraźnie określać metodę oznaczania ChZT, gdyż wyniki z obu metod nie są ze sobą porównywalne.

Wg (RMŚ, 2011a) metodą referencyjną do oznaczania utlenialności jest metoda miareczkowa opisana w normie (PN-EN ISO 8467, 2001).

D.1 Metoda miareczkowa (PN-EN ISO 8467, 2001; Fresenius i in. (red.), 1988; Rump, Krist, 1988)

Utlenialność wyraża ilość tlenu równoważną tej części substancji organicznych, zawartych w wodzie, które poddają się utlenieniu pod wpływem silnego utleniacza (nadmanganian potasowy).

Według normy (PN-EN ISO 8467, 2001) oznaczenie utlenialności, czyli chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą nadmanganianową ($ChZT_{Mn}$) polega na określeniu ilości nadmanganianu potasowego w przeliczeniu na tlen, zużytego w określonych warunkach na utlenienie związków organicznych i niektórych łatwo utleniających się związków nieorganicznych w badanej próbce.

Zgodnie z opisem, próbka ogrzewana jest we wrzącej łaźni ze znaną ilością nadmanganianu potasu i kwasu siarkowego, przez określony czas (10 min). Wówczas następuje redukcja części nadmanganianu przez substancje utleniające się zawarte w próbce. Ilość zużytego nadmanganianu oznacza się przez dodanie nadmiaru roztworu szczawianu sodu, a następnie miareczkowanie nadmanganianem.

Próbki o indeksie nadmanganianowym przewyższającym 10 mg/L rozcieńcza się przed analizą. Najmniejsza oznaczalna wartość w optymalnym zakresie metody wynosi 0,5 mg/L.

Metody nie należy stosować przy stężeniu jonu chlorkowego ponad 300 mg/L (ponad 30 mg w próbce wziętej do badania). Usuwanie interferencji – przez rozcieńczanie. Wpływ redukcyjnych substancji nieorganicznych, jak H_2S, NO_3^-, Fe^{2+} eliminowany jest w warunkach oznaczania.

D.2 Metoda dwuchromianowa (PN-ISO 6060, 2006; Adams, 1991; Fresenius i in. (red.), 1988; Rump, Krist, 1988; Standard methods, 2012)

Metodę tę można stosować dla ChZT między 30 a 700 mg O_2/L . Wykorzystuje się ją więc dla wód silnie zanieczyszczonych, zamiast oznaczania utlenialności. Jeżeli wartość ChZT przekracza 700 mg/L, próbkę wody należy rozcieńczyć. W celu uzyskania najlepszej dokładności w normie zaleca się, aby wartość ChZT mieściła się w zakresie 300–600 mg/L.

Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu ChZT metodą dwuchromianową polega na określeniu liczby miligramów dwuchromianu potasowego w przeliczeniu na O_2, zużytego na utlenienie związków organicznych i niektórych nieorganicznych obecnych w analizowanej wodzie. Utlenianie przeprowadza się w środowisku kwasu siarkowego w obecności siarczanu srebrowego jako katalizatora.

W oznaczeniu przeszkadza jon chlorkowy o stężeniu ponad 1000 mg/L (40 mg w badanej próbce). Usuwanie interferencji przez dodatek siarczanu rtęciowego.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) metodą referencyjną do oznaczania utlenialności jest metoda miareczkowa (D1). Jest to również metoda zalecana przez autorów katalogu, ze względu na prostotę wykonania analizy oraz możliwości czynienia porównań z analizami archiwalnymi z ostatniego stulecia.

E.2 Dla wód silnie zanieczyszczonych można stosować oznaczenie ChZT metodą dwuchromianową (D2) określając jednak wyraźnie, że wynik dotyczy oznaczania $ChZT_{Cr}$, a nie utlenialności.

E.3 $ChZT_{Mn}$ (lub $ChZT_{Cr}$) oznaczane równocześnie z rozpuszczonym węglem organicznym RWO (por. rozdz. 15.5), stanowią orientacyjny wskaźnik, czy substancje organiczne są łatwe do utlenienia, a tym samym do usunięcia z wody w warunkach utleniających. Stosunek wartości ChZT/RWO bliski jedności oznacza, że substancje organiczne są łatwo utleniane.

F Literatura

Adams V.D., 1991: *Water and Wastewater Examination Manual*. Lewis Publ. Chelsea 247 p.

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Eds], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Techn. Paper No 93 vol. I-III. Washington DC.

Dojlido J.R., 1995: Chemia wód powierzchniowych. Wyd. Ekonomia i Środowisko,Białystok 342 s.,

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia z. 45, 117 s. Kraków.

Gray N. F., 2008: *Drinking water quality. Problems and solutions*. 2nd ed. Cambridge University Press, 520 p.

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd.2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady 506 s. Warszawa.

Kleczkowski A. et al., 1984: *Ochrona wód podziemnych*, 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Kleczkowski A. [Red.], 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. Wyd. Inst. Hydr. i Geol. Inż. AGH Kraków.

Knoch W., 1991: *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. Chemische und analytische Grundlagen*, 387 s. Wyd. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.

Macioszczyk A., 1973: *Chemizm wód podziemnych występujących w utworach miocenu niżowego Polski*. Warszawa Biul. IG 277 s. 293-312.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. 475 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. W: „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publikacje CPBP 04.10. z.56 s. 253-273. Wyd. SSGW AR Warszawa.

Rump H.H., Krist H., 1988: *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*, VCH Ed. Weinheim 190 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

PN-EN ISO 8467:2001: *Jakość wody – Oznaczanie indeksu nadmanganianowego*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 6060:2006: *Jakość wody – Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu*. PKN, Warszawa.

15.10 Współczynnik absorpcji UV

Parametr	Współczynnik absorpcji UV	
Jednostki	A^5_{254}	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny (f(C_{org}))	
Pochodzenie	O, parametr ogólny	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,01–0,5	
Anomalie	1–5	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	nie określono	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	nie określono
	PL	nie określono
	WHO	nie określono
	USA	nie określono
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm szklany
	transport	w ciemności, +4°C, 2 dni
Metody analityczne	VIS	+
	UV	++
PQL	0,05	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	parametr ogólny	
Parametry migracji	sorpcja	parametr ogólny
	rozpad/biodegradacja	parametr ogólny

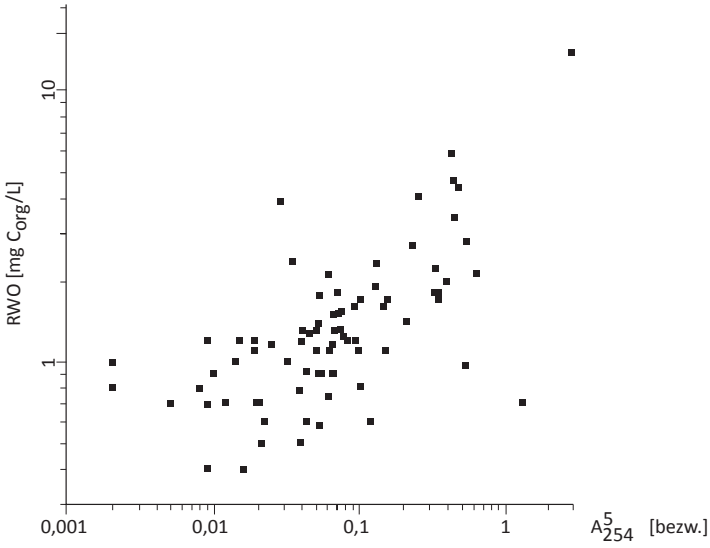
A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Współczynnik absorpcji UV jest stosowany jako dodatkowy wskaźnik zawartości substancji organicznych w wodzie. Zaleca się w tym celu oznaczanie zawartości rozpuszczonych związków organicznych w wodzie metodą spektrofotometrii w nadfiolecie wg (PN-C-04572, 1984) przy długości fali 254 nm. Wg (Fresenius i in. (red.), 1988) można także w uzupełnieniu wykorzystywać linię Hg w obszarze widzialnym (436 nm). Współczynnik absorpcji UV może być jednym ze wskaźników zanieczyszczenia wód podziemnych substancjami organicznymi (por. RWO, ChZT, EWCh i inne w rozdz. 15.5). Przy oznaczaniu współczynnika absorpcji UV wykorzystuje się fakt pochłaniania światła nadfioletowego (UV) przez większość rozpuszczonych związków organicznych, występujących w wodzie. Pomiar wykonuje się na próbce przefiltrowanej, gdyż zawiesina powoduje uzyskiwanie błędnych rezultatów. Pomiaru absorpcji dokonuje się w ściśle ustalonych warunkach: przy długości fali odpowiadającej linii rtęci (254 nm) i grubości warstwy badanej wody 5 cm. Stąd zapis oznaczenia: A^5_{254}.

Na spektrofotometrze odczytuje się absorbancję A (czyli ekstynkcję E) lub transmitancję T (przepuszczalność w %) przeliczając ją na wartość A:

$$A = \log(100/T) \quad [\text{bezwym.}]$$

Związek między współczynnikiem absorpcji UV (A^5_{254}, a zawartością rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) jest zazwyczaj wyraźny, ale mało precyzyjny (rys. 15.10.1).



Rysunek 15.10.1. Zależność między współczynnikiem absorpcji UV (A^5_{254}) a zawartością rozpuszczonego węgla organicznego RWO (mg C_{org}/L) dla punktów regionalnego monitoringu wód podziemnych zlewni górnej Wisły wg (Witczak i in., 1993).

Metody z wykorzystaniem absorpcji UV są niespecyficzne, bo reagują tylko na część związków organicznych, głównie aromatycznych (benzen, toluen, fenole) i nie obejmują węglowodorów alifatycznych. Występujące w wodach naturalnych substancje organiczne, takie jak substancje humusowe, ligniny, lignosulfoniany są także oznaczane przez współczynnik absorpcji UV (Standard methods, 2012).

Związki aromatyczne, takie jak benzen, toluen, ksyleny (tzw. BTX) są wskaźnikami zanieczyszczenia wody przez ropopochodne (Domenico, Schwartz, 1990). Substancje te występują w ropopochodnych w podrzędnej ilości, ale są dobrze rozpuszczalne w wodzie (np. benzen – 1780 mg/L). Dzięki temu „wzbogacają" się w fazie wodnej. Dlatego wzrost współczynnika absorpcji UV może być istotnym wskaźnikiem zanieczyszczenia ropopochodnymi, mimo że w większości są to węglowodory alifatyczne, łańcuchowe, których metoda nie obejmuje. Badanie współczynnika absorpcji UV szczególnie dobrze nadaje się do kontroli zmian w czasie w określonym punkcie stałym, a więc do monitoringu wód podziemnych.

Przeciętne wartości A^5_{254} w czystych wodach podziemnych zawierają się zazwyczaj w przedziale 0,01 do 0,5.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Przyczyny anomalnie wysokich wartości współczynnika absorpcji UV są wynikiem obecności zanieczyszczeń organicznych i są podobne do opisanych w rozdziale dotyczącym rozpuszczonego węgla organicznego RWO (rozdz. 15.5).

C Toksyczność

Współczynnik absorpcji UV jest parametrem ogólnym, wskaźnikiem obecności substancji organicznych. Szereg substancji organicznych to substancje silnie toksyczne lub szkodliwe. Parametr zbiorczy nie może oczywiście wskazywać bezpośrednio na zagrożenie. Każdy wyraźny wzrost współczynnika absorpcji UV powinien być jednak zbadany jako potencjalny sygnał o przenikaniu substancji organicznych, z których część może być toksyczna. Przepisy dotyczące dopuszczalnych stężeń substancji w wodach pitnych nie przewidują współczynnika absorpcji UV jako kryterium oceny.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

D.1 Oznaczanie współczynnika absorpcji UV (PN-C-04572, 1984; Fresenius i in. (red.), 1988; Standard methods, 2012)

Współczynnik absorpcji jest stosowany jako metoda oznaczania rozpuszczonych związków organicznych w wodzie metodą spektrofotometrii w nadfiolecie. Metoda jest niespecyficzna, gdyż jest czuła tylko na część związków organicznych (por. pkt. A).

Zasadę metody podano w punkcie A. Wyniki podaje się w formie bezwymiarowego współczynnika zapisywanego zgodnie z warunkami pomiaru jako A^5_{254}. Wynika to z faktu, że wg normy (PN-C-04572, 1984) bezpośredni pomiar spektrofotometryczny przeprowadza się przy długości fali 254 nm w próbkach pozbawionych zawiesin, umieszczonych w kuwetach o standardowej grubości 5 cm. Zakres metody uzależniony jest od stosowanego aparatu. Zazwyczaj mierzone są wartości $A^5_{254} = 0{,}001–1{,}5$. Zakres ten może być rozszerzony przez stosowanie kuwet o różnej grubości warstwy wody oraz przez rozcieńczanie próbki.

Długość fali 254 nm odpowiada linii rtęci. Stosowane są także inne długości fali. (Fresenius i in. (red.), 1988) oprócz linii 254 nm uważa np. za możliwe użycie w tym celu linii rtęci w obszarze światła widzialnego (436 nm).

W oznaczeniu mogą przeszkadzać zawiesiny oraz jony azotanowe, azotynowe, żelazowe i bromkowe, które wykazują absorpcję UV (Fresenius i in., 1988; Standard methods, 2012). Zawiesinę usuwa się przez filtrację przez filtr membranowy 0,45 μm. Oddziaływanie azotanów wzrasta w miarę obniżania długości fali poniżej 260 nm, dlatego do oznaczania przyjęto linię rtęci 254 nm, położoną niewiele poniżej 260 nm. (Standard methods, 2012) zalecają skanowanie absorpcji w zakresie fal 200 do 400 nm w celu wykrycia wpływu interferencji.

Brak danych o dokładności metody. Odtwarzalność względna wg (Standard methods, 2012), oszacowana w oparciu o wyniki porównań międzylaboratoryjnych 40 laboratoriów, kształtuje się na poziomie od 9,38 do 12,8%.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

Wykorzystanie współczynnika absorpcji UV jest zalecane jako prosta metoda oceny zmian zawartości rozpuszczonych związków organicznych w wodzie w konkretnym stanowisku monitoringowym. Zaleca się sporządzanie dla obserwowanych punktów monitoringowych statystycznych zależności między współczynnikiem absorpcji UV a zawartością rozpuszczonego węgla organicznego RWO i/lub zawartością indywidualnych zanieczyszczeń organicznych. W przypadku uzyskania wystarczająco istotnej zależności, można ograniczyć się w monitoringu do oznaczania tylko współczynnika absorpcji UV. Kontrola innych wskaźników może być prowadzona z mniejszą częstotliwością.

F LITERATURA

Domenico P.A., Schwartz F., 1990: *Physical and chemical hydrogeology*. 824 pp. John Wiley and Sons Inc., New York.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Witczak S. i in., 1993: *Regionalny monitoring jakości wód podziemnych zlewni górnej Wisły.* Spraw. kwartalne za III kw. 1993. Praca niepubl. Zakład Hydrogeologii, Geol. Inż. i Górniczej AGH, Kraków.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. (Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

PN-C-04572:1984: *Woda i ścieki – Oznaczanie zawartości rozpuszczonych związków organicznych w wodzie metodą spektrofotometrii w nadfiolecie*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

Specyficzne składniki organiczne

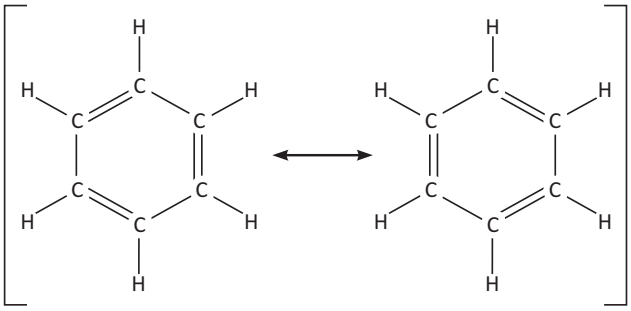
15.11 Benzen

Parametr	**Benzen (C_6H_6)**	(CAS: 71-43-2)
Jednostki	μg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	VOC, LNAPL, rozpuszczone	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	nie określono	
Anomalie	50–100 000 μg/L	
Wartość progowa (TV), PL	10 μg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	10 μg/L (EQS – stężenie średnioroczne) 50 μg/L (EQS – stężenie maksymalne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, E, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	1 μg/L
	II	5 μg/L
	III	10 μg/L
	IV	100 μg/L
	V	>100 μg/L
MPL	EU	1 μg/L
	PL	1 μg/L
	WHO	10 μg/L
	USA	5 μg/L
Pobór próbek	pojemniki	S, ciemne, ze szlifem
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm
	transport	+4°C, 24 h
Metody analityczne	GC	++
	GC-MS	++
PQL	2 μg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	78,11	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	S, R≈ 2,5
	rozpad/biodegradacja	A, B (war. utleniające) $t_{1/2}$ = 10–730 d

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Benzen jest jednopierścieniowym węglowodorem aromatycznym o wzorze C_6H_6. Jest to ciecz bezbarwna lub słabo zabarwiona o charakterystycznym zapachu i gęstości (0,874 g/L w 20 °C) mniejszej od gęstości wody (Montgomery, 2000). Pierwotna interpretacja jego struktury, w której na przemian występują wiązania pojedyncze i podwójne została zmodyfikowana na podstawie badań spektroskopowych. Ustalono, że cząsteczka benzenu w istocie stanowi pierścień złożony z sześciu atomów węgla połączonych równocennymi wiązaniami o długości pośredniej pomiędzy długością wiązania pojedynczego i podwójnego.

Stan ten można przedstawić z pomocą struktury rezonansowej (Wikipedia, 2012):



Benzen jest jednym z najlepiej rozpuszczających się w wodzie składników substancji ropopochodnych (por. tab. 15.8.1). Jednocześnie pośród substancji ropopochodnych benzen posiada najostrzejszą maksymalną dopuszczalną zawartość w wodach pitnych (1 μg/L). Wynika stąd jego ważna rola przy ocenie stanu chemicznego wód podziemnych.

Głównymi źródłami benzenu w wodach są antropogeniczne ogniska zanieczyszczeń, takie jak: depozycje atmosferyczne, przecieki z instalacji transportujących i magazynujących ropę i substancje ropopochodne w procesach produkcji, transportu i magazynowania substancji ropopochodnych. Naturalne wypływy ropopochodnych mogą się zdarzać w rejonie występowania złóż ropy, ale są to przypadki rzadkie, dlatego nie określono naturalnego tła hydrogeochemicznego dla tego wskaźnika, przyjmując je jako równe praktycznie zeru.

Benzen jest odzyskiwany jako produkt uboczny w przemyśle koksowniczym i gazowniczym oraz przeróbki chemicznej węgla (Montgomery, 2000). Stąd obiekty tego typu jak gazownie i koksownie oraz ścieki z nich mogą być ogniskiem zanieczyszczenia środowiska wodnego benzenem. Benzen jest również wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, co także może być ogniskiem zanieczyszczenia dla wód powierzchniowych i podziemnych. Wg (RMŚ, 2009) dopuszczalna zawartość BTX w ściekach (benzen toluen, ksylen) wynosi 100 μg/L, niezależnie od rodzajów ścieków.

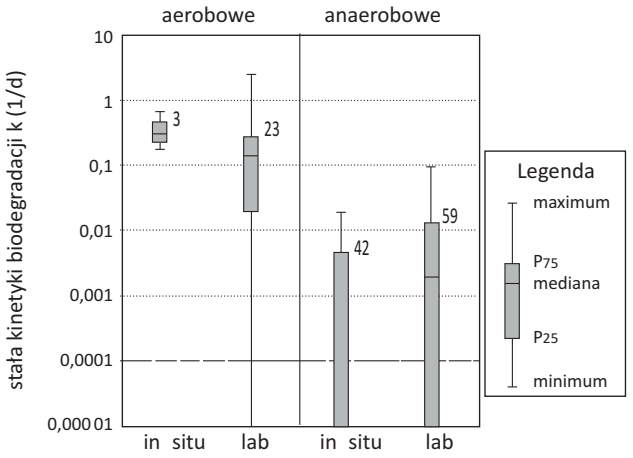
(WHO, 2003a) podaje stężenia benzenu w różnych środowiskach. Np. stężenia benzenu w ściekach przemysłu chemicznego dochodzą do 17 μg/L. Wody morskie w strefach przybrzeżnych zawierają 5–20 μg/L, a strefach odległych od brzegu 5 μg/L benzenu. Poziom stężeń benzenu rzędu 30 do 300 μg/L stwierdzano w rejonie punktowych ognisk zanieczyszczeń. W USA szacowano, że około 1,3% zbiorników wód podziemnych zawiera benzen w stężeniu wyższym niż 0,5 μg/L (maksymalnie 80 μg/L).

W Polsce jest wiele ognisk zanieczyszczeń wód podziemnych benzenem. Najwyższe rejestrowane stężenia benzenu, rzędu 56 000 μg/L, stwierdzano w rejonie dużego Zakładu Petrochemicznego (Wilk i in., 1988). Stwierdza się również benzen w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych w stężeniach od 9 do około 6200 μg/L (Klojzy-Karczmarczyk i in., 2003). (Christensen i in., 2001) w przeglądowej pracy podają stężenia benzenu w odciekach ze składowisk komunalnych na poziomie 1–1630 μg/L.

Podczas migracji w wodach podziemnych benzen może ulegać opóźnieniu w wyniku sorpcji, rozpadowi pod wpływem biodegradacji, a w płytkich warstwach wodonośnych ulatnianiu do strefy aeracji. Przybliżone opóźnienie indywidualnych substancji organicznych migrujących w formie rozpuszczonej w wodzie można określić znając współczynnik podziału oktanol-woda (K_{ow}). Wartości tego współczynnika zestawione są w różnego typu bazach danych (por. np. (Montgomery, 2000). Przykład takiego obliczenia podano w rozdziale dotyczącym pestycydów (rys. 15.14.3). W typowych warunkach, w utworach piaszczystych bez znacznej zawartości substancji organicznych współczynnik opóźnienia dla benzenu wynosi około R = 2,5. Wartości opóźnień

dla benzenu, związane z intensywnością sorpcji, wykazują dużą rozpiętość rezultatów (Lyman i in., 1992; Montgomery, 2000; Weaver i in., 1994; Spitz, Moreno, 1996), wynika to z różnego charakteru warstwy wodonośnej (stopnia zasilenia, zawartości substancji organicznych itp.). Większe opóźnienia migracji wywołuje ośrodek hydrogeologiczny z podwyższoną zawartością substancji ilastych i organicznych (Małecki i in., 2006).

Rozpad i biodegradacja benzenu rozpuszczonego w wodzie zależy od warunków utleniająco-redukcyjnych. W warunkach beztlenowych (anaerobowych) biodegradacja jest bardzo powolna (rys. 15.11.1), a mediana stałej rozpadu dla badań in situ jest podawana jako równa zeru Suarez, Rifai (1999).



Rysunek 15.11.1. Porównanie stałych kinetyki biodegradacji benzenu k [1/d] w warunkach aerobowych i anaerobowych wg (Suarez, Rifai, 1999).

W warunkach utleniających czas połowicznego rozpadu kształtuje się na poziomie około $t_{1/2} = 1$ rok (rys. 3.20), co oznacza, że jest to substancja o średniej szybkości degradacji (klasa B wg tabeli 12.3). Podobny zakres $t_{1/2} = 10$ do 730 dni dla wód podziemnych za (Howard i in., 1991) podają (Małecki i in., 2006). W płytkich wodach podziemnych istotne jest także zanikanie lotnych węglowodorów zawartych w substancjach ropopochodnych przez ulatnianie się do strefy aeracji i atmosfery. Dotyczy to między innymi węglowodorów aromatycznych, takich jak benzen.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Przyczyny wysokich stężeń benzenu łączą się z opisanymi w poprzednim rozdziale oddziaływaniem typowych ognisk zanieczyszczeń na wody podziemne.

C Toksyczność

W większych ilościach benzen jest toksyczny. Ma własności rakotwórcze. Przy pobraniu większych ilości powoduje bóle głowy, drgawki i zgon. Drogi pochłaniania benzenu dotyczą głównie powietrza. Stężenia w wodach praktycznie nie osiągają poziomu powodującego natychmiastową reakcję organizmu. Są to stężenia, których skutki mogą się ujawnić w stosunku do części osób dopiero po latach spożywania wody (WHO, 2003a).

Benzen znajduje się na liście 33 substancji priorytetowych w polityce wodnej Unii Europejskiej (RMŚ, 2011a). Substancje takie powinny być eliminowane ze ścieków wprowadzanych do ziemi lub ograniczane w innych ściekach . Dla tego typu substancji wprowadzono w Unii Europejskiej środowiskową normę jakości (EQS) dla wód

powierzchniowych (RMŚ, 2011b). Zgodnie z załącznikiem 9 do tego rozporządzenia średnioroczne stężenie w jednolitych częściach wód powierzchniowych nie może przekroczyć 10 μg/L, a stężenie maksymalne 50 μg/L. Oczywiście EQS trzeba brać pod uwagę przy ocenie stanu wód podziemnych jeśli wody powierzchniowe są od nich zależne.

Benzen jest uznawany za kancerogenny dla człowieka i stąd wynika stosunkowo ostra MPL dla wód pitnych (WHO, 2011). Wartość MPL jest dość znacznie zróżnicowana. Najostrzejsza jest w krajach UE, w tym w Polsce. W USA obowiązuje pośrednia zawartość (SDWA, 2012):

- POLSKA: 1 μg/L,
- WHO: 10 μg/L,
- EU: 1 μg/L,
- USA: 5 μg/L.

Przepisy USA podają także dla benzenu wartość MCLG[3] równą zero. Według (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że część z ludzi pijących wodę zawierającą benzen w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może dostać anemii lub zmniejszenia ilości płytek krwi i być narażona na zwiększone ryzyko zachorowań na raka (jedno dodatkowe zachorowanie na 100 000 osób).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Zawartość benzenu w wodach jest najczęściej oznaczana w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012).

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) przedstawiają możliwość oceny zawartości benzenu metodą chromatografii gazowej (GC) z analizą fazy nadpowierzchniowej (D1) oraz metodę chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (D2).

D.1 Chromatografia gazowa (GC) z analizą fazy nadpowierzchniowej (PN-ISO 11423-1, 2002)

Metoda ta opisana jest w normie (PN-ISO 11423-1, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych – Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej". Metoda jest stosowana do oznaczania BTXów, tzn. benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów w jednorodnych próbkach wody i ścieków przy stężeniach powyżej 2 μg/L. Wysokie stężenia mogą być oznaczane po rozcieńczeniu próbki.

Próbka niefiltrowanej wody o określonej objętości jest ogrzewana w naczyniu szczelnie zamkniętym membraną. Po ustaleniu się stanu równowagi pomiędzy fazą gazową i ciekłą, porcja fazy gazowej jest przenoszona do chromatografu gazowego. Benzen i jego pochodne są rozdzielane na dwóch kolumnach kapilarnych z fazami stacjonarnymi o różnej polarności (np. dozowanie z równoległym podziałem na dwie kolumny) i oznaczane z użyciem odpowiedniego detektora. Jeżeli wyniki otrzymane z zastosowaniem dwóch różnych kolumn różnią się istotnie, analizę należy powtórzyć, stosując inną fazę nieruchomą lub specyficzny detektor.

Próbki wody w czasie poboru i transportu nie powinny stykać się z materiałami z tworzyw sztucznych, aby uniknąć błędów związanych z sorpcją i desorpcją analitów. W próbce wody nie powinno być odrębnej fazy ciekłej, gdyż uniemożliwia to stosowanie metody analizy fazy nadpowierzchniowej.

[3] MCLG to poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej, poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

W praktyce przykładowo próbkę pobiera się do naczynia z ciemnego szkła, umożliwiającego pobór bez dostępu powietrza. W laboratorium próbkę za pomocą strzykawki przenosi się do naczyń pomiarowych do GC (fiolki z membraną, którą przebija się igłą i ze strzykawki wpuszcza się próbkę).

D.2 Chromatografia gazowa z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (PN-EN ISO 15680, 2008)

Metoda ta opisana jest w normie (PN-EN ISO 15680, 2008) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji".

Granica wykrywalności zależy w znacznym stopniu od zastosowanego detektora oraz warunków analizy. Osiągalna granica jest na ogół na poziomie 0,01 μg/L. Zakres roboczy zazwyczaj rozciąga się do 100 μg/L.

Podane przykładowe wyniki przy małych stężeniach benzenu (0,8 μg/L) wykazywały błąd systematyczny 3,57% i odchylenie standardowe 0,032 μg/L. Wyniki badań międzylaboratoryjnych wykonane przez 23 laboratoria dla wody wodociągowej o stężeniu benzenu na poziomie 0,2 μg/L dały względne odchylenie standardowe odtwarzalności 14%.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania benzenu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1 i D2.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D2: chromatografii gazowej (GC) z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T. Chromatografia gazowa (GC) z analizą fazy nadpowierzchniowej (D1) może być metodą równoprawną przy stężeniach benzenu ponad 2 μg/L.

Metoda GC musi być stosowana pod nadzorem analityków, posiadających duże doświadczenie w zakresie chromatografii gazowej oraz interpretacji chromatogramów. Laboratorium powinno potwierdzić zdolność do uzyskiwania akceptowalnych rezultatów przy śladowych zawartościach benzenu (stężenie poniżej dopuszczalnego przepisami dla wód pitnych). W tym celu należy przeprowadzić walidację metody w zakresie szerszym niż opisany w normie, a więc napisać procedurę badawczą opartą na tej normie.

E.2 Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności zależnie od celu prac, gdyż np. granica 3 μg/L wymagana przez przepisy (tab. 18.1) nie jest wystarczająca do oznaczenia benzenu w stężeniach poniżej dopuszczalnej zawartości w wodach przeznaczonych do spożycia (1 μg/L).

F Literatura

Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J., Heron G., 2001: *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*. Appl. Geoch. 16, pp 659-718.

Howard P.H., Boethling R.S., Javis W.F., Meylan W.M., Michalenko E.M., 1991: *Handbook of environmental degradation rate*. Lewis Publ. Chelsea.

Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J., Czajka K., 2003: *Jakość odcieków a wybór charakterystycznych wskaźników zanieczyszczenia wód wokół składowisk odpadów komunalnych*. Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom XI, cz. 2 – Gdańsk.

Lyman J.W., Reidy P.J., Levy B., Chi Yuan Fan, 1992: *Mobility and Degradation of Organic Contaminants in Subsurface Environments*. C.K. Smoley, Inc. Chelsea. 395 p.

Małecki J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska*. Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii. Warszawa. 249 s.

Montgomery J.H., 2000: *Groundwater chemicals*. Desk Reference. Third edition CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 p.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Spitz K., Moreno J., 1996: *A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling*. John Wiley & Sons Inc. New York. 461 p.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Suarez M.P., Rifai, H.S., 1999: *Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater*. Biorem. J.3: pp 337-362.

Weaver J.W., Charbenau R.J., Tauxe J.D., Lien B.K., Provost J.B., 1994: *The hydrocarbon spill screaning model (HSSM). Vol. 1: Users Guide*. Roberts Kerr Env. Res. Lab.; U.S. Env. Prot. Agency Ada, Oklahoma 74820.

WHO, 2003a: *Benzene in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/24).

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Wikipedia, 2012: *Benzen*. http://pl.wikipedia.org/wiki/Benzen Stan 2013.01.20.

Wilk J., Piróg W., Żero K., Skalny W., 1988: *Przykłady działań zapobiegawczych zanieczyszczeniom wod czwartorzędowych w rejonie zakładu petrochemicznego*. WPH, T.IV.

PN-ISO 11423-1:2002: *Jakość wody – Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych – Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15680:2008: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji*. PKN, Warszawa.

15.12 Benzo-a-piren

Parametr	**Benzo-a-piren (BaP, $C_{20}H_{12}$)**	(CAS: 50-32-8)
Jednostki	μg B(a)P/L	
Typowe formy występowania w wodzie	rozpuszczony, koloidalny, zawiesina	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,001–0,01 μg B(a)P/L	
Anomalie	0,01–n·10 μg B(a)P/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,03 μg B(a)P/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	0,05 μg B(a)P/L (EQS – stężenie średnioroczne) 0,10 μg B(a)P/L (EQS – stężenie maksymalne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,01 μg B(a)P/L
	II	0,02 μg B(a)P/L
	III	0,03 μg B(a)P/L
	IV	0,05 μg B(a)P/L
	V	>0,05 μg B(a)P/L
MPL	EU	0,01 μg B(a)P/L
	PL	0,01 μg B(a)P/L
	WHO	0,7 μg B(a)P/L
	USA	0,2 μg B(a)P/L
Pobór próbek	pojemniki	S, ciemne
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm, szklany
	transport	w ciemności, +4 °C, 7 dni
Metody analityczne	GC-MS	++
	HPLC	++
	inne	+
PQL	0,04 μg B(a)P/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	252,32	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	N (R ≈ n· 10 000)
	rozpad/biodegradacja	A1 warunki utleniające

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Benzo-a-piren to ciało stałe o niskiej rozpuszczalności wzrastającej w obecności detergentów. Tworzy żółte kryształy bez zapachu (Montgomery, 2000). Powstaje przy spalaniu węgla, ropy naftowej, pizolitycznej produkcji węgla drzewnego, produkcji koksu, spalaniu różnego rodzaju odpadów. Występuje powszechnie w dymach zanieczyszczających atmosferę, skąd wraz z opadami przenika do wód powierzchniowych i podziemnych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

B(a)P uznawany jest za najbardziej toksyczny związek z grupy WWA – wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (por. 15.18). Uznawany za najbardziej niebezpieczny ze względu na szerokie rozpowszechnienie i silne działanie rakotwórcze (Alloway, Ayres, 1999) za (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Benzo-a-piren, podobnie jak inne WWA występujące w wodach podziemnych, może być pochodzenia naturalnego i antropogenicznego. Bardzo słabo rozpuszcza się w wodzie (3,8 μg/L), dobrze rozpuszcza się w eterze etylowym, benzenie, słabo w alkoholu etylowym, acetonie.

Pomimo tego jednak rozpuszczalność benzo-a-pirenu jest wystarczająca aby kilkusetkrotnie (3,8 μg/L/0,01 μg/L) przekroczyć dopuszczalne stężenia w wodzie pitnej (por. MPL).

B(a)P do wód podziemnych może się dostawać ze spływami roztopowymi i deszczowymi z dróg i obszarów przemysłowych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

W niezanieczyszczonych wodach podziemnych stężenia benzo-a-pirenu kształtują się na poziomie 0–0,005 μg/L. Typowe stężenia w wodach pitnych zmieniają się w przedziale 0,001–0,011 μg/L (WHO, 2011). W tabeli 15.12.1 zestawiono za (Kułakowski, 2009) zakres stężeń benzo-a-pirenu w wodzie do picia w USA. W nawiasie podano liczbę systemów zaopatrzenia w wodę, w których stwierdzono obecność benzo-a-pirenu. Średnie stężenie B(a)P w wodach podziemnych było około dwa razy mniejsze niż w wodach powierzchniowych.

Tabela 15.12.1. Zakres stężeń benzo-a-pirenu w wodzie do picia (za (Kułakowski, 2009))

Źródło wody do picia	Wartość średnia [μg/L]	Zakres [μg/L]
Wody powierzchniowe (8)	0,7167	0,02–1,00
Wody podziemne (12)	0,3981	0,02–0,84

W wodach leczniczych Sudetów pierwsze obserwacje z lat 80. XX w. wskazywały na zawartość B(a)P w granicach od 0,007 do 0,048 μg/L (Grochmalicka-Mikołajczyk i in., 1985). W szczawach zwykłych i wodach chlorkowych Sudetów i Karpat stężenia banzo-a-pirenu kształtują się na poziomie od 0,0001 do 0,0074 μg/L (Ciężkowski, Berbeć, 2003). Szersze opracowanie dla wód leczniczych Polski wskazuje na stężenia B(a)P na poziomie od 0,0001 do 0,0067 μg/L (Drobnik, Latour, 2007).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Podwyższone stężenia benzo-a-pirenu występują w ściekach miejskich, szczególnie podczas deszczów nawalnych, podczas których wartość ich stężenia może wzrosnąć kilkudziesięciokrotnie w odniesieniu do ścieków z pogody suchej w wyniku spływu z powierzchni ulic.

Podwyższona wartość stężenia WWA może również występować w wodach na terenach przemysłowych i wszędzie tam, gdzie następuje niepełne spalanie paliw kopalnych (Kułakowski, 2009).

Odcieki z szeregu składowisk odpadów stałych zawierają podwyższone stężenia WWA. (Twardowska, 1991) przedstawia stężenia WWA wymywane z odpadów odlewniczych i hutniczych, przekraczające np. kilkadziesiąt razy dopuszczalną zawartość B(a)P w wodach przeznaczonych do spożycia. W pobliżu ww. ognisk zanieczyszczeń stężenia benzo-a-pirenu mogą osiągać rząd kilku μg/L, tzn. bliski granicy jego rozpuszczalności w wodzie. Rozpuszczalność benzo-a-pirenu może znacznie wzrosnąć w obecności detergentów (środków powierzchniowo-czynnych).

C Toksyczność

Benzo-a-piren uznawany jest za najbardziej niebezpieczny z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Dobra rozpuszczalność w tłuszczach powoduje jego kumulację i zwiększone zagrożenie dla człowieka.

Benzo-a-piren znajduje się na liście substancji priorytetowych w polityce wodnej Unii Europejskiej (RMŚ, 2011c). Substancje takie powinny być eliminowane ze ścieków wprowadzanych do ziemi lub ograniczane w innych ściekach. Dla tego typu substancji wprowadzono w Unii Europejskiej środowiskową normę jakości (EQS) dla wód

powierzchniowych (RMŚ, 2011b). Zgodnie z załącznikiem 9 do tego rozporządzenia średnioroczne stężenie B(a)P w jednolitych częściach wód powierzchniowych nie może przekroczyć 0,05 μg/L, a stężenie maksymalne 0,10 μg/L.

W przepisach dotyczących wód przeznaczonych do spożycia są podane, dość zróżnicowane, granice dopuszczalnych zawartości benzo-a-pirenu:

- EU: 0,01 μg B(a)P/L,
- POLSKA: 0,01 μg B(a)P/L,
- WHO: 0,7 μg B(a)P/L,
- USA: 0,2 μg B(a)P/L.

Przepisy USA (SDWA, 2012) podają także dla benzo-a-pirenu wartość MCLG[4] jako równą zeru. Ogólna ocena wg (SDWA, 2012) w języku nietechnicznym podsumowuje, że u niektórych ludzi pijących wodę zawierającą benzo-a-piren w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, mogą wystąpić problemy z reprodukcją. Są też narażeni w wyższym stopniu na zachorowanie na raka.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

(WHO, 2011) i (Standard methods, 2012) zalecają do oznaczania benzo-a-pirenu w wodzie dwie metody:

- metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC-FD,
- metodę chromatografii gazowej z detekcją spektrometrią mas (GC-MS),

W praktyce często stosowana jest przy oznaczaniu benzo-a-pirenu ekstrakcja do fazy stałej (Kaniowska-Klarzyńska i in., 2006; Wang, Campiglia, 2010). Opis obu metod można znaleźć również w literaturze (Suszek, 2007).

Ww. metody są jednocześnie metodami referencyjnymi, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2), i w praktyce podstawowymi metodami oznaczania benzo-a-pirenu (Standard methods, 2012).

D.1 Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) (PN-EN ISO 17993, 2005)

W normie (PN-EN ISO 17993, 2005) podano sposób oznaczania 15 wybranych WWA w tym benzo-a-pirenu w wodzie do spożycia i wodzie podziemnej, w stężeniach wyższych niż 0,005 μg/L i wodach powierzchniowych w stężeniach wyższych niż 0,01 μg/L metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz.

WWA obecne w próbce wodnej są z niej ekstrahowane za pomocą heksanu. Ekstrakt jest zatężany przez odparowanie a pozostałość rozpuszczana w rozpuszczalniku odpowiednim do analizy HPLC.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych przeprowadzonych dla tej metody z udziałem 34 laboratoriów wykazały dla certyfikowanych wzorców (stężenie benzo-a-pirenu na poziomie 20 μg/L, odzysk – 93,7%) powtarzalność na poziomie 2,8% a odtwarzalność 6,49%. W przypadku próbki wody do spożycia z dodanym benzo-a-pirenem w niewielkim stężeniu (24 μg/L) 33 laboratoria uzyskały powtarzalność na poziomie 9,4%, odtwarzalność 20.42% i odzysk 85.1% (PN-EN ISO 17993, 2005).

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń benzo-a-pirenu tą metodą:

- 0,002–0,03 μg/L (AB 145);
- 0,005–0,10 μg/L (AB 176).

[4] MCLG to poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej, poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

D.2 Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS) (brak odniesienia do normy)

W rozporządzeniu (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) brak odniesienia do normy dotyczącej oznaczania benzo-a-pirenu tą metodą. Można jednak napisać procedurę badawczą na podstawie normy (PN-EN ISO 23631, 2009) i zwalidować ją w pełnym zakresie.

Granica wykrywalności benzo-a-pirenu tą metodą wynosi 0,01 μg/L (WHO, 2011).

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń benzo-a-pirenu:

- 0,010–1,000 μg/L (AB 283);
- 0,005–50 μg/L (AB 918).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania benzo-a-pirenu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1 i D2.

Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy zawsze uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności, która będzie wystarczająca do oznaczenia benoz-a-pirenu w odowiednim zakresie stężeń. Będzie to np. oznaczać dla laboratorium konieczność zwalidowania metody w zakresie szerszym niż opisany w odpowiedniej normie.

E.2 Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D1 (HPLC, UPLC) a jako równoprawnej D2 (GC-MS).

F Literatura

Batstone R., Smith J.E., Wilson D. [Ed.], 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Technn. Paper No. 93 vol. I-III, Washington D.C.

Ciężkowski W., Berbeć M., 2003: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w wodach leczniczych Polski*. WPH, Tom XI, cz. 2 - Gdańsk 2003

Drobnik M., Latour T., 2007: *Występowanie związków organicznych w niektórych wodach leczniczych polskich uzdrowisk*. Balneologia Polska; 60-67.

Grochmalicka–Mikołajczyk J., Ciężkowski W., Bąbelek T., 1985: *Analiza wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych /WWA/ w wodach leczniczych Sudetów*. WPH T. III. Kraków-Karniowice. S. 423-429.

Kaniowska-Klarzyńska E., Garboś S., Święcicka D., 2006: *Badanie zawartości WWA w wodzie metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną*. Instal. 2006, nr 10, s. 58–60, Bibliogr. 1 poz.

Kułakowski P., 2009: *Substancje priorytetowe i inne zanieczyszczające z środowisku wodnym. Wyniki wdrażania metod badawczych na podstawie doświadczeń z realizacji projektu PL0302*. Tarnów, 2009.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Naukowe PWN . Warszawa, 448 s.

Montgomery J.H., 2000: *Groundwater chemicals. Desk Reference*. Third edition CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345p.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Suszek M., 2007: *Oznaczanie wybranych węglowodorów aromatycznych (WWA) przy zastosowaniu chromatografii gazowej z detekcją mas (GC/MS) i wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych z detekcją fluorescencyjną (RP-HPLC-FLD)*. Rozprawa doktorska, Akademia Podlaska. http://dach.ich.uph.edu.pl/archiwum/stara/pdf/PM{%}20MONIKA{%}20SUSZEK.pdf

Twardowska I. i in., 1989: *Charakterystyka wybranych odpadów stałych jako ognisk zanieczyszczeń oraz zbadanie mechanizmu i dynamiki ługowania substancji toksycznych zdolnych przeniknąć do środowiska wodnego*. Spraw. z zad.09.02.03 w CPBP 04.10.09. Archiwum Instytut Podst. Inż. Środ. PAN, Zabrze.

Twardowska I., 1991: *Składowisko odpadów odlewniczych Schodnia Stara Huty Mała Panew w Ozimku (Monoklina Krakowsko-Śląska GZWP 334*. [W] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Warszawa SGGW-AR. Prace CPBP 04.10, z. 56, s. 177-179. Wyd. SGGW-AR Warszawa.

Wang H., Campiglia A.D., 2010: *Direct determination of benzo[a]pyrene in water samples by a gold nanoparticle-based solid phase extraction method and laser-excited time-resolved Shpol'skii spektrometry*. Talanta 83 (2010) 233–240.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 17993:2005: *Jakość wody. Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz.* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 23631:2009: *Jakość wody – Oznaczanie dalaponu, kwasu trichlorooctowego i wybranych kwasów halogenooctowych – Metoda z zastosowaniem chromatografii gazowej (z detekcją GC-ECD i/lub GC-MS)*. PKN, Warszawa.

15.13 Chloroform

Parametr	**Chloroform ($CHCl_3$)**	(67-66-3)
Jednostki	μg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	VOC, DNAPL	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–5 μg/L	
Anomalie	5–n·100 μg/L	
Wartość progowa (TV), PL	nie określono	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	2,5 μg/L (EQS – stężenie średnioroczne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	wskaźnik dodatkowy	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	nie określono
	II	nie określono
	III	nie określono
	IV	nie określono
	V	nie określono
MPL	EU	w sumie THM
	PL	w sumie THM
	WHO	300 μg/L
	USA	w sumie THM
Pobór próbek	pojemniki	SS
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm, szklany
	transport	w ciemności, +4°C, 7 dni
Metody analityczne	GC	++
	GC-MS	++
	inne	+
PQL	5 μg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	119,38	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M, S, R = 1,2–4,5
	rozpad/biodegradacja	T (utl.), A1 (red.)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Chloroform (trichlorometan) stanowi główny składnik, należący do grupy tzw. trihalometanów (THM) – substancji organicznych, zawierających jeden atom węgla, jeden atom wodoru i trzy atomy halogenków. Jest to odmiana chlorowcowych pochodnych węglowodorów alifatycznych, występująca w zanieczyszczonych wodach podziemnych i czasem naturalnych. Tworzy się przede wszystkim w procesach chlorowania wód zawierających substancje organiczne (głównie humusowe). Chlorowanie substancji organicznych może mieć miejsce przy dezynfekcji wody podziemnej w zakładach uzdatniania, już po jej wydobyciu, a przed skierowaniem do sieci (Calabrese i in., 1989; Ram i in., 1990; Gray, 2008).

Zanieczyszczenie chloroformem może nastąpić także w wyniku infiltracji ścieków obrabianych chlorem oraz ścieków z przemysłu tekstylnego i papierniczego (bielenie chlorem, a także wód powierzchniowych, do których odprowadzane są ścieki zawie-

rające chlor, np. z fabryk chloru i sody oraz chlorowanych ścieków pochłodniczych z elektrowni (Dojlido, 1995).

Ilość THM-ów tworzących się w wyniku chlorowania wody zależy od wielu czynników. Według (Dojlido, 1995), rośnie wraz ze wzrostem pH, dawki chloru, temperatury i jest proporcjonalna do zawartości substancji organicznych, będących tzw. „prekursorami" (zwykle substancje humusowe).

Niektóre organizmy żywe, występujące w wodach naturalnych, posiadają zdolność syntetyzowania chlorowcowych pochodnych węglowodorów alifatycznych i w związku z tym niewielkie naturalne ich stężenia (w tym chloroformu) są możliwe, zwłaszcza w wodach powierzchniowych. (Albers i in., 2010, 2011) wskazują na możliwość występowania naturalnego chloroformu w wodach podziemnych pod lasami szpilkowymi.

Rozpuszczalność chloroformu w wodzie jest stosunkowo wysoka, rzędu 8000 mg/L, w temperaturze 20 °C (Montgomery, 2000), co oznacza, że rozpuszczalność nie ogranicza jego migracji w wodach. Gęstość chloroformu 1,48 g/L sprawia, że przy przenikaniu do wody dużych ilości chloroformu zachowuje się on jak inne ciecze o wysokiej gęstości (DNAPL), tonie w wodach podziemnych i gromadzi się przy spągu warstwy wodonośnej (por. rozdz. 3.2).

Chloroform jest przeźroczystą cieczą o silnym słodko-eterowym zapachu. Należy do lotnych substancji organicznych VOC i stosunkowo szybko ulatnia się z wody (Moore, Ramamoorthy, 1984), co trzeba mieć na uwadze przy opróbowywaniu wód. Transport powietrzny i ponowne rozpuszczenie w wodach opadowych może być istotnym źródłem występowania mikrogramowych stężeń chloroformu w rejonach ognisk zanieczyszczeń emitujących chloroform (Moore, Ramamoorthy, 1984). (Dojlido, 1995) podaje za Pearsonem (1982) stężenie chloroformu w wodach opadowych świata w granicach 5–200 μg/L.

Typowe stężenia chloroformu w wodach powierzchniowych wynoszą 1–100 μg/L, rzadziej osiągają kilkaset μg/L (Dojlido, 1995). Stosunkowo mało wiarygodnych danych dotyczy stężenia THM (w tym chloroformu) w wodach podziemnych. (Page, 1981) pokazuje, że prawdopodobieństwo stwierdzenia THM w wodach podziemnych jest takie samo, jak w powierzchniowych. Dotyczy to szczególnie płytkich wód podziemnych w obszarach uprzemysłowionych. Głębokie wody nie zawierają wykrywalnych ilości THM. Swoje badania opiera (Page, 1981) na systematycznie przeprowadzonym opróbowaniu 1073 studni eksploatujących wodę w obszarach o zróżnicowanym zagospodarowaniu przestrzennym w rejonie New Jersey w latach 1977–1979. W tym zbiorze 606 studni wykazało obecność chloroformu, średnie stężenie dla całego zbioru wyniosło 0,8 μg/L, aktualne na czas pomiarów tło hydrogeochemiczne (percentyl 90%) wyniosło 1,5 μg/L, a wartość maksymalna 438,3 μg/L.

Wody podziemne nawet po obróbce chlorem (dezynfekcja) zawierają zazwyczaj stosunkowo niskie stężenia THM, np. w Anglii około 6 μg/L (van Lelyveld, Zoeteman (red.), 1981). W wodach pitnych różnych typów w USA (Calabrese i in., 1989) stwierdzano po chlorowaniu średnie stężenia chloroformu rzędu kilkudziesięciu μg/L, przy rozstępie 0,7–594 μg/L.

(Adamczewska i in., 1995) podają na podstawie wieloletnich obserwacji, że w wodzie pitnej miasta Poznania zawartość $CHCl_3$ okresowo przekraczała ówczesne stężenie dopuszczalne (30 μg/L), ale od 1993 roku stężenie $CHCl_3$ uległo znacznemu obniżeniu do wartości nieprzekraczających 19 μg/L.

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Wysokie stężenia chloroformu w wodach podziemnych (ponad 50 μg/L) mogą występować jako wynik infiltracji ścieków obrabianych chlorem oraz w rejonie zakładów przemysłowych zużywających większe ilości chloroformu. Stężenia chloroformu w wodach podziemnych pod składowiskami odpadów komunalnych stwierdzano w przedziale od 1–70 μg/L (Kjeldsen i in., 2002).

Znaczne stężenia do kilkuset μg/L mogą być generowane w procesie uzdatniania (chlorowania) wód podziemnych, zawierających substancje humusowe, będące prekursorami trihalometanów (THM), a szczególnie chloroformu. Dotyczy to na przykład wód o wysokiej barwie.

Chloroform jest szeroko używany w przemyśle jako rozpuszczalnik i surowiec do produkcji innych substancji chemicznych. Jest od dawna używany jako nośnik (fumigant) do rozpylania insektycydów oraz rozpuszczalnik do szeregu substancji organicznych. W przypadku przenikania do środowiska wód podziemnych zachowuje się podobnie do innych silnie lotnych substancji organicznych VOC (Ram i in., 1990). Wysoka lotność powoduje, że bardzo rzadko spotyka się w wodach duże stężenia chloroformu, mimo wysokiej rozpuszczalności (por. pkt A). Chloroform jest również produktem rozpadu czterochlorku węgla.

Ewaporacja jest najistotniejszym czynnikiem eliminującym chloroform z wody, przekraczając intensywnością o rząd wielkości inne procesy degradacji w środowisku wodnym, takie jak fotoliza ($t_{1/2} = 0{,}12$ roku), hydroliza, biodegradacja. Ewaporacja może być źródłem przenoszenia chloroformu drogą powietrzną i szerszego skażenia wód powierzchniowych (w małych stężeniach, rzędu 0–5 μg/L. Przypuszczalnie podobne stężenia można spotykać w płytkich wodach podziemnych rejonów silnie uprzemysłowionych (Moore, Ramamoorthy, 1984).

Sorpcja chloroformu w gruntach piaszczysto-żwirowych daje dodatkowe opóźnienie migracji. Krotność opóźnienia R jest rzędu 1,2 do 4,5 raza (por. rys. 3.19). Podobnego rzędu rezultaty można odczytać z wykresu na rys. 15.14.3 w rozdziale dot. pestycydów.

W warunkach redukcyjnych może następować biodegradacja chloroformu do chlorku metylenu – CH_2Cl_2 (Montgomery, 2000). W warunkach utleniających nie zaobserwowano biodegradacji (Rittman i in., 1980; Domenico, Schwartz, 1990; USEPA, 1999) ocenia na podstawie 11 badań polowych i laboratoryjnych w warunkach anaerobowych stałą kinetyki biodegradacji k w przedziale 0,004 do 0,25 d^{-1} z medianą $k = 0{,}0315\ d^{-1}$, co odpowiada czasowi połowicznej biodegradacji $t_{1/2}$ w przedziale od 2,8 do 173 dni z medianą $t_{1/2} = 22$ dni. Oznaczałoby to bardzo szybką degradację.

C Toksyczność

Chloroform jest uważany za składnik rakotwórczy w stosunku do zwierząt i prawdopodobnie, człowieka. W większych stężeniach wywołuje uszkodzenia wątroby i nerek (Ram i in., 1990). Stężenia toksyczne dla ryb (LC-50/24h) wynosi 28 mg/L (Dojlido, 1995). Badania związane z tworzeniem się THM w procesie uzdatniania wody (chlorowanie) wskazują na możliwość rakotwórczego oddziaływania chloroformu (Calabrese i in., 1989; WHO, 2011). Z tego powodu stężenie trihalometanów (THM), w tym chloroformu, jest ograniczone przez przepisy dotyczące dopuszczalnych zawartości w wodach przeznaczonych do spożycia:

- POLSKA: 100 μg/L (w ramach sumy THM),
- EU: 100 μg/L (w ramach sumy THM),
- WHO: 300 μg/L (chloroform),
- USA: 80 μg/L (w ramach sumy THM).

Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że część z ludzi pijących wodę zawierającą THMy w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może mieć problemy z wątrobą, nerkami lub centralnym systemem nerwowym i być narażona na zwiększone ryzyko zachorowań na raka.

Chloroform (trichlorometan) znajduje się na liście substancji priorytetowych w polityce wodnej Unii Europejskiej (RMŚ, 2011c). Substancje takie powinny być eliminowane ze ścieków wprowadzanych do ziemi lub ograniczane w innych ściekach. Dla tego typu substancji wprowadzono w Unii Europejskiej środowiskową normę jakości (EQS) dla wód powierzchniowych (RMŚ, 2011b). Zgodnie z załącznikiem 9 do tego rozporządzenia średnioroczne stężenie chloroformu w jednolitych częściach wód powierzchniowych nie może przekroczyć 2,5 μg/L.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) do oznaczania chloroformu to metoda chromatografii gazowej (GC) (D1) oraz metoda chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (D2).

Można także oznaczać chloroform metodami stosowanymi w USA (Standard methods, 2012).

Bardzo istotne jest właściwe, szczelne pobranie próbek do analizy na chloroform, ze względu na jego lotność. Należy także zwrócić uwagę, że chloroform może być używany do konserwacji próbek wody (np. do oznaczania związków azotowych). Przy dużej lotności niewłaściwie zabezpieczony odczynnik i nieszczelne zamknięcia próbki na oznaczenie chloroformu mogą być przyczyną wtórnej kontaminacji wody w czasie transportu i nieoczekiwanych anomalnych zawartości chloroformu. (Wershaw i in., 1987) zalecają dodatkowo przechowywanie próbek w laboratorium w eksykatorze z węglem aktywnym, wychwytującym pary chloroformu, obecne w atmosferze laboratoryjnej.

D.1 Chromatografia gazowa (GC) (PN-EN ISO 10301, 2002)

Metoda opisana w normie (PN-EN ISO 10301, 2002) pozwala na oznaczanie m.in. chloroformu w wodzie do picia, wodzie podziemnej, wodzie w basenach do pływania, w większości rzek i jezior oraz w wielu ściekach bytowo-gospodarczych i przemysłowych, z zastosowaniem ekstrakcji ciecz/ciecz lub metodą statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej.

Granica oznaczalności chloroformu tą metodą wynosi 0,05–0,3 μg/L (metoda ekstrakcji ciecz/ciecz) lub 0,3 μg/L (metoda statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej).

Technika „head space” stosowana jest do wykrywania związków silnie lotnych (temperatura wrzenia $< 200\,^{\circ}$C) i słabo rozpuszczalnych w wodzie (niski współczynnik podziału). Metodą tą można analizować m.in. wskaźniki opisywane w rozdz. 15.17 oraz 15.16. Analizie poddaje się równowagową fazę gazową, która wytwarza się w zamkniętym naczyniu ponad umieszczoną tam próbką wody. Fazę tę kieruje się bezpośrednio do chromatografu gazowego. Wg (Soniassy, 1992) technika „head space” ma szereg zalet:

- przygotowanie próbki jest ograniczone lub wyeliminowane,
- próbki wody umieszczone w specjalnym dozowniku „headspace” można ogrzewać, co zwiększa stężenie w fazie gazowej i zwiększa wykrywalność,
- dokładna regulacja temperatury próbki w dozowniku pozwala na uzyskiwanie powtarzalnych wyników.

Metoda chromatografii gazowej jest powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód. Przykładowe laboratoria akredytowane deklarują następujące zakresy oznaczeń chloroformu tą metodą:

- 0,4–100 μg/L GC-ECD (AB 145)
- 0,2–24,6 μg/L HS-GC (AB 176),
- 1,0–1000 μg/L HS-GC-MS (AB 283),
- 1–12 000 μg/L HS-GC-MS (AB 918).

D.2 Chromatografia gazowa (GC) z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej (GC-MS P&T) (PN-EN ISO 15680, 2008)

W normie (PN-EN ISO 15680, 2008) opisano ogólną metodę oznaczania lotnych związków organicznych (VOC) w wodzie do spożycia, wodzie podziemnej, wodzie powierzchniowej, wodzie morskiej i ściekach (rozcieńczonych) z zastosowaniem chromatografii gazowej z oddzielaniem techniką wypłukiwania i wyłapywania (purge-and-trap).

Granica wykrywalności zależy w znacznym stopniu od zastosowanego detektora oraz warunków analizy. Osiągalna granica dla chloroformu jest na ogół na poziomie 10 ng/L. Zakres roboczy zazwyczaj rozciąga się do 100 μg/L.

Lotne związki organiczne o temperaturze wrzenia poniżej 200 °C, w tym chloroform, wydziela się („purge”) z próbki przez przepuszczanie baniek obojętnego gazu (zazwyczaj hel). Substancje odpędzane w ten sposób do fazy gazowej wyłapuje się („trap”), przepuszczając gaz przez kolumnę z sorbentem. Kolumnę z sorbentem desorbuje się termicznie, przemywa zwrotnie obojętnym gazem i kieruje na kolumnę chromatograficzną. Chromatograf gazowy z programowaną temperaturą umożliwia rozdzielenie analizowanych składników, które następnie wykrywa się detektorem specyficznym dla stosowanej metody.

D.3 Chromatografia gazowa z zastosowaniem bezpośredniego dozowania próbki (PN-C-04549-1, 1999)

W normie (PN-C-04549-1, 1999) opisana jest metoda przeznaczona do bezpośredniego oznaczania lotnych związków chlorowcoorganicznych w wodzie do picia i w wodach powierzchniowych po bezpośrednim dozowaniu próbki (DAI) do kapilarnej kolumny chromatograficznej z detektorem wychwytu elektronów (ECD).

D.4 Metoda chromatografii gazowej po ekstrakcji n-pentanem (PN-C-04549-2, 1999)

W normie (PN-C-04549-2, 1999) opisano metodę oznaczania lekkich chlorowanych węglowodorów w wodzie i ściekach z zastosowaniem ekstrakcji za pomocą n-pentanu i analizy ekstraktu metodą kapilarnej chromatografii gazowej z selektywnym detektorem wychwytu elektronów. Podano również sposób oceny błędu oznaczania oraz sposób postępowania w przypadku analizowanych próbek o bardzo dużej zawartości innych związków organicznych np. alkoholi, ketonów, estrów itd.

Metodę stosuje się do oznaczania najczęściej występujących w wodach trihalometanów THM, w tym chloroformu, przy jego stężeniach ponad 4 μg/L. Metoda wg PN-C-04549-2:1999, polega na wyekstrahowaniu chloroformu i pozostałych THM-ów z badanej próbki n-pentanem i określeniu zawartości tych związków metodą chromatografii gazowej w układzie gaz-ciecz lub gaz-ciało stałe. Stosuje się chromatograf gazowy z detektorem wychwytu elektronów (ECD).

Tożsamość pików chloroformu i pozostałych THM-ów powinna być potwierdzona przez wykonanie powtórnych oznaczeń przy zastosowaniu kolumny chromatograficznej o innej polarności, niż użyta do identyfikacji w oznaczeniu podstawowym.

Precyzja oznaczeń podawana przez (PN-C-04549-2, 1999) jest rzędu ±15%.

Opis tej metody oznaczania lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów, a w tym chloroformu, tetrachloroetenu (rozdz. 15.16) i trichloroetenu (rozdz. 15.17) opisał (Fresenius i in. (red.), 1988).

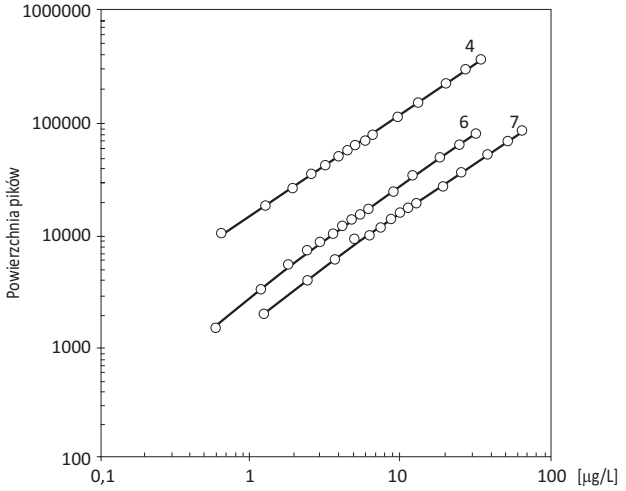
W metodzie stosuje się chromatograf gazowy z detektorem wychwytu elektronów (ECD). Dla samej analizy ważne są warunki, które trzeba zachować, aby uzyskać pewność, że w obszarze niskich stężeń, z jakimi zazwyczaj mamy do czynienia, oznaczane substancje są rzeczywiście obecne. Stąd poniższy opis pomija technikę samego pomiaru, skupiając się na elementach zapewniających właściwą jakość badań.

Przygotowanie próbek wody wymaga pobierania ich do 100 mL butelek szklanych z ciemnego szkła ze szczelnym korkiem, umożliwiającym zamknięcie bez pozostawienia wewnątrz powietrza. Ilość wody ocenia się na podstawie wagi butelki przed i po poborze.

Ekstrakcję oznaczanych substancji organicznych prowadzi się n-pentanem specjalnym do chromatografii gazowej, dodanym bezpośrednio do butelki z próbką wody po odpipetowaniu równoważnej ilości badanej wody (2 do 5 mL). Po ekstrakcji pentan oddziela się do probówki pomiarowej. Przy stężeniach przekraczających zakres oznaczeń odpowiednio zmienia się proporcje pentanu do próbki wody.

Próbkę ślepą przygotowuje się w podobny sposób ze 100 mL superczystej wody destylowanej (np. Millipore). Do obu próbek dodawany jest wzorzec wewnętrzny (1-bromo-3-chloropropan). Kalibracji dokonuje się przygotowując mieszany wzorzec sporządzony z odważonych i zmieszanych wzorców oznaczanych substancji o najwyższej czystości. Wzorzec mieszany wraz ze wzorcem wewnętrznym (1-bromo-3-chloropropan) jest dodany do 100 mL superczystej wody i obrobiony w podobnej butelce, jak próbka wody.

Zalecane jest stosowanie kalibracji dla kilku różnych stężeń oznaczanych substancji (rys. 15.13.1). Jak widać, zależności nie są ściśle liniowe, mimo, że zostały uzyskane przy użyciu tego samego detektora w ciągu kilku dni. Oznacza to, że potrzebne są częste pomiary kontrolne w czasie analizy VOC.

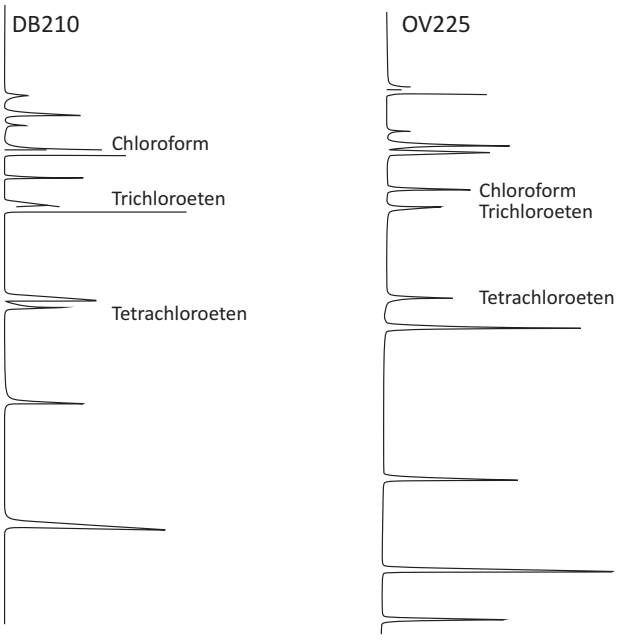


Rysunek 15.13.1. Krzywe kalibracyjne oznaczenia wybranych VOC metodą chromatografii gazowej (GC) wg (Fresenius i in. (red.), 1988).

Objaśnienia: 4 – tetrachloroeten, 6 – trichloroeten, 7 – chloroform.

Właściwa identyfikacja uzyskanych pików dla oznaczanych substancji musi być potwierdzona przez analizę próbek wody na dwu kolumnach kapilarnych o różnej polar-

ności (należy użyć możliwie największego zróżnicowania polarności). Właściwe określenie piku następuje przez porównanie retencji względnej (w stosunku do wzorca wewnętrznego). Powtarzalność powinna wynosić ok. 0,02–0,03 min. Przykład chromatogramów dla 2 kolumn pokazano na rysunku 15.13.2.



Rysunek 15.13.2. Chromatogramy wybranych VOC na dwu kolumnach o różnej polarności wg (Fresenius i in. (red.), 1988).

Identyfikacja dla rutynowych analiz, oparta na powyższym kryterium, jest uznawana za wystarczającą (chociaż jest tylko wysoce prawdopodobna).

Interferencje mogą występować, jeśli próbka była przechowywana w miejscach, gdzie w powietrzu występowały pary oznaczanych substancji (chloroformu i rozpuszczalników organicznych). Przyczyną interferencji może być także analizowanie próbki o niskim stężeniu badanego składnika, bezpośrednio po próbkach o wysokim stężeniu.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Podstawowymi metodami oznaczania chloroformu, podobnie jak innych chlorowcowych pochodnych węglowodorów alifatycznych, są metody chromatografii gazowej (GC i GC/MS).

Wybór metody opróbowania, sposobu wydzielania VOC z próbki, metody detekcji itp. wymaga dokładnego przemyślenia i zastosowania odpowiednich procedur kontroli jakości.

E.2 Metody opisane w pkt. D1–D4 można stosować jako równoprawne.

F Literatura

Adamczewska M., Zerbe J., Siepak J., 1995: *Występowanie trihalometanów w wodzie do picia miasta Poznania*. [W:] Mat. Symp. Jachranka 8-12 maja 1995: „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania". s.103-104. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa.

Albers C.N., Hansen P.E., Jacobsen O.S., 2010: *Trichloromethyl compounds – Natural background concentrations and fates within and below coniferous forests*. Science of the Total Environment 408 pp.6223–6234

Albers C.N., Jacobsen O.S., Flores M.M, Pereira J. S. F. Laier T., 2011: *Spatial variation in natural formation of chloroform in the soils of four coniferous forests*. Biogeochemistry 103:317–334.

Calabrese J.E. i in., 1989: *Health effects of drinking water treatment technologies*. Lewis Publ.Chelsea 146 p.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Domenico P.A., Schwartz F., 1991: *Physical and chemical hydrogeology*. 824 pp. John Wiley and Sons Inc., New York.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Gray N. F., 2008: *Drinking water quality. Problems and solutions*. 2nd ed. Cambridge University Press, 520 p.

Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen H., 2002: *Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review*. Environ. Sci. Technol. 32, 297-336.

Montgomery J.H., 2000: *Groundwater chemicals. Desk Reference*. Third edition CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345p

Moore J.W., Ramamoorthy S., 1984: *Organic chemicals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment*. Springer Verlag, New York, Heidelberg, Tokyo, 289 p.

Page W.G., 1981: *Comparison of groundwater and surface water for patterns and levels of contamination by toxic substances*. Environm. Sci and Technol. vol. 15 p. 1475-1481.

Ram N.M., Christman R.F., Cantor K.P., 1990: *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*. Lewis Publ. Chelsea 558 p.

Rittman B.E., McCarthy P.L., Roberts P.V., 1980: *Trace-organic biodegradation in aquifer recharge*. Ground Water vol. 18 p. 236-243.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Soniassy R.D., 1992: *Analiza środowiska. Techniki instrumentalne*. Warszawa PIOŚ. Bibl. Monit. Środowiska. 92 s.

USEPA, 1999: *Anaerobic biodegradation rates of organic chemicals in groundwater, a summary of field and laboratory studies*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Washington, DC 20460, 182p.

van Lelyveld H., Zoeteman B.C.J. [Eds], 1981: *Water Supply and Health*. Proc. of Intern. Symp., Noordwijkernhout 27-29 August 1980, Studies in Environm. Science. v. 12, 397 p. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York.

Wershaw R.L., Fishman M.J., Grabbe R.R., Lowe L.E., 1987: *Methods for the determination of organic substances in water and fluvial sediments*. Techn. of Water-Resources Invest. of the US Geol. Surv. Book 5 Chpt. A3, 80 p. Washington.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-C-04549-1:1999: *Woda i ścieki – Badania zawartości chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Oznaczanie dichlorometanu, trichlorometanu, tetrachlorometanu, bromodichlorometanu, dibromochlorometanu, tribromometanu, trichloroetylenu, tetrachloroetylenu, 1,1,1-trichloroetanu oraz 1,1,2,2-tetrachloroetanu w wodzie metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem bezpośredniego dozowania próbki*. PKN, Warszawa.

PN-C-04549-2:1999: *Woda i ścieki – Badania zawartości chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Oznaczanie 1,1-dichloroetylenu, trichloroetylenu, tetrachloroetylenu i tetrachlorometanu metodą chromatografii gazowej po ekstrakcji n-pentanem*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10301:2002: *Jakość wody – Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15680:2008: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej*. PKN, Warszawa.

15.14 Pestycydy

Parametr	Pestycydy	
Jednostki	$\mu g/L$	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny (najczęściej oznaczane: węglowodory chlorowane, pochodne kwasu fenoksyoctowego, pochodne triazyny)	
Pochodzenie	A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	$0\,\mu g/L$	
Anomalie	0,2–10–n·100 $\mu g/L$	
Wartość progowa (TV), PL	$0{,}1\,\mu g/L$	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	parametr ogólny[5]	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, P, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	$0{,}1\,\mu g/L$
	II	$0{,}1\,\mu g/L$
	III	$0{,}1\,\mu g/L$
	IV	$5\,\mu g/L$
	V	$>5\,\mu g/L$
MPL	EU	$0{,}1\,\mu g/L$
	PL	$0{,}1\,\mu g/L$
	WHO	indywidualne MPL
	USA	indywidualne MPL
Pobór próbek	pojemniki	S ciemne z zamknięciem, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm, szklany
	transport	w ciemności, +1–5°C, 24 h
Metody analityczne	COL	+
	GC	++
	GC-MS	++
	HPLC	+
	inne	++
PQL	parametr ogólny	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M do BD
	rozpad/biodegradacja	A1–C

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Pestycydy należą do groźnych mikrozanieczyszczeń organicznych wód powierzchniowych i podziemnych. Nazwa pochodzi od słów łacińskich „pestis" (zaraza, szkodnik) oraz „cedeo" (niszczyć). Generalnie rozumiemy pod tym pojęciem stosowane w rolnictwie chemiczne środki ochrony roślin (SOR), chociaż zakres stosowania szeregu środków, np. owadobójczych, jest znacznie szerszy, mówimy też o środkach biobójczych. Charakterystyka szerzej stosowanych pestycydów obejmuje inwentarz blisko tysiąca substancji, głównie wytwarzanych syntetycznie, których opis i charakterystyka oddziaływania na środowisko ciągle rośnie (Moore, Ramamoorthy, 1984; Milde, Friesel, 1987; Moll, 1987; Kidd, James, 1991; Różański, 1992; Montgomery, 2000; Biziuk, 2001). Pestycydy okazały się na tyle trwałe, że mogły się utrzymywać w śro-

dowisku dłużej niż oczekiwano. Produkty biodegradacji okazały się często bardziej toksyczne niż substancja pierwotna. Szereg pestycydów ulegało bioakumulacji. Należy brać pod uwagę także domieszki, występujące w preparatach – czasem bardziej toksyczne, niż sam preparat – np. występowanie jednej z dioksyn (tetrachlorodibenzodioksyna) w preparatach pochodnych kwasu fenoksyoctowego, np. 2.4 D (Domańska, 1991).

Również w Polsce doniesienia z lat 80. i 90. XX w. nie budziły wątpliwości, że szereg pestycydów znajduje się środowisku wodnym, w tym również w wodach podziemnych. Skażenia wód podziemnych pestycydami lub produktami ich przemian wciąż się pojawiały, mimo ciągłego doskonalenia produkcji i metod stosowania pestycydów w kierunku ich szybkiego rozpadu i eliminacji ze środowiska (Kleczkowski (red.), 1984; Hermanowicz, 1984; Dojlido, 1995; Różański, 1992; Biziuk, 2001; Beyer, Biziuk, 2008).

Oznaczenia zebrane przez EPA (Cohen i in., 1987) pozwoliły na stwierdzenie kilkunastu pestycydów w wodach podziemnych USA w stężeniach mikrogramowych (tab. 15.14.1).

Tabela 15.14.1. Zawartość pestycydów w wodach podziemnych USA wg (Cohen i in., 1987).

Lp	Nazwa pestycydu	Typowe wartości stężeń w punktach z obecnością pestycydów [μg/L]	Rodzaj pestycydu
1	Alachlor	0,1–10,0	H**
2	Aldicarb	1,0–50,0	I, N
3	Atrazyna	0,3–3,0	H
4	Bromacil	300	H
5	Cyjanoazyna	0,1–1,0	H
6	DBCP (dibromochloropropan)	0,02–20,0	N
7	DCPA	50,0–700,0	H
8	1,2 dichloropropan*	1,0–50,0	N
9	Dinoseb	1,0–5,0	H
10	Dyfonat	0,1	I
11	EDB	0,05–20,0	N
12	Karbofuran	1,0–50,0	I, N
13	Metolachlor	0,1–0,4	H
14	Metrybuzyna	1,0–4,3	H
15	Oxamyl	5,0–65,0	I, N
16	Symazyna	0,2–3,0	H
17	1,2,3 Trichloropropan	0,1–5,0	N

* oznaczono związki nie będące substancją aktywną, tylko domieszką w procesie syntezy,
** H – herbicyd; I – insektycyd; N – nematocyd.

W USA potwierdzono np. obecność co najmniej 46 pestycydów w wodach podziemnych 26 stanów (Munch i in., 1990; Bell, Eiden, 1991). Maksymalne podawane stężenia w wodach powierzchniowych i podziemnych były mierzone w μg/L.

(Milde, Friesel, 1987) uzupełniają podany obraz o pestycydy stwierdzane w Niemczech (głównie atrazyna, przeciętnie w ułamkach μg/L do 17,5 μg/L; 1.3 dichloropropen od 1 do 8620 μg/L); na Węgrzech (dimetoat fosforoorganiczny, od 0,2 do 1,2 μg/L) i Kanadzie (picloram 0,1–11 μg/L).

Podane zawartości należy zatem uznawać za orientacyjne. Oprócz wyżej wymienionych, jako reprezentatywne można uznać opracowanie (Page, 1981), oparte na systematycznym opróbowaniu studni ujęciowych w obszarach o różnym zagospodarowaniu w latach 1977–1978. W ramach ogólniejszego programu opróbowane zostały również wybrane pestycydy. Stwierdzono obecność 10 pestycydów (tab. 15.14.2),

przy czym w większości punktów pestycydów nie wykryto. Podane w tabeli wartości, które można ocenić jako anomalne, mieściły się w granicach ułamków μg/L. Należy mieć na uwadze, że oznaczenia śladowych stężeń pestycydów mogą być obarczone błędem (por. pkt. D).

Tabela 15.14.2. Zawartość 10 pestycydów w wodach podziemnych New Yersey (1977–1979) wg (Page, 1981).

Nazwa pestycydu	Liczba punktów opróbowania/liczba stwiedzonych pestycydów	Tło (percentyl 90) [μg/L]	Maksimum [μg/L]
Aldryna	1076/280	0,1	1,2
Chlordan	1076/433	0,1	0,4
DDT	1074/85	0,0	0,9
DDE	1076/209	0,1	1,0
DDD	1076/103	0,0	0,4
Dildryna	1076/179	0,1	0,9
Endryna	1076/114	0,1	0,2
Heptachlor	1075/228	0,1	1,0
Heptachlor-epoksyd	1076/280	0,1	0,6
Lindan (gammaHCH)	1076/222	0,1	0,9

W Polsce w tym okresie było stosunkowo mało wiarygodnych informacji o występowaniu pestycydów w wodach podziemnych. Rekonesansowe badania Instytutu Ochrony Roślin (Dąbrowski i in., 1991) stwierdziły 27 składników w wodach powierzchniowych w stężeniach do 10 μg/L. W płytkich wodach gruntowych (głębokość do wody mniej niż 4 m) najczęściej stwierdzano obecność atrazyny w ilościach 0,2–2 μg/L. Wg (Kleczkowski (red.), 1984) stwierdzone w Polsce występowanie pestycydów w wodach podziemnych były najczęściej efektem bezpośredniego przenikania przez nieszczelne obudowy studzienne, a nie migracją przez strefę aeracji. Według (Górski i in., 1985) zanieczyszczenia wód podziemnych pestycydami stanowiły około 8,3% przypadków stwierdzonych zanieczyszczeń tych wód.

Pestycydy stwierdzono także w opadach atmosferycznych (wywiewanie z pól, zabiegi agrolotnicze, itp.) i wodach powierzchniowych, skąd mogą przenikać do wód podziemnych. Stężenia w opadach atmosferycznych dochodziły do rzędu ułamków μg/L. Np. dla Niemiec (Alb) stężenia w opadach w 1985 roku wynosiły od śladów do 0,5 μg/L (atrazyna); 0,22 μg/L (symazyna); 0,12 μg/L (lindan) (Hurle i in., 1987).

Stężenia w wodach powierzchniowych głównych oznaczonych pestycydów w Polsce były rzędu kilku do 20 μg/L (Taylor i in., 1992; Żelechowska, Makowski, 1993). Znaczne stężenia pestycydów chloroorganicznych stwierdzano w osadach dennych, co wynika ze stałych podziału determinujących wysoką sorpcję tych pestycydów.

Na początku lat 70. XX w. w okresie dużej intensywności stosowania DDT, lindanu i metoksychloru (DMDT) ich zawartość badana w 305 wiejskich studniach lubelszczyzny wynosiła średnio: DDT – 0,264 ng/L, lindanu – 0,083 ng/L, metoksychloru – 0,202 ng/L (Umińska i in, 1973) za (Smoczyński, Amarowicz, 1988).

W latach 90. XX w. powstało szereg programów monitoringowych i działań ograniczających emisję pestycydów do wód podziemnych. W Unii Europejskiej podjęto w tym czasie szerokie działania dotyczące ograniczenia zawartości pestycydów w środowisku KE (2007). Szczególną uwagę zwraca się na ochronę wód podziemnych. Dyrektywa UE dotycząca ochrony wód podziemnych (DWP, 2006) wyraża wolę polityczną, że w wodach podziemnych nie powinno być śladów pestycydów. W tym celu

ustanowiono dla wód podziemnych normę jakości (EQS) dla wszystkich pestycydów praktycznie na poziomie bliskim ich oznaczalności, tj. 0,1 μg/L. Równolegle wprowadzono ograniczenie emisji i zakaz wprowadzania na rynek pestycydów, które mogą dotrzeć do wód podziemnych (RUE, 2009; RMR, 2010). Praktycznie oznacza to, że pestycydy muszą ulec rozkładowi w profilu glebowym o miąższości 90 cm. Działania te obejmują również Polskę (RMR, 2006).

W wielu krajach podjęto specjalne programy badawcze, mające na celu dokładne rozpoznanie oddziaływania pestycydów na wody podziemne. Szerokie i długotrwałe badania monitoringowe prowadzone przez Danię (Kjær i in., 2011) pokazują, że istnieje szereg pestycydów, które przenikają do wód podziemnych w stężeniach wyższych niż 0,1 μg/L. Dotyczy to również pestycydu o największej aktualnie produkcji, tj. glifosatu (Kjær i in., 2005). Wieloletnie badania prowadzone w USA również udokumentowały które pestycydy są groźne dla środowiska wód podziemnych (Norman i in., 2012).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Przenikanie większych ilości pestycydów do wód podziemnych może mieć miejsce najczęściej w dwóch przypadkach:

- punktowego lokalnego zanieczyszczenia, wywołanego przenikaniem pestycydów w wyniku niewłaściwego przechowywania, transportu i likwidacji pozostałości (opakowania, przeterminowane środki itp.);
- wielkoprzestrzennego przenikania do wód podziemnych w obszarach intensywnego stosowania pestycydów (w sadownictwie, gospodarce rolnej, leśnej).

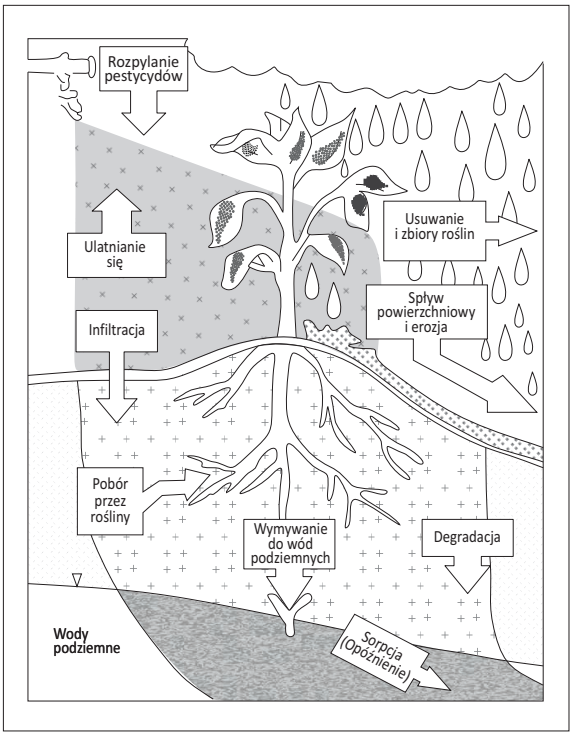
Mechanizm przenikania pestycydów do wód podziemnych można sprowadzić do kilku typowych przypadków (Graham, 1991):

- wyługowanie z gleby przez infiltrujące opady w obszarach normalnego i intensywnego stosowania pestycydów (rys. 15.14.1);
- akumulacja małych wylewisk podczas rozcieńczania i przygotowywania pestycydów do stosowania oraz przy myciu sprzętu na przepuszczalnym podłożu;
- wypadki połączone z wylaniem skoncentrowanych lub rozcieńczonych pestycydów;
- zwrotne zassanie wody do studni przewodami pompowymi podczas mycia sprzętu;
- przenikanie bezpośrednie spływu powierzchniowego z obrabianych pestycydami pól do istniejących lub nieczynnych studni;
- przenikanie bezpośrednie spływu j.w. przez naturalne i sztuczne kanały do wód podziemnych, np. leje krasowe lub studnie chłonne;
- używanie zanieczyszczonych wód powierzchniowych i ścieków do sztucznego zasilania wód podziemnych.

W latach 60. i 70. XX w. sądzono, że dawki pestycydów stosowane w obszarach rolniczych nie stanowią niebezpieczeństwa dla wód podziemnych. Badania późniejsze wskazują, że w wodach ujęć wód podziemnych w takich obszarach stwierdza się niestety obecność pestycydów. Niezbyt optymistyczne jest stwierdzenie w publikacji Komisji UE (KE, 2007), że „[...] pomimo istniejących restrykcji regulacyjnych oraz pomimo tego, iż proces wydawania zezwoleń jest drogi i powoduje wzrost cen, rzeczywiste zużycie i stosowanie pestycydów w UE nie uległo zmniejszeniu w przeciągu ostatnich dziesięciu lat. Zmniejszeniu nie uległ również odsetek próbek żywności i paszy, w których pestycydy przekraczają maksymalne limity ustawowe (pozostaje on w granicach 5%). Ponadto niektóre pestycydy spotyka się powszechnie w środowisku wodnym w stężeniach znacznie przekraczających limit ustawowy i nie widać oznak ich ograniczenia".

Stopień zagrożenia wód podziemnych pestycydami wynika z następujących faktów:

- stosowanych dawek (dla Polski – rosnące zużycie SOR – por. tab. 15.14.2);



Rysunek 15.14.1. Migracja pestycydów w środowisku wg (Es, van Trautman, 1990).

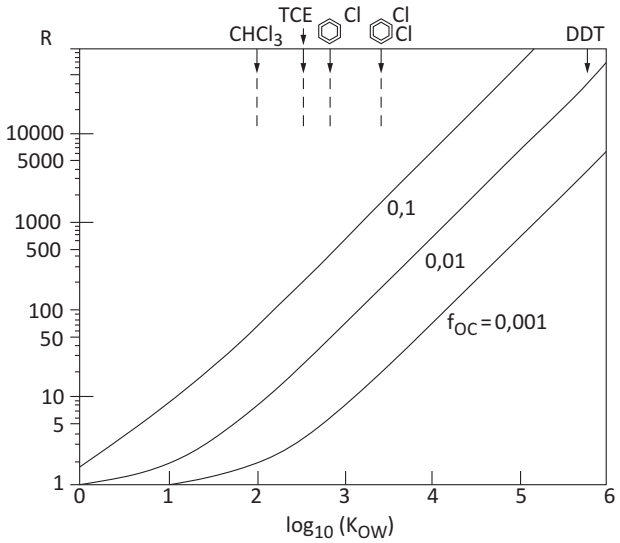
- rozpuszczalności określonego pestycydu w wodzie (por. rys. 15.14.4);
- szybkości zaniku (degradacji i biodegradacji) pestycydu, przy czym biodegradacja po wymyciu pestycydu do wód podziemnych może być wielokrotnie wolniejsza niż na powierzchni lub w glebie;
- właściwości sorpcyjnych opóźniających migrację w strefie aeracji i saturacji (por. $\log(K_{OW})$ w tab. 15.14.4 oraz rys. 15.14.2).

Tabela 15.14.3. Sprzedaż środków ochrony roślin (SOR) w Polsce w latach 2000–2010 w tonach (wg (GUS, 2011)).

lp.	Środki ochrony roślin	2000	2005	2009	2010
Suma	W masie towarowej	22164	41135	49761	51613
1.	Owadobójcze	2533	1917	3390	2945
2.	Grzybobójcze i zaprawy nasienne	4686	9915	13531	12867
3.	Chwastobójcze	13233	24455	28035	30228
4.	Regulatory wzrostu	13233	2483	3058	3014
5.	Gryzoniobójcze	53	249	146	147
6.	Pozostałe	1659	2116	1601	2412
Suma	W substancji aktywnej	8848	16039	18495	19449

Według danych amerykańskich (Munch i in., 1990; Nash, Leslie (red.), 1991) napotykane w wodach podziemnych pestycydy charakteryzowały się takimi cechami, jak:

- rozpuszczalność w wodzie ponad 30 mg/L;
- czas połowicznego rozpadu hydrolitycznego ($t_{1/2}$) ponad 25 tygodni (ok. 0,5 roku);
- czas połowicznej biodegradacji w warunkach aerobowych (w glebie i strefie aeracji) $t_{1/2} > 2$–3 tygodni.



Rysunek 15.14.2. Przybliżona ocena wielokrotności opóźnienia (R) migracji zanieczyszczeń organicznych w zależności od stałej podziału oktanol/woda (K_{OW}) oraz zawartości węgla organicznego w gruncie (f_{oc}). Wg (Roberts, Valocchi, 1981) zmodyfikowane.

Objaśnienia: 1 – wielkości R, K_{oW}, f_{oc}, są bezwymiarowe; 2 – przykład: migracja chloroformu $CHCl_3$ o $K_{OW} = 93$ ($\log K_{OW} = 1{,}97$) w gruncie o zawartości $C_{org} = 1\%$ wag ($f_{oc} = 0{,}01$) będzie opóźniony około $R = 7$ razy ($\log R = 0{,}85$).

Rzeczywiste dane monitoringowe z lat 1992–2001 (Gilliom i in., 2006; Norman i in., 2012) doprowadziły do określenia substancji priorytetowych na terenie USA. Dla środowiska wodnego 247 pestycydów znalazło się w grupie o wysokim priorytecie (Norman i in., 2012). Pośród nich 60% stanowią pestycydy, które mogą osiągać stężenia mogące mieć wpływ na zdrowie człowieka organizmy wodne. Szczegółowa charakterystyka tych substancji wykracza poza zakres niniejszego opracowania i wymaga odesłania do materiałów źródłowych. Pewną orientację dotyczącą zagrożenia dla człowieka i środowiska wodnego podano dla kilkudziesięciu pestycydów, które mają dopuszczalne zawartości w wodach przeznaczonych do spożycia i/lub normy jakości dla środowiska wód powierzchniowych (tab. 15.14.4).

Znając parametry migracyjne pestycydów (np. (Montgomery, 2000; Małecki i in., 2006; Norman i in., 2012; PPDB, 2011; PAN Pesticides Database, 2013) oraz warunki hydrodynamiczne, można ocenić ilość i stężenie pestycydów ługowanych z gleby do wód podziemnych. Można w tym celu użyć bardziej złożonych modeli numerycznych lub w pierwszej fazie, prostych obliczeń przybliżonych (por. rozdz. 3.2.2).

Jeżeli pominiemy dyspersję i rozcieńczenie substancji w wodach podziemnych, możemy dokonać prostych obliczeń orientacyjnych. Pokażemy to na przykładzie atrazyny, w przeszłości szeroko stosowanego herbicydu groźnego dla wód podziemnych (aktualnie zakazany do stosowania w UE).

Zakładając rozpad (biodegradację) substancji organicznej zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu, wzór na stężenie tej substancji c po dowolnym czasie t można zapisać:

$$C = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \tag{15.14.1}$$

gdzie

C_0 – stężenie degradowanej substancji po czasie $t = 0$,
k – stała kinetyki dla reakcji pierwszego rzędu [d^{-1}],
t – czas [d].

Tabela 15.14.4. Własności wybranych pestycydów, ich dopuszczalne stężenia w wodach przeznaczonych do spożycia oraz środowiskowe normy jakości dla wód powierzchniowych Polski.

Lp.	Nazwa	Rodzaj[a]		Dopuszczalne stężenie [μg/L]					Środowiskowe normy jakości[f] [μg/L]		Wybrane własności				Nazwa angielska
				USA HAL[b]	USA MCLG[c]	USA MCL[d]	UE i Polska MPL[e]	WHO MPL	średnioroczne	maksymalne	$S^{g)}$ [mg/L]	$\log K_{OW}$[h] [—]	$R^{i)}$ [—]	$t_{1/2}$[j] [mies.]	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
1.	Alachlor	H	Cl	0,4	zero	2		20	0,3	0,7	242	3,09	7	1,5–25	Alachlor
2.	Aldryna	I	Cl					0,03	0,01*)		0,05	5,17–5,25	2200	12	Aldrin
3.	Atrazyna	H	T	3	3	3		100	0,6	2	28	2,34	2,4	1,5–2,5	Atrazine
4.	Bromowany difenyloeter								0,0005						Brominated diphenylether
5.	Chlordan	I	Cl	0,03	zero	2		0,2			0,1	5,93	5800	12	Chlordane
6.	Chlorfenwinfos	I	P						0,1	0,3	145	3,8	40	1,3	Chlorfenvinphos
7.	Chlorobenzen	A	Cl		100	100					498	2,84	6		Chlorobenzene
8.	Dalapon	H	Cl	200	200	200					502000	0,78	1	1–4	Dalapon
9.	2,4D	H	Ph	70	70	70		30			620	2,5	2,5	<1/4	2,4D
10.	DBCP (dwubromochloro propan)	Ne	Cl	0,03	zero	0,2		1			1270	2,51	2,5	73	DBCP (1,2-dibromo-3-chloropropane)
11.	DDT+metability	I	Cl					1	0,025		0,0012–0,016	5,76	3200	ok. 48	DDT
12.	DDE (metabol. DDT)	I	Cl								0,04	5,83	4500		DDE
13.	DDD (metabol. DDT)	I	Cl								0,16	5,99	6400		DDD
14.	Dwuchloropropan	Ne	Cl	0,6	zero	5		40			2700	2,28	2	2,4	1,2-Dichloropropane
15.	Dieldryna	I	Cl	0,002				0,03	0,01*)		0,022–0,200	3,69–5,68	30	36	Dieldrin
16.	Dinoseb	H/S	N	7	7	7					52	3,56	20	0,5–1,5	Dinoseb
17.	Dikwat	H	N		20	20					700000	4,6	1	<0,1	Diquat
18.	Diuron	H	M	10					0,2	1,8	41	2,87	6	4–8	Diuron
19.	Endotal	H	N		100	100					100000	1,91	1,6	0,25–0,75	Endothall
20.	Endryna	I	Cl	0,3	2	2		0,6	0,01*)		0,024–0,25	3,2–5,34	13	140	Endrin
21.	EDB (Dwubromoetylen)		N	0,004	zero	0,05									EDB (ethylenedibromide)
22.	Glifosat	H	N		700	700					12000			<2	Gluphosate
23.	Heptachlor	I	Cl	0,004	zero	0,4					0,056	4,4–5,4	260	9–10	Heptachlor
24.	Heptachlorepoksyd		Cl	0,004	zero	0,2					0,200	3,65–5,4	30		Heptachlor epoxide
25.	Hexachlorobenzen	F	Cl	0,02	zero	1			0,01	0,05	0,005–0,11	3,93–6,22	60	67	Hexachlorobenzene

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
26.	Heksachlorocykloheksan (Lindan)	I	Cl		0,2	0,2		2	0,02	0,04	7,2	3,69	30	36	Lindane
27.	Hexacyklochloropentadien	F	Cl		50	50					0,8–1,8	4–5,5	70		Hexachlorocyclopentadien
28.	Izodryna	I	Cl						0,01 *)		0,014	6,75	>1000		Isodrin
29.	Izoproturon	H	M					9	0,3	1	72	2,5	2,5		Isoproturon
30.	Karbofuran	I	K					7			320	1,23–1,42	1,2	1–2	Carbofuran
31.	Metoksychlor (DMDT)	I	Cl	400	40	40		20			0,003—0,1	3,4–5,08	20	1,5	Methoxychlor (DNfDT)
32.	Oksamyl	I	K	200	200	200					230000			0,25	Oxamyl
33.	Pentachlorofenol	I/F	Cl	200	zero	1		9	0,4	1	14–80	3,2–586	12	trwały **)	Pentachlorophenol (PCP)
34.	Pikloram	H	N	500	500	500					430			1–11	Picloram
35.	Symazyna	H	T	4	4	4		2	1	4	5	1,96	1,7	1,2–7,8	Simazine
36.	2,4,5-TP	H	Ph	50	50	50		9							2,4,5 TP (sUvex)
37.	Toksafen	I	Cl		zero	3					0,4–3	3,23–5,5	12	6	Toxaphene
38.	2,4,6 Trichlorofenol	F	Cl					200			1200	3,7–4,2	30		2,4,6 Trichlorophenol
39.	Trifluralina	H	N					20	0,03		4	5,07	500	4,4	Trifluralin
40.	Związki tributylocyny TBT	F	N						0,0002	0,0015	1–100				Tributyltin

a)) I – insektycydy; H – herbicydy; F – fungicydy; Ne – nematocydy; Cl – pestycydy chloroorganiczne; Ph – pochodne kwasu fenoksyoctowego; P – pestycydy fosforoorganiczne; T – pochodne triazyny; K – karbaminiany; M – mocznikowe; N – inne;

b)) HAL (*Health Advisory Level*) – stężenie możliwe do zaakceptowania przy korzystaniu z wody przez całe życie;

c)) MCLG (*Maximum Contaminant Level Goal*) – docelowa dopuszczalna zawartość przewidziana do wprowadzenia w przyszłości;

d)) MCL (*Maximum Contaminant Level*) – aktualnie obowiązujące dopuszczalne zawartości w wodach pitnych;

e)) Dyrektywa UE (DWD, 1998) oraz przepisy polskie (RMZ, 2010)**) przewidują jednolitą wartość dopuszczalną. Dla indywidualnych pestycydów MPL – 0,1 μg/L. Dla sumy pestycydów MPL – 0,5 μg/L.

f)) Środowiskowe normy jakości dla wód powierzchniowych Polski (RMŚ, 2011b) [μg/L]

g)) Rozpuszczalność w wodzie

h)) Stała podziału oktanol/woda K_{OW} wg (Montgomery, 2000; Kidd, James, 1991)

i)) Przybliżona wielokrotność opóźnienia R oceniana wg rys. 15.14.2 przy $f_{oc} = 0{,}001$ dla minimalnego $\log K_{OW}$;

j)) Przybliżony czas połowicznego zaniku w glebie i wodach podziemnych wg (Kidd, James, 1991; Montgomery, 2000; Norman i in., 2012)

*)) suma 2, 15, 20, 28

**)) Wg (RMZ, 2010) – termin „pestycydy" obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentycydy, slimicydy, a także produkty pochodne (m.in. regulatory wzrostu) oraz ich pochodne metabolity, a także produkty ich rozkładu i reakcji. Oznaczać należy jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać. Wartość stosuje się do każdego poszczególnego pestycydu. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru NDS wynosi 0,030 μg/L. Suma pestycydów oznacza sumę poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo w ramach monitoringu.

Przy tym czas połowicznego rozpadu równa się:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 0{,}693/k$$

Przyjmujemy początkowe stężenie pestycydu w wodach ługujących go z gruntu na maksymalnym poziomie, odpowiadającym jego rozpuszczalności w wodzie (C_{max}):

$$C_0 = C_{max}.$$

W rzeczywistości stężenie początkowe jest zazwyczaj niższe od rozpuszczalności pestycydu. Można je lepiej oszacować, dzieląc dawkę pestycydu (kg/ha/rok) przez objętość infiltrujących opadów atmosferycznych (m^3/ha/rok). W Polsce średnia wartość infiltracji to około 1000 m^3/ha/rok.

Ze wzoru (15.14.1) możemy obliczyć czas ($t = t_p$), po którym stężenie początkowe pestycydu ($C_0 = C_{max}$) spadnie poniżej stężenia dopuszczalnego w wodzie pitnej ($C = C_{MPL}$):

$$t_p = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln\left(\frac{C_{max}}{C_{MPL}}\right) \tag{15.14.2}$$

Na przykład, jeśli dla atrazyny przyjmiemy, wg danych tab. 15.14.4, najmniej korzystne parametry:

$C_{max} = 28$ mg/L $= 28\,000\,\mu$g/L,
$C_{MPL} = 0{,}1\,\mu$g/L (MPL dla Polski oraz UE),
$t_{1/2} = 2{,}5$ miesiąca,

to otrzymamy czas t_p utrzymywania się ponadnormatywnej zawartości atrazyny w wodzie podziemnej:

$$t_p = \frac{t_{1/2}}{0{,}693} \cdot \ln\left(\frac{28\,000}{0{,}1}\right),$$
$$t_p = 18{,}1 t_{1/2} = 45{,}2 \text{ miesiące} = 3{,}37 \text{ roku}.$$

Z tego wynika, że przy podanych założeniach, atrazyna w stężeniach większych od dopuszczalnych w wodach pitnych, będzie się mogła utrzymywać przez dość długi czas, ponad trzy lata.

Jeśli z warunków hydrogeologicznych (por rozdz. 3.2.2) potrafimy oszacować rzeczywistą szybkość migracji wód strefie aeracji (U_a) i saturacji (U) oraz wielokrotność opóźnienia, wynikającą z sorpcji (R), to możemy ocenić odległość wzdłuż drogi przepływu, na jaką pestycyd w czasie t_p jest zdolny przeniknąć:

$$L = \frac{U_a \cdot t_p}{R} \quad \text{(dla strefy aeracji)}$$

$$L = \frac{U \cdot t_p}{R} \quad \text{(dla strefy saturacji)}$$

Jeśli brak danych empirycznych, to do oceny R można użyć wykresu (rys. 15.14.3), pozwalającego ocenić opóźnienie na podstawie K_{OW} i f_{OC}. Dla przykładu atrazyna ma $\log K_{OW} = 2{,}34$ (tab. 15.14.4), co w gruncie o niskiej zawartości substancji organicznych ($f_{OC} = 0{,}1\% = 0{,}001$) daje, zgodnie z wykresem, $\log R = 0{,}38$, czyli $R \approx 2{,}4$.

Zatem odległość L, na jaką może przeniknąć pestycyd przy średniej szybkości przesiąkania w strefie aeracji $U_a = 1{,}5\,\mathrm{m/rok}$ (por. rozdz. 3.2.2) wyniesie:

$$L = U_a \cdot \frac{t_p}{R} = 1{,}5 \cdot \frac{3{,}77}{2{,}4} = 2{,}3\,\mathrm{m}.$$

W strefie saturacji przy założeniu średniej szybkości migracji lateralnej w warstwie wodonośnej $U = 300\,\mathrm{m/rok}$, dałoby to:

$$L = U \cdot \frac{t_p}{R} = 300 \cdot \frac{3{,}77}{2{,}4} = 470\,\mathrm{m}.$$

Za groźne uznawane są pestycydy zdolne przeniknąć w czasie t_p przez więcej, niż 0,9 m strefy aeracji. Atrazyna należy do takich substancji i jest najczęściej stwierdzanym pestycydem w wodach podziemnych. Najszerzej przebadano zachowanie atrazyny w obszarach upraw kukurydzy w Stanach Zjednoczonych (Burkardt, Kolpin, 1993; Kolpin i in., 2000; Lerch i in., 2011; Stoeckel i in., 2012). W Polsce stosowanie atrazyny obejmowało dużo mniejsze obszary, ze względu na dominację zbóż w uprawach. W 1985 roku atrazyna stanowiła 5% stosowanych w Polsce herbicydów (Różański, 1992). Stosowano ją także w sadach. Aktualnie atrazyna nie jest dopuszczana na rynek UE (od 2005 roku), ale możemy mieć do czynienia z pozostałościami w odpadach i mogilnikach.

Niezależnie od tego, czy stosuje się proste wzory, czy bardziej złożone obliczenia numeryczne, wynik zawsze zależy od parametrów migracji, które są wiarygodne, jeśli uzyskano je w podobnych warunkach do rozważanych. Często spotykane w literaturze wartości są skrajnie rozbieżne. Np. wg danych z wykresu fig. 15.14.3 otrzymujemy dla DDT opóźnienie, wynikające z sorbcji rzędu R = 3000 razy, co praktycznie uniemożliwia migrację w wodach podziemnych. Natomiast według danych (Kozlowsky (red.), 1988), dla utworów aluwialnych Uzbekistanu, opóźnienie dla DDT wynosiło około R = 1,33 do 3 razy.

Opierając się na dostępnych danych o parametrach migracji i niezbędnych obliczeniach, można ocenić, które pestycydy powinno się śledzić w ramach monitoringu wód podziemnych. Trzeba mieć przy tym na uwadze fakt, że czas degradacji pestycydów jest bardzo zmienny, zależnie od warunków środowiska. Np. w glebach kwaśnych trwałość pestycydów jest zazwyczaj większa (Różański, 1992).

Jako pierwsze przybliżenie dla monitoringu środowiska wodnego można traktować wybór pestycydów podany w pkt. E1 (tab. 15.14.4). Wybór obejmuje głównie herbicydy, pochodne trójazyny, stosunkowo trwałe i słabo sorbowane oraz insektycydy chloroorganiczne, trwałe, chociaż często silnie zatrzymywane w wyniku sorpcji. W dużym stopniu wybór został oparty o polski monitoring wód powierzchniowych i środowiskowe normy jakości dla tych wód (RMŚ, 2011b,c). Wybór dla wód podziemnych wymaga oparcia się na ocenie rzeczywistej presji (RMŚ, 2011a).

C Toksyczność

Wiele pestycydów oraz produktów ich rozkładu stanowią substancje silnie toksyczne. Wynika to z samego założenia ich stosowania. Pestycydy dzieli się na szereg klas, zależnie od stopnia toksyczności, drogi przenikania itp. (Sęńczuk, 2005). Podziały tego typu służą przede wszystkim potrzebom prawno-administracyjnym i tylko częściowo spełniają wymogi dotyczące ochrony zdrowia i czystości środowiska. Według (Sęńczuk, 2005) lepsze jest użycie uniwersalnej klasyfikacji toksykologicznej pestycydów zalecanej przez Światową Organizację Zdrowia WHO (tab. 15.14.5).

Zagrożenie dla wód pitnych, lepiej niż na podstawie klasy toksyczności, można ocenić na podstawie stężenia, które na podstawie doświadczeń toksykologicznych można

Tabela 15.14.5. Uniwersalna klasyfikacja toksykologiczna pestycydów (WHO, 2011).

Klasa	LD_{50} **dla szczura** (w mg/kg masy ciała)			
	doustnie		**naskórnie**	
	stałe*	**ciekłe**	**stałe**	**ciekłe**
Ia. niezwykle toksyczne	5 lub mniej	20 lub mniej	10 lub mniej	40 lub mniej
Ib. bardzo toksyczne	5–50	20–200	10–100	40–400
II. średnio toksyczne	50–500	20–2000	100–1000	400–4000
III. mało toksyczne	ponad 500	ponad 2000	ponad 1000	ponad 4000

* – odnosi się do stanu fizycznego substancji czynnej lub użytkowej.

uznać jeszcze za bezpieczne dla zdrowia. Stosunkowo najszersze tego typu badania amerykańskiej agencji ochrony środowiska EPA, precyzują tę granicę jako HAL (*Health Advisory Level*), czyli stężenie możliwe do zaakceptowania przy korzystaniu z wody pitnej przez całe życie. HAL zmienia się w szerokich granicach od 0,002 μg/L dla dieldryny, do kilkuset μg/L dla metoksychloru (tab. 15.14.4). HAL jest podstawą do oceny dopuszczalnych stężeń w wodach pitnych (SDWA, 2012).

Przepisy różnych krajów precyzują ograniczenia dla wielu pestycydów, czasem wg indywidualnej specyfikacji (WHO, USA) lub generalnych zasad, jednakowych dla wszystkich pestycydów, jak w Dyrektywach UE (DWD, 1998; DWP, 2006), dotyczy wód pitnych i ochrony wód podziemnych (tab. 15.14.4). Jak podano wyżej (pkt A) przepisy UE dotyczące ochrony wód podziemnych (DWP, 2006) wyrażają wolę polityczną, że w wodach podziemnych nie powinno być śladów pestycydów. W tym celu ustanowiono dla wód podziemnych normę jakości (EQS) dla wszystkich pestycydów na jednym poziomie, zbliżonym do ich granicy oznaczalności (0,1 μg/L indywidualnie oraz 0,5 μg/L dla ich sumy).

Ocena dopuszczalnych zawartości w wodach pitnych będzie jeszcze przypuszczalnie wielokrotnie modyfikowana w świetle gromadzonych doświadczeń. W tym zakresie zwraca uwagę podejście zaproponowane w USA, gdzie docelowo dla szeregu pestycydów oczekuje się całkowitej ich eliminacji z wód pitnych (wartość MCLG[6] równa zero – por. tab. 15.14.4). Można to osiągnąć przez systemową regulację stosowania pestycydów oraz odpowiedni proces uzdatniania wody.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej" (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 0,1 μg/L sumy pestycydów uważa się za czyste (klasa A). Stężenie sumy pestycydów ponad 1 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 5 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych (klasa C). W tym dla sumy pestycydów chloroorganicznych wartości te wynoszą odpowiednio: klasa A = 0,1 μg/L; klasa B = 0,5 μg/L i klasa C = 2 μg/L.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) do oznaczania pestycydów to metoda chromatografii gazowej (GC) (D1) oraz metoda chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) (D2). Metody te podaje również (Standard methods, 2012).

Metoda GC musi być stosowana pod nadzorem analityków posiadających duże doświadczenie w zakresie chromatografii gazowej oraz interpretacji chromatogramów.

[6]MCLG to poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej, poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

Laboratorium powinno potwierdzić swoje kompetencje w zakresie uzyskiwania akceptowalnych rezultatów przy śladowych zawartościach pestycydów (stężenie poniżej dopuszczalnego przepisami dla wód pitnych).

Oprócz ww. metod do oznaczania pestycydów można stosować wysokosprawną chromatografię cieczową HPLC (D3).

Istnieją również metody umożliwiające oznaczanie pestycydów bezpośrednio u źródła wody, np. metoda ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay) z użyciem biosensorów do szybkiego oznaczania atrazyny, aldikarbu, alachloru, cyjanoazyny 2.4D, Karbofuranu (D4).

Pestycydy należą do grupy mikrozanieczyszczeń organicznych o stężeniach często poniżej 1 μg/L. Niskie stężenie wymaga ich ekstrakcji i zatężenia (Nawrocki, 1994). Ekstrakcja prowadzona jest rozpuszczalnikami organicznymi (LLE – *liquid liquid extraction*), takimi jak chlorek metylenu, heksan, eter naftowy. Stosowana jest także ekstrakcja na sorbentach stałych (SPE – *Solid Phase Extraction*). Ekstrakty wymagają zazwyczaj dodatkowego procesu oczyszczania i rozdzielenia, ze względu na obecność substancji przeszkadzających w oznaczeniu (najczęściej PCB). Do oczyszczania wykorzystuje się przeważnie chromatografię kolumnową. Najczęściej popełniane błędy popełniane przy ekstrakcji metodą SPE podają (Wijata, Witkowski, 1995).

D.1 Chromatografia gazowa (GC) po ekstrakcji ciecz-ciecz (PN-EN ISO 6468, 2002)

W normie (PN-EN ISO 6468, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych chloroorganicznych insektycydów, polichlorowanych bifenyli i chlorobenzenów – Metoda chromatografii gazowej po ekstrakcji ciecz-ciecz" opisano metodę oznaczania m.in. pestycydów w wodzie.

Metoda ta ma zastosowanie do analizy próbek o stężeniu zawiesin do 0,05 g/L. W obecności substancji organicznych, zawiesin i koloidów częściej występują czynniki przeszkadzające, co powoduje podwyższenie granicy wykrywalności.

Granice wykrywalności pestycydów chloroorganicznych tą metodą są w zakresie od 1 do 10 ng/L, zależnie od związku.

Oznaczenie polega na wyekstrahowaniu pestycydów chloroorganicznych n-hexanem (EPA, 1991 – chlorkiem metylenu). Oczyszczanie ekstraktów prowadzi się najczęściej na kolumnie chromatograficznej.

W oznaczeniu będzie przeszkadzała każda substancja zdolna do wytworzenia sygnału detektora wychwytu elektronów o czasie retencji nieodróżnialnym od czasu retencji dowolnej substancji oznaczanej. W praktyce wiele substancji przeszkadzających usuwa się podczas ekstrakcji i oczyszczania.

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód deklarują następujące zakresy oznaczeń pojedynczych pestycydów chloroorganicznych tą metodą:

- 0,001–0,100 μg/L (AB 176),
- 0,001–1,000 μg/L (AB 283),
- 0,001–10 μg/L (AB 918).

D.2 Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS)

Nie ma normy opisującej oznaczanie pestycydów w wodach za pomocą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas, zatem należy napisać do tego celu procedurę badawczą opartą na innej normie do GC-MS i zwalidować ją w pełnym zakresie.

Przykładowe akredytowane laboratorium wykonujące badania jakości wód deklaruje następujący zakres oznaczeń ok. 30 pojedynczych pestycydów tą metodą: 0,001–10 μg/L (AB 918).

Aktualnie laboratorium Wessling Polska (AB 918) wdraża procedurę oznaczania pozostałości pestycydów w żywności w ilości około 530 związków. Oznaczenie odbywa się metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometerem mas GC-MS i chromatografii cieczowej sprzężonej z podwójnym kwadrupolem i pułapką jonową LC-MS/MS. Przygotowanie próbki odbywa się metodą QuEChERS i jest bardzo szybkie. Również sama analiz ze względu na możliwości sprzętowe jest bardzo szybka i zamyka się do 30 minut. Procedurę tę można również zastosować do oznaczania pozostałości pestycydów w wodach.

D.3 Wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) (PN-EN ISO 11369, 2002)

W normie (PN-EN ISO 11369, 2002) opisano metodę oznaczania wybranych środków ochrony roślin oraz produktów ich degradacji w wodzie do picia oraz w wodach podziemnych z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) oraz detekcji UV po ekstrakcji ciało stałe-ciecz.

Metoda ma zastosowanie do oznaczania wybranych środków ochrony roślin oraz ich niektórych produktów degradacji w wodzie do picia ze sprawdzoną granicą oznaczalności do ok. 0,1 μg/L. Granicę tę w niektórych przypadkach można obniżyć do 0,05 μg/L.

Środki ochrony roślin są wyodrębniane z półek wody za pomocą ekstrakcji w układzie ciało stałe–ciecz, eluowane rozpuszczalnikiem, a następnie rozdzielane, identyfikowane i oznaczane ilościowo z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją UV.

W oznaczaniu będą przeszkadzały substancje absorbujące promieniowanie w roboczym zakresie długości fal i o czasie retencji podobnym do czasu retencji analizowanych związków.

Przykładowe akredytowane laboratorium badawcze wykonujące badania jakości wód deklaruje następujące zakresy oznaczeń pestycydów tą metodą:

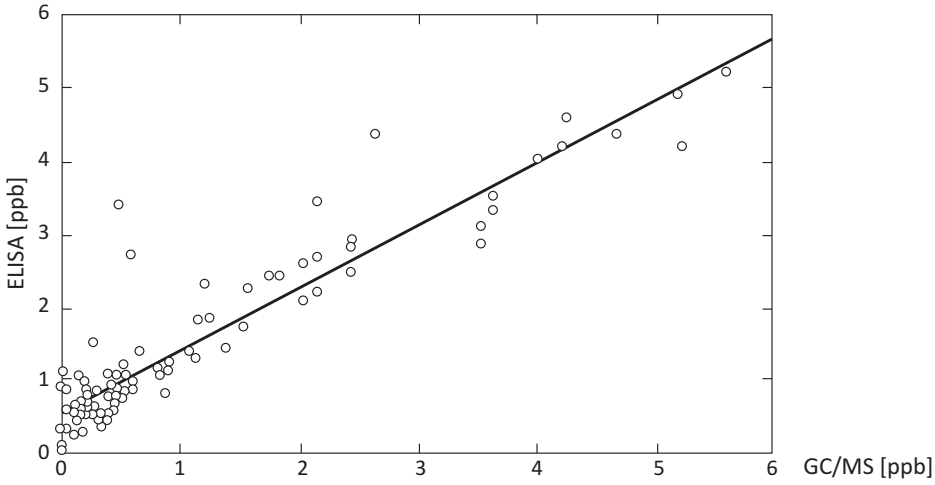
- Atrazyna, symazyna 0,20–0,0 μg/L,
- Diuron, izoproturon 0,10–10,0 μg/L (AB 176).

D.4 Polowe metody oznaczania wybranych pestycydów z użyciem analizy biologicznej (Elisa – Enzyme Linked Immunosorbent Assay) (Rubio i in., 1991; USEPA, 2007)

Istnieją również tanie i efektywne metody oznaczania niektórych pestycydów bezpośrednio u źródła wody. Są to metody oparte na analizie biologicznej (ELISA), polegające na wykorzystaniu wybranych antyciał dołączonych do cząstek stałych o własnościach magnetycznych. Antyciała wykazują się nadzwyczajną selektywnością i wysoką czułością dzięki katalitycznym własnościom biorących udział w reakcji enzymów. Do pomiaru potrzebne są mikrolitrowe ilości badanej wody (ok. 100 μL). Po dodaniu badanej wody do probówki z roztworem zawierającym antyciała dołączone do cząstek magnetycznych oraz enzymy, potrzebna jest około 15 minutowa inkubacja, dekantacja z separacją magnesem, dodanie odczynnika dającego reakcję barwną i pomiar wytworzonego zabarwienia na spektrofotometrze polowym.

Podaną metodą można oznaczać różne pestycydy (atrazyna, symazyna, cyjanazyna, aldicarb, alachlor, karbofuran, 2.4D), ale dla wód podziemnych najważniejsza jest możliwość analizy popularnego herbicydu – atrazyny, migrującego stosunkowo najdalej w warstwie wodonośnej.

Atrazynę oznaczano np. zestawem polowym firmy Ohmicron (1991) w zakresie 0.04–5 μg/L (Rubio i in., 1991), a wyniki z dobrym rezultatem potwierdzono tradycyjną metodą GS/MS (rys. 15.14.3).



Rysunek 15.14.3. Korelacja między stężeniem atrazyny oznaczonej w wodzie metodą ELISA oraz metodą GC/MS ($n = 161$, $r = 0{,}907$, $y = 0{,}847x + 0{,}558$) wg (Rubio i in., 1991)

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Zakres badań dla potrzeb monitoringu zależy od rodzaju pestycydów, stosowanych w konkretnych obszarach lub występujących w określonych ogniskach zanieczyszczeń. Dobór oznaczanych pestycydów wymaga każdorazowo szczegółowych studiów. Rozważania tego typu w stosunku do monitoringu wód powierzchniowych w Polsce z zestawem pestycydów priorytetowych (23 pestycydy) podany został kiedyś w publikacji (Żelechowska, Makowski, 1993). Aktualne rozporządzenie dotyczące oceny stanu wód podziemnych (RMŚ, 2008) precyzuje, że termin pestycydy obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentycydy, slimicydy, a także produkty pochodne oraz ich pochodne metabolity, a także produkty ich rozkładu i reakcji. Oznacza się natomiast jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać. Aktualne rozporządzenie dotyczące oceny stanu wód powierzchniowych (RMŚ, 2011b), zawiera środowiskowe normy jakości dla substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a w tym dla pestycydów. Pestycydy umieszczone na tej liście zostały zestawione w tabeli 15.14.4. Zgodnie z rozporządzeniem dot. zakresu monitoringu (RMŚ, 2011a) pestycydy te powinny być obligatoryjnie oznaczane w ramach monitoringu diagnostycznego wód powierzchniowych. Ze względu na zależność wzajemną wód powierzchniowych i podziemnych wymienione pestycydy powinny być, wg autorów niniejszego Katalogu, rozpatrywane także przy wyznaczaniu zakresu monitoringu diagnostycznego wód podziemnych mimo, że nie jest to obligatoryjne.

Biorąc pod uwagę podane wyżej uwarunkowania oraz własności migracyjne pestycydów (por. rozdz. B) można według aktualnego stanu rekomendować do oznaczania w wodach podziemnych w pierwszej kolejności następujące pestycydy (jeśli są lub były używane w obszarze objętym monitoringiem, nawet jeśli aktualnie są zakazane):

1) Pochodne trójazyny[7]:
   - atrazyna (H)
   - symazyna (H)
2) Pestycydy chloroorganiczne:
   - DDT i jego pochodne DDE, DDD (I)

[7] Symbolami oznaczono rodzaje pestycydów: H – herbicydy; I – insektycydy; F – fungicydy.

- lindan (gamma HCH) (I)
- Pentachlorofenol (I/F)
- dieldryna (I)
- heptachlor i jego epoksyd (I)
- Heksachlorobenzen (F)

3) Pestycydy fosforoorganiczne:

- chlorfenwinfos (I)

Wzory pestycydów pokazano na rysunku 15.14.4 – osiem pestycydów posiada środowiskowe normy jakości (EQS) dla wód powierzchniowych (por. tab. 15.14.3) i powinny być obligatoryjnie oznaczane w monitoringu wód powierzchniowych (RMŚ, 2011b). Są wśród nich pestycydy „historyczne" (jak DDT i pochodne) ze względu na ich trwałość i stwierdzana nadal obecność w środowisku.

E.2 Jako podstawową metodę oznaczania pestycydów zaleca się oznaczenie metodami chromatografii gazowej (D1, D2, D3). Metoda może być stosowana wyłącznie przez analityków posiadających atest, potwierdzający zdolność laboratorium do uzyskiwania akceptowalnych rezultatów przy śladowych zawartościach pestycydów.

Wymagane jest potwierdzenie pików wykrywanych pestycydów na dwu niezależnych kolumnach chromatograficznych (wynik wysoce prawdopodobny).

E.3 Oznaczania pestycydów metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC (D4) oraz metodą ELISA (D6), mogą być uznane za równoprawne.

E.4 Zaleca się szersze wykorzystywanie polowych metod oznaczania wybranych pestycydów (D6) do wstępnego rozpoznania możliwości zanieczyszczenia wód podziemnych.

F Literatura

Bell E., Eiden C.A., 1991: *Field-scale monitoring studies to evaluate mobility of pesticides in soils and groundwater*. [W] Groundwater Residue sampling. Washington, Amer. Chem. Soc. [ACS] Symp. Ser. 465 p. 27-46.

Beyer A., Biziuk M., 2008: *Polskie regulacje prawne, na tle przepisów unii europejskiej dotyczące awartości pestycydów w produktach żywnościowych*. Ecological chemistry and engineering. Vol. 15, No. 1, s.29-42

Biziuk M., 2001: *Pestycydy występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. WNT, Warszawa, 276s.

Burkardt M.R., Kolpin D.W., 1993: *Hydrologic and Landuse Factors Associated with Herbicides and Nitrate in Near-Surface Aquifers*. Journal of Environmental Quality, v. 22, no. 4, p. 646-656.

Cohen S., Eiden C.Z., Lorber M.N., 1987: *Monitoring ground water for pesticides in the USA*. [W] Milde, Friesel op. cit. 1987 p. 265-295.

Dąbrowski J., Krause A., Filary Z., Majchrzak J., 1991: *The investigation of Pesticide Resid. in Surface and Ground Waters*. Water Qual. Workshop for East. Europe. Poznań 23-27 Sept. 1991. Inst. Ochr. Roślin Poznań.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Domańska H., 1991: *Herbicydy*. Wyd. SGGW-AR. Warszawa 126 s.

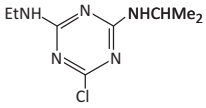
EPA, 1991: *Methods for the determination of organic compounds in drinking water*. US Env. Protection Agency. Office of Res. and Devel. EPA/600/4-88/039. Revised July 1991. Washington.

Es H.M, van Trautman N.M., 1990: *Pesticide Management for Water Quality. Principles and Practices*. Cornell Univ., Ithaca. Cornell Coop. Extention. Ext. Ser. No 1.17p.

Gilliom R.J. i in., 2006: *The Quality of Our Nation's Waters–Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992–2001*. U.S. Geological Survey Circular 1291,172 p.

Górski i in., 1985: *Ocena zagrożenia jakości wód podziemnych oraz analiza stopnia ich zanieczyszczenia na terenie kraju*. IKOŚ Poznań. Pr. niepublik.

1. Pochodne trójazyny

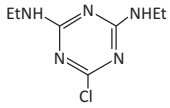


Et=C_2H_5 ; Me=CH_3

Atrazyna (H)

($C_8H_{14}ClN_5$)

tp=3.8 a (PL)

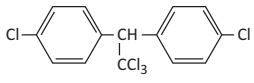


Symazyna (H)

($C_7H_{12}ClN_5$)

tp=10

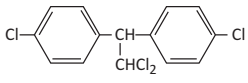
2. Pestycydy chloroorganiczne



DDT (J)

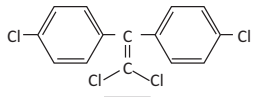
($C_{14}H_9Cl_5$)

tp=28 a (PL)



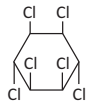
DDD

($C_{14}H_{10}Cl_4$)



DDE

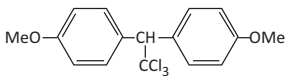
($C_{14}H_8Cl_4$)



Lindan (gamma HCH) (J)

($C_6H_6Cl_6$)

tp=30 a (PL)

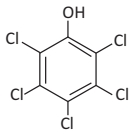


Me = CH_3

Metoksychlor DMDT (J)

($C_{16}H_{15}Cl_3O_2$)

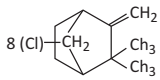
tp=1.2 a (PL)



Pentachlorofenol (J/F)

(C_6HCl_5O)

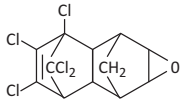
tp>12a (PL)



Toksafen (J)

($C_{10}H_{10}Cl_8$)

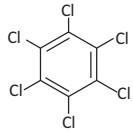
tp=7.4a (PL)



Dieldryna (J)

($C_{12}H_8Cl_6O$)

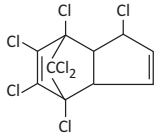
tp=33a (PL)



Heksachlorobenzen (J)

(C_6Cl_6)

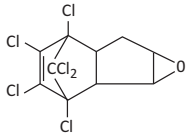
tp=56a (PL)



Heptachlor (J)

($C_{10}H_5Cl_7$)

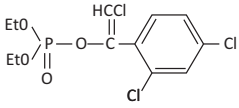
tp=7.6a (PL)



Heptachlor - epoksyd

($C_{10}H_5Cl_7O$)

3. Pestycydy fosforoorganiczne



Et = C_2H_5

Chlorfenwinfos (J)

($C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$)

tp=2.2 a (PL)

Rysunek 15.14.4. Wzory pestycydów zalecanych do oznaczania w ramach monitoringu wód podziemnych. Orientacyjne czasy t_p w latach [a] podano wg wzoru (15.14.2), przyjmując do obliczeń C_{MPL} wg dopuszczalnych zawartości w wodzie pitnej: PL – Polska.

Graham J.A., 1991: *Monitoring groundwater and well water for crop protection chemicals*. Anal. Chem. vol. 63 no 11 p. 613A-622A.

GUS, 2011: *Ochrona środowiska*. Warszawa, Wyd. GUS.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Hurle K., Giessl H., Kirchhff J., 1987: *Über das Vorkommen einiger ausgewähter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser.* [W] Milde, Friesel, op. cit. p. 169-190.

KE, 2007: *Wspólnotowa polityka w zakresie zrównoważonego wykorzystania pestycydów*. Uzasadnienie strategii. Luksemburg: Urząd Oficjalnych Publikacji Wspólnot Europejskich, ISBN 92-79-03221-6.

Kidd H., James D.R. [Eds], 1991: *The agrochemical handbook*. 3 Ed. Royal Soc. of Chem. Cambridge.

Kjær J., Olsen P., Ullum M., Grant R., 2005: *Leaching of Glyphosate and Amino-Methylphosphonic Acid from Danish Agricultural Field Sites*. J. Environ. Qual. 34:608–620.

Kjær J., Rosenbom A., Brüsch W., Juhler R.K., Gudmundsson L., Plauborg F., Grant R. Olsen P., 2011: *The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring results May 1999–June 2010*. ISBN 978-87-7871-312-4, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, 2011, 134p.

Kleczkowski A. et al., 1984: *Ochrona wód podziemnych*, 328 s. Wyd. Geolog. Warszawa.

Kolpin D.W., Barbash J.E., Gilliom R.J., 2000: *Pesticides in Ground Water of the United States, 1992–1996*. Volume 38, Issue 6 p 858-863

Lerch R.N., Sadler E.J., Sudduth K.A., Baffaut C., Kitchen N.R., 2011: *Herbicide Transport in Goodwater Creek Experimental Watershed: I. Long-Term Research on Atrazine*. Journal of the American Water Resources Association 47(2):209-223.

Małecki J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska*. Uniwersytet Warszawski Wydział Geologii. Warszawa. 249 s.

Milde G., Friesel P., 1987: *Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel.Stuttgart/N.Y.* G. Fischer Vrlg. Shrift. Ver. Wasser-Boden-Lufthygiene Bd. 68. 336 s.

Moll W.L.H., 1987: *Taschenbuch fur Umweltschutz Band IV*, Chemikalien in der Umwelt Ausgewahlte Stoffe 3 Ernst Reinhardt Verlag Munchen Basel.

Montgomery J.H., 2000: *Groundwater chemicals*. Desk Reference. Third edition CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 p.

Moore J.W., Ramamoorthy S., 1984: *Organic chemicals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment*. Springer Verlag, New York, Heidelberg, Tokyo, 289 p.

Munch D.J., Graves R.L., Maxey R.R., Engel T.M., 1990: *Methods development and implementation for the National Pesticide Survey*. Environm. Sci. Technol. vol. 24 no 10 p. 1446-1451.

Nash G.R., Leslie R.A. [Eds.], 1991: *Groundwater Ressidue sampling Design*. A.C.S. Symposium series 465, 395 pp. Wyd. American Chemical Society, Washington, DC.

Nawrocki J., 1994: *Wybrane metody zatężania mikrozanieczyszczeń organicznych.* [W:] Mat. Symp. Jachranka 23-27 maja 1994: „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania". s. 95-121. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa.

Norman J.E., Kuivila K.M., Nowell L.H., 2012: *Prioritizing pesticide compounds for analytical methods development*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5045, 206 p.

Page W.G., 1981: *Comparison of groundwater and surface water for patterns and levels of* PAN Pesticides Database *contamination by toxic substances*. Environm. Sci and Technol. vol. 15 p. 1475-1481.

PAN Pesticides Database, 2013: http://www.pesticideinfo.org, stan 2013.01.20

PPDB, 2011:*Pesticide Properties Database*. University of Hertfordshire, UK , funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704) http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/pl/index.htm.

RMR, 2006: *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi zmieniające rozporządzenie w sprawie zakresu badań, informacji i danych dotyczących środka ochrony roślin i substancji aktywnej oraz zasad sporządzania ich oceny* (Dz.U. 2006,133.0937).

RMR, 2010: *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa I Rozwoju Wsi w sprawie w sprawie wykazu substancji aktywnych, których stosowanie w środkach ochrony roślin jest zabronione* (Dz.U. 2010,235.1547).

Roberts P.V., Valocchi A.J., 1981: *Principles of organic contaminant behaviour during artificial recharge*. Stud. in Environ. Sci vol. 17 p. 439-450. Elsevier, Amsterdam Oxford Nowy York.

Różański L., 1992: *Przemiany Pestycydów w Organizmach Żywych i Środowisku*. PWRiL, Warszawa, 274 ss

Rubio F.M. i in., 1991: *Evaluation of a rapid atrazine immunoassay*. An. Int. Meeting and Exposition, Phoenix, 13 August 91.

RUE, 2009: *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (We) Nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin* (Dz. Urz. UE L309/1. z 24.11.2009).

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Seńczuk W. (red.), 2006: *Toksykologia współczesna*. Wydawnictwa Lekarskie PZWL, Warszawa. 993s.

Smoczyński S., Amarowicz R., 1988: *Chemiczne skażenia żywności*. Warszawa WNT 268 s.

Stoeckel J.A., Morris J., Ames E., Glover D.C., Vanni M.J., Renwick W., Gonzalez M.J., 2012: *Exposure times to the spring atrazine flush along a stream-reservoir system*. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 48: 616–634.

Taylor R. i in., 1992: *Rolnicze zanieczyszczenia obszarowe w wodach powierzchniowych*. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Nr 16. Warszawa. 27 s.

USEPA, 2007: *Triazine Herbicides as Atrazine in Water by Quantitative Immunoassay*. http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/4670.pdf , accessed August 2011.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed*.1.Potable water - standards. 2.Water - standards. 3.Water quality - standards.4.Guidelines.World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Wijata A., Witkowski S., 1995: *Błędy metodyczne w przygotowaniu próbek środowiskowych metodą ekstrakcji ciecz-ciało stałe (SPE)*. [W:] Mat. Symp. Jachranka 8-12 maja 1995: „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania". s. 86-102. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa.

Żelechowska A., Makowski Z., 1993: *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych*. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Nr 50. Warszawa.

PN-EN ISO 6468:2002: *akość wody – Oznaczanie wybranych chloroorganicznych insektycydów, polichlorowanych bifenyli i chlorobenzenów – Metoda chromatografii gazowej po ekstrakcji ciecz-ciecz*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15680:2008: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11369:2002: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych środków ochrony roślin – Metoda z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją UV po ekstrakcji ciało stałe-ciecz*. PKN, Warszawa

15.15 Suma pestycydów

Parametr	Suma pestycydów	
Jednostki	μg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	parametr ogólny powiązany z oznaczaniem indywidualnych pestycydów (por. rozdz. 13.4)	
Pochodzenie	A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0 μg/L	
Anomalie	parametr ogólny	
Wartość progowa (TV), PL	0,5 μmg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	EQS podano dla indywidualnych pestycydów	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	P, H	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,5 μg/L
	II	0,5 μg/L
	III	0,5 μg/L
	IV	25 μg/L
	V	>25 μg/L
MPL	EU	0,5 μg/L
	PL	0,5 μg/L
	WHO	indywidualne MPL
	USA	indywidualne MPL
Pobór próbek	pojemniki	S, SS, PE, PTFE
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm, szklany
	transport	w ciemności, +4°C, 7 dni
Metody analityczne	COL	+
	GC	++
	GC-MS	++
	HPLC	+
	inne	++
PQL	parametr ogólny	
Masa atomowa/cząsteczkowa	parametr ogólny	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M do DB
	rozpad/biodegradacja	A1–C

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Pestycydy jako grupa zanieczyszczeń zostały opisane szczegółowo w rozdziale 15.14. Niniejszy rozdział został przygotowany jedynie aby objaśnić stosowane w Unii Europejskiej przepisy dotyczące tak określonego parametru jak „Suma pestycydów".

W Unii Europejskiej wprowadzono bardzo restrykcyjne ustawodawstwo dotyczące produkcji, stosowania i emisji do środowiska pestycydów. W przypadku środowiska wodnego ogólnie i środowiska wód podziemnych reguluje to Ramowa Dyrektywa Wodna RDW (2000) oraz jej Dyrektywa „córka" dot. ochrony wód podziemnych DWP (2006). Wyrażona jest w nich wola polityczna, że w wodach podziemnych nie powinno być pestycydów. Stare zanieczyszczenia powinny być zlikwidowane, natomiast nowe, wytwarzane pestycydy muszą zapewniać rozpad przed dotarciem do wód podziemnych. Dodatkowym zabezpieczeniem jest wprowadzenie na szczeblu Unii Eu-

ropejskiej środowiskowych norm jakości (EQS) dotyczących dopuszczalnych stężeń pestycydów. Ze względu na w/w wolę polityczną, że pestycydów ma w wodach podziemnych nie być ustalono jednolitą normę jakości dla wszystkich indywidualnych pestycydów oraz dla ich sumy w wodach podziemnych. Indywidualna środowiskowa norma jakości została ustalona na poziomie zbliżonym do granicy oznaczalności (pestycydów ma nie być) tzn. 0,1 μg/L. Suma pestycydów ma środowiskową normę jakości na poziomie 0,5 μg/L (DWP, 2006). W ramach tych norm bierze się zarówno pestycydy jak i ich pochodne powstające w procesi rozpadu.

W podanej sytuacji ocena stanu chemicznego wód podziemnych (RMŚ, 2008) jest utrudniona bo po pierwsze nie wiadomo jakie pestycydy brać pod uwagę, a po drugie które brać do normy dotyczącej sumy pestycydów. Z opisu w rozdziale 15.14 wiemy, że ilość indywidualnych pestycydów jest bardzo duża, a po drugie niektóre z nich mogą oddziaływać na zdrowie dopiero przy znacznie wyższych stężeniach niż 0,1 μg/L. Najbardziej rozsądne podejście to takie, żeby były oznaczane te pestycydy, które zostały zidentyfikowane w procesie oceny presji antropogenicznej na badanym obszarze ocenianych Jednolitych Części Wód Podziemnych (JCWPd). Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska (RMŚ, 2011a) sposób postępowania powinien być następujący:

Termin pestycydy obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy,rodentycydy, slimicydy, a także produkty pochodne oraz ich pochodne metabolity, a także produkty ich rozkładu i reakcji.

Oznacza się jedynie te pestycydy, których występowania w wodach można oczekiwać.

Suma pestycydów oznacza sumaryczną zawartość poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo w ramach badań monitoringowych.

Przy realizacji monitoringu wód podziemnych trzeba brac pod uwagę także środowiskowe normy jakości (EQS) wyznaczone dla wód powierzchniowych (RMŚ, 2011b), gdyż wody te są w istotnym stopniu zależne od wód podziemnych. Pestycydy posiadające EQS dla wód powierzchniowych zostały wymienione w tabeli 15.14.3. Są to substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego.

F Literatura

DWP, 2006: *Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego I Rady z dnia 12 grudnia 2006 w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu*. (Dz.U.UE L 372/19 z dnia 27 grudnia 2006r.)

RDW, 2000: *Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego I Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.* (Dz.U.UE L 327 z dnia 22 grudnia 2000 r.)

RMŚ, 2008: *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych.*. (Dz.U.2008.143.896).

RMŚ, 2011a: *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu Jednolitych Części Wód Powierzchniowych i Podziemnych*. (Dz.U.2011.258.1550).

RMŚ, 2011b: *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych*. (Dz.U. 2011.257.1545).

15.16 Tetrachloroeten

Parametr	**Tetrachloroeten (C_2Cl_4)**	(CAS: 127-18-4)
Jednostki	$\mu g/L$	
Typowe formy występowania w wodzie	VOC, DNAPL, rozpuszczone	
Pochodzenie	A (N)	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–0,5 $\mu g/L$	
Anomalie	0,07–n·10 $\mu g/L$	
Wartość progowa (TV), PL	50 $\mu g/L$	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	10 $\mu g/L$ (EQS – stężenie średnioroczne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	1 $\mu g/L$
	II	10 $\mu g/L$
	III	50 $\mu g/L$
	IV	100 $\mu g/L$
	V	>100 $\mu g/L$
MPL	EU[8]	10 $\mu g/L$
	PL[9]	10 $\mu g/L$
	WHO	40 $\mu g/L$
	USA	5 $\mu g/L$
Pobór próbek	pojemniki	S ciemne, korek ze szlifem
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm, szklany
	transport	w ciemności, +1–5°C, 24 h
Metody analityczne	GC	++
	GC-MS	++
	inne	+
PQL	5 $\mu g/L$	
Masa atomowa/cząsteczkowa	165,83	
Toksyczność	T (karcenogenny > 500 $\mu g/L$)	
Parametry migracji	sorpcja	M, S, D, R = 1,2–15
	rozpad/biodegradacja	T (utl.), C (red.)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Tetrachloroeten (dawniej czterochloroetylen, tetrachloroetylen, 1,1,2,2 tetrachloroetylen, PER, PCE), należy do grupy substancji organicznych lotnych (VOC), używanych głównie jako rozpuszczalniki. Jest niskocząsteczkowym halogenowanym węglowodorem alifatycznym. Tetrachloroeten jest bezbarwną cieczą o słodko eterycznym zapachu. Należy do cieczy o wysokiej gęstości (1,62 g/L w 20 °C), co sprawia, że przy przenikaniu do wód podziemnych dużych ilości tetrachloroetenu zachowuje się on jak inne ciecze tego typu (DNAPL) – tonie w wodach podziemnych i gromadzi się przy spągu warstwy wodonośnej (por. rozdz. 3.2, rys. 3.15). Rozpuszczalność tetrachloroetenu w wodzie, około 150 mg/L w 20 °C (Montgomery, 2000), jest dostatecznie duża, aby poważnie zanieczyścić wody podziemne. Wysoka stosunkowo lotność (temp. wrzenia 121,2 °C; niski współczynnik podziału), sprawia, że stosunkowo szyb-

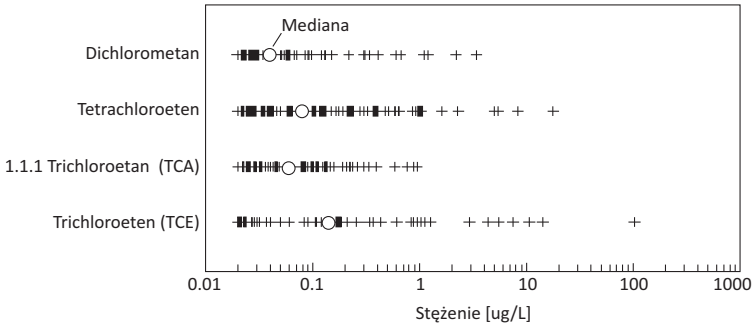
[9]Dopuszczalna wartość dotyczy sumy tri oraz tetrachloroetenu
[9]Dopuszczalna wartość dotyczy sumy tri oraz tetrachloroetenu

ko ulatnia się z wody do atmosfery, co trzeba brać pod uwagę przy opróbowaniu wód. W końcu lat 70. XX w. w Niemczech średnie stężenie tetrachloroetenu w powietrzu w obszarach wiejskich wynosiło około 1 μg/L, miejskich około 5 μg/L, aż po ilość ok. 170 μg/L, koło pralni chemicznych (Aurand i in., 1981).

Tetrachloroeten jest od wielu lat szeroko używany jako płyn do czyszczenia chemicznego „na sucho" i odtłuszczania powierzchni metalowych, rozpuszczalnik do olejów, tłuszczy, wywabiacz plam oraz jako półprodukt przy wytwarzaniu szeregu syntetycznych substancji organicznych. Dominuje zużycie do odtłuszczania powierzchni metalowych i czyszczenia chemicznego „na sucho".

W związku z szerokim użytkowaniem i lotnością, tetrachloroeten jest obecny w opadach atmosferycznych i wody podziemne są nim w ostatnich dziesięcioleciach systematycznie zasilane. Dotyczy to zwłaszcza obszarów aglomeracji miejsko-przemysłowych. (Dojlido, 1995) podaje za (Pearson, 1982), że stężenie tetrachloroetenu w wodach powierzchniowych świata wynosi przeciętnie 0,5 μg/L, a maksymalne jest rzędu 1,5–20 μg/L.

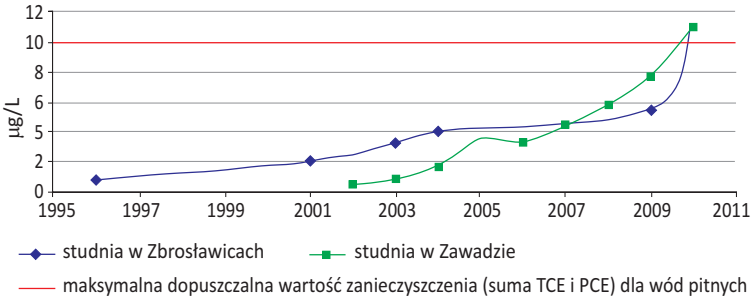
Opisy zawartości tetrachloroetenu w wodach podziemnych dotyczą zazwyczaj przypadków poważnych zanieczyszczeń (por. pkt. B), stosunkowo mało jest wiarygodnych informacji dotyczących ujęć wód podziemnych, służących zaopatrzeniu w wodę. Jako reprezentatywne można uznać dane (Page, 1981), który oparł swoje badania porównawcze stanu zanieczyszczenia wód podziemnych i powierzchniowych na systematycznym opróbowaniu 421 studni eksploatujących wodę w obszarach o zróżnicowanym zagospodarowaniu przestrzennym w rejonie New Jersey w latach 1977–1979. Tetrachloroeten (1,1,2,2 tetrachloroetylen) został wykryty w 179 studniach. Średnie stężenie dla całego zbioru przyjęto równe zeru (ślady). Za aktualne w czasie pomiarów tło (90% frekwencji) uznano 0,9 μg/L, a wartość maksymalna wyniosła 90,6 μg/L. Raport USGS z 2006 roku podaje stężenia głównych rozpuszczalników w wodach podziemnych USA zazwyczaj na poziomie poniżej 1 μg/L (rys. 15.16.1).



Rysunek 15.16.1. Stężenia rozpuszczalników w studniach ujęciowych wód podziemnych USA są zazwyczaj na poziomie poniżej 1 μg/L (wg (Zogorski i in., 2006)).

(Sitek, Kowalczyk, 2011) opisują rozprzestrzenianie się tri- i tetrachloroetenu (TCE i PCE) w wodach podziemnych, w rejonie Tarnowskich Gór, w triasowym zbiorniku GZWP Gliwice. Obserwowane stężenia tetrachloroetenu wahały się w granicach od <1 do 58 μg/L. Systematyczny monitoring (rys. 15.16.2) pokazuje długotrwałość procesu migracji i wskazuje na trudności szybkiego oczyszczenia środowiska, po likwidacji ognisk zanieczyszczeń emitujących TCE i PCE.

Podobne rozprzestrzenianie się tetrachloroetenu ale w porowych utworach czwartorzędowych opisują Kret i in. (2011). Tetrachloroeten w trakcie migracji w wodach podziemnych ulega sorpcji i biodegradacji (por. pkt. B), co jeszcze bardziej komplikuje procesy samooczyszczania się środowiska wód podziemnych.



Rysunek 15.16.2. Stężenie sumy trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodzie ze studni w Zbrosławicach i Zawadzie (Sitek, Kowalczyk, 2011)

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Tetrachloroeten jest szeroko używany jako rozpuszczalnik do czyszczenia chemicznego i surowiec do produkcji innych syntetycznych substancji organicznych. W związku z tym stwierdza się wiele skażeń wód podziemnych przez wycieki z instalacji, wylewiska ścieków, lotniska, odcieki ze składowisk odpadów itp. (Gilham, Rao, 1990; Domenico, Schwartz, 1990; Oleszkiewicz, 1992)). Stosunkowo mało informacji dotyczy ujętych ilościowo obserwacji migrujących zanieczyszczeń, w tym tetrachloroetenu. W przypadku wycieków, zależnie od ilości cieczy, chlorowane węglowodory alifatyczne, jak tetrachloroeten mogą osiągać zwierciadło wody podziemnej jako odrębna faza i w takiej formie mogą przenikać do spągu warstwy wodonośnej, gdzie ulegają akumulacji (por. rys. 3.15). W tym ostatnim przypadku stężenia tetrachloroetenu w wodzie mogą osiągnąć granicę jego rozpuszczalności (150 mg/L w 20 °C), w pobliżu zakumulowanej fazy ciekłej.

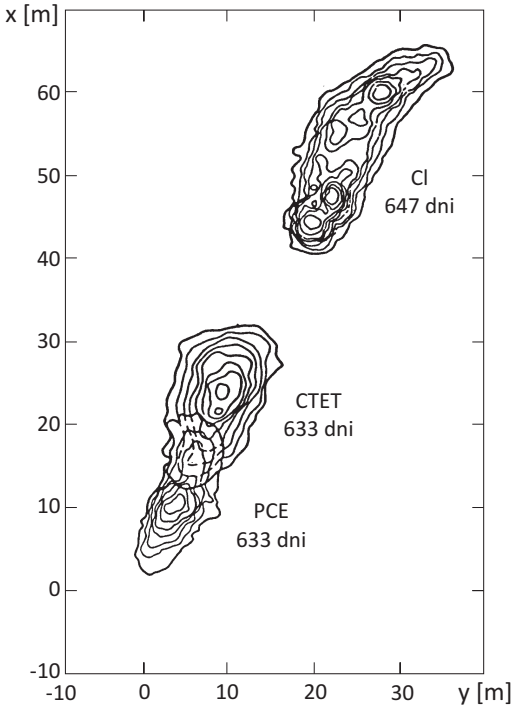
Zależnie od intensywności skażenia powstaje aureola migrujących substancji w formie rozpuszczonej. Niezależnie od tego może następować migracja w formie fazy ciekłej, przy spągu warstwy wodonośnej (Domenico, Schwartz, 1990).

Zanieczyszczenia wód podziemnych mogą być odnotowywane od 1920 roku, kiedy zaczęto produkcję tetrachloroetenu. Produkcja rosła, osiągając w USA maksimum około 1970 roku. Od tego czasu nastąpiło znaczne ograniczenie produkcji, między innymi ze względu na wpływ na środowisko (Zogorski i in., 2006). Również w Unii Europejskiej ogranicza się emisję tego typu substancji do środowiska przez odpowiednie zabiegi kontrolne (KOBiZE, 2012).

Warunki migracji tetrachloroetenu zostały dość dobrze rozpoznane w klasycznym eksperymencie kanadyjskim (Roberts i in., 1986), opisanym w serii artykułów w „Water Resources Research" vol. 29 nr 13 (Gilham, Rao, 1990). Migracja tetrachloroetenu została zbadana w czwartorzędowej piaszczystej warstwie wodonośnej. Obserwowano opóźnienie migracji tetrachloroetenu (rys. 15.16.3) względem substancji konserwatywnej (Cl), przy czym krotność opóźnienia, wynikająca z sorpcji wynosiła $R = 2{,}7$ do 5,9 raza (Roberts i in., 1986).

Z eksperymentów laboratoryjnych (metodą „batch") uzyskano $R = 3{,}6 \pm 0{,}3$ raza. Inne dane literaturowe Osmęda-Ernst, Witczak (1991a) określają opóźnienie migracji tetrachloroetenu w granicach $R = 1{,}2$ do 15 razy.

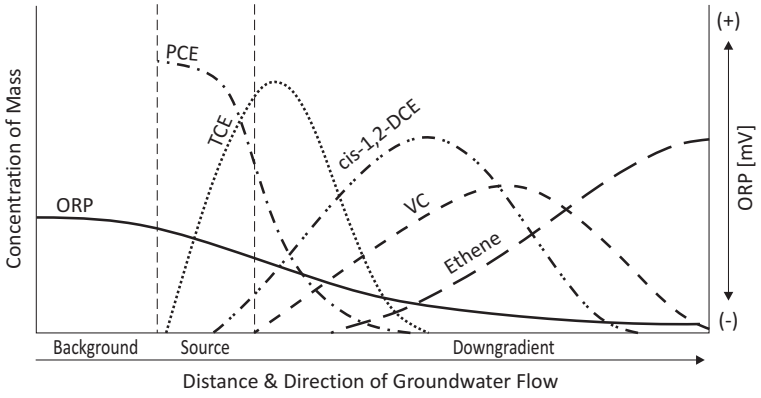
Tetrachloroeten (PCE) może ulegać powolnej biodegradacji, w warunkach anaerobowych przechodząc przez trichloroeten (TCE) , dichloroetan (DCE), chlorek winylu (VC) i eten do metanu (Vogel, McCarthy, 1983; Pfaender, 1990). Obecność chlorku winylu (VC) jest zazwyczaj uznawana za wskaźnik, że zanieczyszczenie jest stare i uległo w znacznej mierze biodegradacji (rys. 15.16.4 i rys. 15.17.1).



Rysunek 15.16.3. Opóźnienie migracji tetrachloroetenu (PCE) i czterochlorku węgla (CTET) po ok. 640 dniach migracji w porównaniu do chlorków (Cl) wg (Roberts i in., 1986).

Objaśnienia: Izolinie stężenia PCE i CTET rosną co 0,1 μg/L, począwszy od zewnętrznej (0,1 μg/L). Izolinie Cl rosną co 5 μg/L od zewnętrznej (10 μg/L).

Trzeba też mieć na uwadze, że produkt rozpadu (chlorek winylu) ma dużo ostrzejszą niż tetrachloroeten, dopuszczalną zawartość w wodach przeznaczonych do spożycia (0,5 μg/L w Polsce i UE, 0,3 μg/L wg (WHO, 2011)).



Rysunek 15.16.4. Typowe przemiany chlorowanych węglowodorów w procesie biodegradacji w warunkach anaerobowych wg (Natural Attenuation, 1997).

Tetrachloroeten należy do substancji wolnodegradowanych (klasa C). Czas połowicznego zaniku według (Scherb, 1978) za (Aurand i in., 1981) $t_{1/2} = 6$ lat. Według (USEPA, 1999) czasy połowicznej biodegradacji tetrachloroetenu mogą przyjmować wartości od 9,8 do 372 dni z odchyleniem standardowym około 30 dni. (Suarez, Rifai, 1999) podają średni $t_{1/2} = 70$ dni (za (van der Grift, Gerritse, 2006)).

W warunkach utleniających tetrachloroeten jest trwały (Pfaender, 1990; Suarez, Rifai, 1999).

Najistotniejszym czynnikiem eliminującym tetrachloroeten z wód o swobodnym zwierciadle wody jest, podobnie jak w przypadku wód powierzchniowych, ewaporacja. Czas połowicznego zaniku w wodzie powierzchniowej mierzy się wg ww. autorów w godzinach ($t_{1/2}$ = 3,64 godz.). Szybkie odparowywanie ułatwia usuwanie tetrachloroetenu przez przedmuchiwanie strefy aeracji (Weth, Pielke, 1989).

C Toksyczność

Tetrachloroeten jest uważany za składnik rakotwórczy w stosunku do zwierząt i prawdopodobnie do człowieka. W większych stężeniach powoduje uszkodzenie wątroby i nerek (Ram i in., 1990; WHO, 2011). Stężenie toksyczne dla ryb (LC 50/24h) wynosi 5000 μg/L (Dojlido, 1995). Tetrachloroeten może być wchłaniany przez skórę i płuca, np. wydzielając się z zanieczyszczonych wód, także przy myciu.

Stężenie tetrachloroetenu w wodzie pitnej, wywołujące ryzyko dla zdrowia, przy korzystaniu z wody w ciągu całego życia, zostało oszacowane na ponad 500 μg/L (Ram i in., 1990). Ze względu na zagrożenie zdrowia, stężenie tetrachloroetenu w wodach pitnych jest ograniczone do następujących zawartości:

- POLSKA: 10 μg/L (dotyczy sumy tri- oraz tetrachloroetenu),
- EU: 10 μg/L (dotyczy sumy tri- oraz tetrachloroetenu),
- WHO: 40 μg/L,
- USA: 5 μg/L.

Przepisy USA podają także dla tetrachloroetenu wartość MCLG[10] równą zero. Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że część z ludzi pijących wodę zawierającą tetrachloroeten w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może mieć problemy z wątrobą i być narażona na zwiększone ryzyko zachorowań na raka.

Tetrachloroeten uznaje się za substancję szkodliwą dla ekosystemów wodnych. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia tetrachloroeten wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a załącznika 9 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) ustanawia środowiskową normę jakości (EQS) dla tetrachloroetenu. Zgodnie z załącznikiem 9 w jednolitych częściach wód powierzchniowych stężenie średnioroczne tetrachloroetenu nie może przekroczyć 10 μg/L. Oczywiście EQS trzeba brać pod uwagę przy ocenie stanu wód podziemnych jeśli wody powierzchniowe są od nich zależne.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej” (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 1 μg/L tetrachloroetenu uważa się za czyste (klasa A). Stężenie tetrachloroetenu ponad 10 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 50 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Zawartość tetrachloroetenu w wodach jest najczęściej oznaczana w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012), łącznie z innymi lotnymi chlorowcopochodnymi węglowodorami alifatycznymi.

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) przedstawiają możliwość oceny zawartości

[10] MCLG to poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

benzenu metodą chromatografii gazowej (GC) (D1) oraz metodę chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (D2).

Bardzo istotną rzeczą jest właściwy pobór próbek wody. Ze względu na lotność tetrachloroetenu próbka powinna być natychmiast umieszczona w pojemniku szklanym, zamykanym bez pozostawienia banieczki powietrza. Wyjątkiem jest użycie specjalnych naczyń do techniki „headspace" (por. pkt. D3). W celu usunięcia zawiesin możliwa jest filtracja przez filtr 0,45 μm (preferowany jest szklany), ale tylko metodą ciśnieniową „on line" tzn. z urządzeniem filtracyjnym włączonym bezpośrednio do przewodu doprowadzającego próbkę wody (bez kontaktu z powietrzem – por. rys. 8.3).

D.1 Chromatografia gazowa (PN-EN ISO 10301, 2002))

W normie (PN-EN ISO 10301, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej" opisano dwie metody oznaczania łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów z zastosowaniem chromatografii gazowej: metodą ekstrakcji ciecz/ciecz lub metodą statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej.

Granica oznaczalności tetrachloroetenu tą metodą wynosi 0,1 μg/L (metoda ekstrakcji ciecz/ciecz) lub 0,2 μg/L (metoda statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej).

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń tetrachloroetenu tą metodą:

- 0,4–100 μg/L (AB 145);
- 0,2–26,7 μg/L (AB 176).

Zakresy te częściowo pozwalają na oznaczenie naturalnych stężeń tego wskaźnika w wodzie.

D.2 Chromatografia gazowa z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (PN-EN ISO 15680, 2008)

Metoda ta opisana jest w normie (PN-EN ISO 15680, 2008) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji.

Granica wykrywalności zależy w znacznym stopniu od zastosowanego detektora oraz warunków analizy. Podana w normie granica wykrywalności tetrachloroetenu kształtuje się na poziomie 0,068 μg/L. Zakres roboczy zazwyczaj rozciąga się do 100 μg/L.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych wykonane przez 23 laboratoria dla wody wodociągowej o stężeniu tetrachloroetenu na poziomie 0,2 μg/L dały względne odchylenie standardowe powtarzalności 5%, a odtwarzalności 23%.

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń tetrachloroetenu metodą GC-MS z analizą fazy nadpowierzchniowej *headspace*:

- 0,3–1000 μg/L (AB 283);
- 1–12 000 μg/L (AB 918).

Zakresy te nie pozwalają na oznaczenie naturalnych stężeń tego wskaźnika w wodzie.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania tetrachloroetenu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1 i D2.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D1: chromatografii gazowej (GC). Chromatografia gazowa (GC) z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (D2) może być metodą równoprawną.

Metoda GC musi być stosowana pod nadzorem analityków, posiadających duże doświadczenie w zakresie chromatografii gazowej oraz interpretacji chromatogramów. Laboratorium powinno potwierdzić zdolność do uzyskiwania akceptowalnych rezultatów przy śladowych zawartościach tetrachloroetenu. W tym celu należy przeprowadzić walidację metody w zakresie szerszym niż opisany w normie, a więc napisać procedurę badawczą opartą na tej normie.

E.2 Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności zależnie od celu prac, gdyż np. granica 15 μg/L wymagana przez przepisy (tab. 18.1) nie jest wystarczająca do oznaczenia tetrachloroetenu w stężeniach poniżej dopuszczalnej zawartości w wodach przeznaczonych do spożycia (10 μg/L).

F Literatura

Aurand K., Friesel P., Milde G., Neumayer V., 1981: *Behaviour of organic solvents in the environment*. [W] Studies in Environmental Science, vol. 17 p. 481-488. Amsterdam Elsevier.

Bjerg P.L., Tuxen N., Ask Reitzel L. Albrechtsen H., Kjeldsen P., 2011: *Natural Attenuation Processes in Landfill Leachate Plumes at Three Danish Sites*. l. 49, No. 5–GROUND WATER– l. 49, No. 5, September-October 2011 pp. 688-705.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Gilham R.W., Rao P.S.C., 1990: *Transport, distribution and fate of volatile organic compounds in groundwater.* [W] Significance and treatment of volatile organic compounds in water supplies. Chelsea Lewis Publ. p. 141-181.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1989, 1992: *Hydrogeologie*., 3, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

KOBiZE, 2012: *Materiał pomocniczy dotyczący Niemetanowych Lotnych Związków Organicznych (NMLZO)*. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. Warszawa. 19s.

Kret E., Kiecak A., Malina G., Szklarczyk T. 2011: *Ocena stanu chemicznego czwartorzędowych wód podziemnych w strefie ochronnej ujęcia Nowa Dęba*. WPH, vol.XV, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 445: 329-336.

Montgomery J.H., 2000: Groundwater chemicals. Desk Reference. Third edition CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 p.

Natural Attenuation, 1997: *Natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater: principles and practices*. (Prepared by the Industrial Members of the Bioremediation of Chlorinated Solvents Consortium of the Remediation Technologies Development Forum (RTDF). Beak International, Dow Chemical Company, DuPont Company, General Electric Company, Imperial Chemical Industries, Monsanto Company, Novartis Zeneca Inc.) Version 3.0 August 1997.

Oleszkiewicz J.A., 1992: *Zanieczyszczenie wód gruntowych trójchloroetylenem; zasięg problemu i najnowsze rozwiązania*. [W] Mat. kraj. konfer. nauk. techn. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi". Poznań PZiTS Oddz.w Poznaniu s. 183-200.

Osmęda-Ernst E., Witczak S., 1991: *Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publ. CPBP 04.10 z.56 s.201-215 SGGW-AR Warszawa.

Page W.G., 1981: *Comparison of groundwater and surface water for patterns and levels of contamination by toxic substances*. Environm. Sci and Technol. vol. 15 p. 1475-1481.

Pfaender F.K., 1990: *Biological transformations of volatile organic compounds in groundwater*. [W] Ram et al., op. cit. p. 205-226.

Ram N.M., Christman R.F., Cantor K.P., 1990: *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*. Lewis Publ. Chelsea 558 p.

Roberts P.V., Goltz M.N., Mackay D.M., 1986: *A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 3: Retardation estimates and mass balances for organic solutes*. Water Resources Res. vol. 22 p. 2047-2058.

SDWA, 2012: US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Sitek S., Kowalczyk A., 2011: *Występowanie trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodach podziemnych w rejonie Tarnowskich Gór*. WPH, vol. XV, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 445: 633–642.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22ndst edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Suarez M.P., Rifai H.S., 1999: *Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater*. Biorem. J. 3: pp 337-362.

USEPA, 1999: *Anaerobic biodegradation rates of organic chemicals in groundwater, a summary of field and laboratory studies*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Washington, DC 20460

van der Grift B., Gerritse J., 2006: *Occurrence and behaviour of organic substances in European groundwater*. [In]: Griffioen J. et al. - BRIDGE EU Project - Deliverable 7: State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. Final reference report.Chapter 6,

Vogel T.M., McCarthy P.L., 1983: *Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride and carbon dioxide under methanogenic conditions*. Appl. Environ. Microbiol. vol. 49 p. 1080-1083.

Weth D., Pielke M., 1989: *Studies for calculating the transport of volatile chlorinated hydrocarbons by suction of subsoil air to clean contaminated soils*. [W] Contaminant transport in groundwater. Symp. Proc. Stuttgart. p. 429-435. Kobus H.E., Kinzelbach W. [Eds] Rotterdam Balkema.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Zogorski J.S., Carter J.M., Ivahnenko T., Lapham W.W., Moran M.J., Rowe B.L., Squillace P.J., Toccalino P.L., 2006: The quality of our Nation's waters–Volatile organic compounds in the Nation's ground water and drinking-water supply wells: U.S. Geological Survey Circular 1292, 101 p.

PN-EN ISO 10301:2002: *Jakość wody – Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów - Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15680:2008: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej*. PKN, Warszawa.

15.17 Trichloroeten

Parametr	**Trichloroeten (C_2HCl_3)**	(CAS: 79-01-6)
Jednostki	μg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	C_2HCl_3	
Pochodzenie	A (N)	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0–3 μg/L	
Anomalie	5–n·100 μg/L	
Wartość progowa (TV), PL	50 μg/L	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	10 μg/L (EQS – stężenie średnioroczne)	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H, S	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	1 μg/L
	II	10 μg/L
	III	50 μg/L
	IV	100 μg/L
	V	>100 μg/L
MPL	EU	10 μg/L
	PL	10 μg/L
	WHO	70 μg/L
	USA	5 μg/L
Pobór próbek	pojemniki	S ciemne, korek ze szlifem
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm, szklany
	transport	w ciemności, +4°C, 24 h
Metody analityczne	COL	+
	GC	++
	GC-MS	++
	inne	+
PQL	5 μg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	131,39	
Toksyczność	T	
Parametry migracji	sorpcja	M-S, R = 1,1–7,0
	rozpad/biodegradacja	T (utl.), A1–B (red.), $t_{1/2} \approx$ 0,1–2,5 lat

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Trichloroeten (dawniej 1,1,2 trójchloroetylen, TRI, TCE) należy do grupy substancji organicznych lotnych (VOC) używanych głównie jako rozpuszczalniki. Są to niskocząsteczkowe chlorowane węglowodory alifatyczne.

Trichloroeten jest bezbarwną cieczą o zapachu chloroformu. Należy do cieczy o wysokiej gęstości (1,46 g/L w 20 °C), co sprawia, że przy przenikaniu do wód podziemnych większych ilości migruje w formie oddzielnej fazy ciekłej (DNAPL) i „tonie" w wodach podziemnych. Ciekły trichloroeten gromadzi się przy spągu warstwy wodonośnej (por. rozdz. 3.2 – rys. 3.15), odwrotnie niż ciecze lekkie (LNAPL), np. ropopochodne „pływające po powierzchni wód podziemnych".

Rozpuszczalność trichloroetenu w wodzie wynosi około 1300 mg/L w 9 °C (Montgomery, 2000), co powoduje, że przeniknięcie większych ilości tego rozpuszczalnika

może wytworzyć stężenie w fazie rozpuszczonej, wywołujące poważne zanieczyszczenie wód podziemnych.

Wysoka lotność (temp. wrzenia 87,2 °C) oraz niski współczynnik podziału między fazą gazową i wodną sprzyja szybkiemu ulatnianiu się trichloroetenu z wody przy kontakcie z atmosferą, co trzeba brać pod uwagę przy opróbowaniu wód. Wysoka lotność sprawia, że trichloroeten, podobnie jak inne lotne substancje organiczne, jest obecny w powietrzu, zwłaszcza w regionach miejsko-przemysłowych, i wraz z opadami może zasilać wody podziemne. Dotyczy to szczególnie rejonów pralni chemicznych i zakładów używających trichloroetenu do odtłuszczania metali. (Dojlido, 1995) podaje za (Pearson, 1982) przeciętne stężenia trichloroetenu w wodach opadowych na poziomie 0,005 do 0,15 μg/L, a w wodach powierzchniowych rzędu 0,5 μg/L przy maksymalnym stężeniu 1–20 μg/L.

Zawartości trichloroetenu podawane w wodach podziemnych dotyczą zazwyczaj poważnych, ale lokalnych zanieczyszczeń, związanych z przeciekami w postaci fazy ciekłej. Jako reprezentatywne wartości w skali regionalnej dla obszarów o różnym zagospodarowaniu można uznać dane (Page, 1981) oparte na systematycznym opróbowaniu 669 studni ujęciowych w rejonie New Jersey w latach 1977–1979. Trichloroeten (1,1,2 Trichloroetylen) został wykryty w 388 studniach. Średnie stężenie dla całości zbioru wynosiło 0,3 μg/L. Za aktualne w czasie pomiarów tło hydrogeochemiczne (90% frekwencji) uznano 2,8 μg/L, a wartość maksymalna wynosiła 607,8 μg/L.

Raport USGS z 2006 roku (Zogorski i in., 2006) podaje stężenia głównych rozpuszczalników w wodach podziemnych USA zazwyczaj na poziomie poniżej 1 μg/L (rys. 15.16.1).

(Sitek, Kowalczyk, 2011) opisują rozprzestrzenianie się tri- i tetrachloroetenu (TCE i PCE) w wodach podziemnych, w rejonie Tarnowskich Gór, w triasowym zbiorniku GZWP Gliwice. Obserwowane stężenia trichloroetenu wahały się w granicach od <1 do 175 μg/L. Systematyczny monitoring (rys. 15.16.2) o regionalnym charakterze (ponad 10 km) pokazuje długotrwałość procesu migracji i wskazuje na trudności szybkiego oczyszczenia środowiska, po likwidacji ognisk zanieczyszczeń emitujących TCE i PCE.

Podobne rozprzestrzenianie się trichloroetenu i tetrachloroetenu ale w porowych utworach czwartorzędowych opisują (Kret i in., 2011). Maksymalne stężenie trichloroetenu TCE podane przez autorów wynosiło 6130 mg/L, co przekracza granicę rozpuszczalności TCE, czyli migracja odbywa się prawdopodobnie częściowo w formie odrębnej fazy.

Trichloroeten ulega w czasie migracji w wodach podziemnych procesom sorpcji i biodegradacji (por. pkt. B), co jeszcze bardziej komplikuje procesy samooczyszczania się środowiska wód podziemnych.

Trichloroeten może tworzyć się w wodzie jako produkt biodegradacji tetrachloroetenu (por. rys. 15.16.4).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

Trichloroeten jest szeroko używanym rozpuszczalnikiem, co powoduje wiele skażeń wód podziemnych przez wycieki z instalacji, wylewiska ścieków, lotniska, odcieki ze składowisk odpadów (Aurand i in., 1981; Gilham, Rao, 1990; Domenico, Schwartz, 1990; Oleszkiewicz, 1992; Bjerg i in., 2011).

W przypadku przecieków i odcieków zasięg i stopień skażenia zależy od ilości przenikającej fazy ciekłej rozpuszczalnika i możliwości jej odparowania. Mała ilość może zostać zatrzymana już w strefie aeracji. Przy dostatecznie dużej objętości, co niestety często ma miejsce, rozpuszczalnik może osiągnąć zwierciadło wody podziemnej

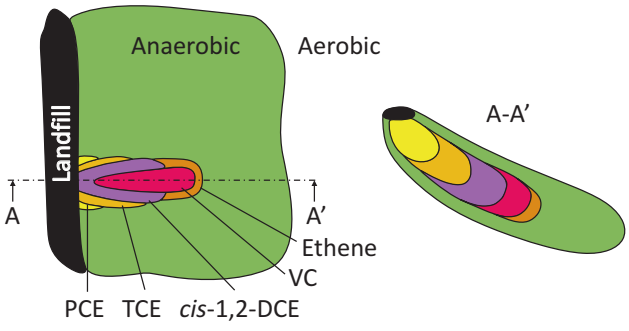
jako odrębna faza i w takiej formie może przenikać („tonąć”) do spągu warstwy wodonośnej (por. rys. 3.15 w tomie I). Ograniczone parowanie pod wodą i stosunkowo wysoka rozpuszczalność trichloroetenu (por. pkt. A), może wywoływać znaczne zanieczyszczenie wód podziemnych. Dla przykładu „Groundwater Pollution News” informował pod koniec lat 80. XX w., że oczyszczenie wód podziemnych z trichloroetenu w jednym tylko rejonie Kalifornii (Mountain View) może kosztować 55 mln USD i zająć około 300 lat. Potwierdza to aktualny stan po ponad 20 latach remediacji w ramach akcji Superfund. Nadal w rejonie Mountain View skażenie jest obecne w środowisku i wymaga dalszych działań remediacyjnych.

Zanieczyszczenia wód podziemnych trichloroetenem mogą być odnotowywane od początku XX wieku, kiedy zaczęto produkcję trichloroetenu. Produkcja rosła, osiągając w USA maksimum około 1970 roku. Od tego czasu nastąpiło znaczne ograniczenie produkcji, między innymi ze względu na wpływ na środowisko (Zogorski i in., 2006). Również w Unii Europejskiej ogranicza się emisję tego typu substancji do środowiska przez odpowiednie zabiegi kontrolne (KOBiZE, 2012).

Warunki określające migrację trichloroetenu, rozpoznane w literaturze, wskazują, że ulega on sorpcji i biodegradacji. Dane literaturowe wskazują na małą lub średnią intensywność sorpcji trichloroetenu przez piaszczyste utwory warstwy wodonośnej. Opóźnienie wywołane sorpcją wynosi $R = 1{,}1$ do 7 razy (rys. 3.19).

Trichloroeten ulega biodegradacji w warunkach anaerobowych. W warunkach utleniających trichloroeten jest trwały (Pfaender, 1990). W anaerobowym środowisku może być, zależnie od warunków, w klasie substancji bardzo szybko, szybko lub średnio degradowanych – klasa A1 do B – wg (Osmęda-Ernst, Witczak, 1991a). Czas połowicznej degradacji $t_{1/2} = 0{,}1$–$2{,}5$ roku (rys. 3.20). Według (USEPA, 1999) czasy połowicznej biodegradacji trichloroetenu mogą przyjmować wartości od 17 do 433 dni z odchyleniem standardowym około 80 dni. (Suarez, Rifai, 1999) podają średni $t_{1/2} = 230$ dni (za (van der Grift, Gerritse, 2006)).

W czasie biodegradacji trichloroeten (TCE) może przechodzić w dichloroetan (DCE), chlorek winylu (VC) i eten do metanu (Vogel, McCarthy, 1983; Pfaender, 1990). Obecność chlorku winylu (VC) jest zazwyczaj uznawana za wskaźnik, że zanieczyszczenie jest stare i uległo w znacznej mierze biodegradacji (rys. 15.16.4, rys. 15.17.1). (Chapman i in., 2007) w interesującym opisie migracji trichloroetenu w utworach piaszczystych (TCE od 27 do 5868 μg/L) dokumentują biodegradację TCE do DCE ale nie stwierdzają chlorku winylu.



Rysunek 15.17.1. Model konceptualny zmian form migracyjnych pochodnych tetrachloroetenu PCE i trichloroetenu TCE w planie (część lewa) i przekroju (A–A') pod składowiskiem odpadów komunalnych (Landfill) wg (Bjerg i in., 2011).

Trzeba mieć na uwadze, że produkt rozpadu (chlorek winylu VC) ma dużo ostrzejszą niż trichloroeten, dopuszczalną zawartość w wodach przeznaczonych do spożycia (0,5 μg/L w Polsce i UE, 0,3 μg/L wg (WHO, 2011).

Najistotniejszym czynnikiem eliminującym trichloroeten z wód podziemnych o swobodnym zwierciadle wody, jest ewaporacja, wynikająca z wysokiej lotności trichloroetenu.

C Toksyczność

Trichloroeten jest uważany za składnik rakotwórczy w stosunku do zwierząt i prawdopodobnie do człowieka. Większe stężenia wywołują uszkodzenia wątroby i nerek (Ram i in., 1990). Stężenie toksyczne dla ryb (LC 50/24h) wynosi 16 mg/L (Dojlido, 1995). Trichloroeten może być wchłaniany także przez skórę i płuca, np. przy kąpieli w zanieczyszczonych wodach.

Stężenie trichloroetenu w wodzie pitnej, wywołujące ryzyko dla zdrowia przy korzystaniu z wody w ciągu całego życia ocenia się na ponad 300 μg/L (Ram i in., 1990).

Dopuszczalne stężenia trichloroetenu w wodach pitnych są następujące:

- POLSKA 10 μg/L (dotyczy sumy tri- oraz tetrachloroetenu),
- EU 10 μg/L (dotyczy sumy tri- oraz tetrachloroetenu),
- WHO 70 μg/L,
- USA 5 μg/L.

Przepisy USA podają także dla trichloroetenu wartość MCLG[11] równą zero. Wg (SDWA, 2012) ogólna ocena w języku nietechnicznym podsumowuje, że część z ludzi pijących wodę zawierającą trichloroeten w stężeniach wyższych od MPL przez wiele lat, może mieć problemy z wątrobą i być narażona na zwiększone ryzyko zachorowań na raka.

Tichloroeten uznaje się za substancję szkodliwą dla ekosystemów wodnych. Wynikające stąd rozporządzenie Ministra Środowiska (RMŚ, 2011b) wymienia trichloroeten wśród substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, a zał. 9 do tego rozporządzenia (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545) ustanawia środowiskową normę jakości (EQS) dla trichloroetenu. Zgodnie z załącznikiem 9 w jednolitych częściach wód powierzchniowych stężenie średnioroczne trichloroetenu nie może przekroczyć 10 μg/L. Oczywiście EQS trzeba brać pod uwagę przy ocenie stanu wód podziemnych jeśli wody powierzchniowe są od nich zależne.

Według popularnej w Europie tzw. „Listy holenderskiej” (Hölting, 1992; Harbauer Uweltkalender, 1994), wody podziemne o zawartości poniżej 1 μg/L trichloroetenu uważa się za czyste (klasa A). Stężenie trichloroetenu ponad 10 μg/L powinno być sygnałem do szczegółowego rozpoznania (klasa B), a ponad 50 μg/L traktowane jest jako zanieczyszczenie wymagające działań zapobiegawczych i remediacji (klasa C).

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

Zawartość trichloroetenu w wodach jest najczęściej oznaczana w laboratoriach stałych (Standard methods, 2012), łącznie z innymi lotnymi chlorowcopochodnymi węglowodorami alifatycznymi.

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) przedstawiają możliwość oceny zawartości trichloroetenu metodą chromatografii gazowej (GC) (D1) oraz metodę chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (D2).

[11] MCLG to poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

Bardzo istotną rzeczą jest właściwy pobór próbek wody. Ze względu na lotność trichloroetenu próbka powinna być natychmiast umieszczona w pojemniku szklanym, zamykanym bez pozostawienia banieczki powietrza. Wyjątkiem jest użycie specjalnych naczyń do techniki „headspace" (por. pkt. D3). W celu usunięcia zawiesin możliwa jest filtracja przez filtr 0,45 μm (preferowany jest szklany), ale tylko metodą ciśnieniową „on line" tzn. z urządzeniem filtracyjnym włączonym bezpośrednio do przewodu doprowadzającego próbkę wody (bez kontaktu z powietrzem – por. rys. 8.3).

D.1 Chromatografia gazowa (PN-EN ISO 10301, 2002)

W normie (PN-EN ISO 10301, 2002) „Jakość wody – Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej" opisano dwie metody oznaczania łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów z zastosowaniem chromatografii gazowej: metodą ekstrakcji ciecz/ciecz lub metodą statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej.

Granica oznaczalności trichloroetenu tą metodą wynosi 0,05–0,1 μg/L (metoda ekstrakcji ciecz/ciecz) lub 0,2 μg/L (metoda statycznej analizy fazy nadpowierzchniowej).

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń trichloroetenu tą metodą:

- 0,4–100 μg/L (AB 145);
- 0,2–24,1 μg/L (AB 176).

Zakresy te częściowo pozwalają na oznaczenie naturalnych stężeń tego wskaźnika w wodzie.

D.2 Chromatografia gazowa z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (PN-EN ISO 15680, 2008)

Metoda ta opisana jest w normie (PN-EN ISO 15680, 2008) „Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji.

Granica wykrywalności zależy w znacznym stopniu od zastosowanego detektora oraz warunków analizy. Podana w normie granica wykrywalności trichloroetenu kształtuje się na poziomie 0,067 μg/L. Zakres roboczy zazwyczaj rozciąga się do 100 μg/L.

Wyniki badań międzylaboratoryjnych wykonane przez 23 laboratoria dla wody wodociągowej o stężeniu trichloroetenu na poziomie 0,2 μg/L dały względne odchylenie standardowe powtarzalności 4%, a odtwarzalności 22%.

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania wód deklarują następujące zakresy oznaczeń trichloroetenu metodą GC-MS z analizą fazy nadpowierzchniowej *headspace*:

- 0,3 – 1000 μg/L (AB 283);
- 1 – 12 000 μg/L (AB 918).

Zakresy te częściowo pozwalają na oznaczenie naturalnych stężeń tego wskaźnika w wodzie.

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania triachloroetenu w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1 i D2.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D1: chromatografii gazowej (GC). Chromatografia gazowa (GC) z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej – GC-MS P&T (D2) może być metodą równoprawną.

Metoda GC musi być stosowana pod nadzorem analityków, posiadających duże doświadczenie w zakresie chromatografii gazowej oraz interpretacji chromatogramów. Laboratorium powinno potwierdzić zdolność do uzyskiwania akceptowalnych rezultatów przy śladowych zawartościach trichloroetenu. W tym celu należy przeprowadzić walidację metody w zakresie szerszym niż opisany w normie, a więc napisać procedurę badawczą opartą na tej normie.

E.2 Przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy uzgodnić wymaganą przez zleceniodawcę granicę oznaczalności zależnie od celu prac, gdyż np. granica 15 μg/L wymagana przez przepisy (tab. 18.1) nie jest wystarczająca do oznaczenia trichloroetenu w stężeniach poniżej dopuszczalnej zawartości w wodach przeznaczonych do spożycia (10 μg/L).

F Literatura

Aurand K., Friesel P., Milde G., Neumayer V., 1981: *Behaviour of organic solvents in the environment*. [W] Studies in Environmental Science, vol. 17 p. 481-488. Amsterdam Elsevier.

Bjerg P.L., Tuxen N., Ask Reitzel L. Albrechtsen H., Kjeldsen P., 2011: Natural Attenuation Processes in Landfill Leachate Plumes at Three Danish Sites. l. 49, No. 5–GROUND WATER– l. 49, No. 5, September-October 2011 pp. 688-705.

Brass J.H., 1990: *Analytical Methods for Volatile Organic Compounds Determination*. [W:] Ram N.M. et al., Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies. Chelsea Lewis Publ. Inc. p. 57-72.

Chapman S.W., Beth L., Parker B.L., Cherry J.A., Aravena R., Hunkeler D., 2007: *Groundwater-surface water interaction and its role on TCE groundwater plume attenuation*. Journal of Contaminant Hydrology 91, 203–232

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Domenico P.A., Schwartz F., 1991: *Physical and chemical hydrogeology*. 824 pp. John Wiley and Sons Inc., New York.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. [Eds], 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio 804 pp.

Gilham R.W., Rao P.S.C., 1990: *Transport, distribution and fate of volatile organic compounds in groundwater.* [W] Significance and treatment of volatile organic compounds in water supplies. Chelsea Lewis Publ. p. 141-181.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hölting B., 1989, 1992: *Hydrogeologie*, 3, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

KOBiZE, 2012: Materiał pomocniczy dotyczący Niemetanowych Lotnych Związków Organicznych (NMLZO). Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. Warszawa. 19s.

Kret E., Kiecak A., Malina G., Szklarczyk T. 2011: Ocena stanu chemicznego czwartorzędowych wód podziemnych w strefie ochronnej ujęcia Nowa Dęba. WPH,vol.XV, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 445: 329-336.

Montgomery J.H., 2000: Groundwater chemicals. Desk Reference. Third edition CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 p.

Oleszkiewicz J.A., 1992: *Zanieczyszczenie wód gruntowych trójchloroetylenem; zasięg problemu i najnowsze rozwiązania*. [W] Mat. kraj. konfer. nauk. techn. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi". Poznań PZiTS Oddz. w Poznaniu s.183-200.

Osmęda-Ernst E., Witczak S., 1991: *Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publ. CPBP 04.10 z.56 s. 201-215 SGGW-AR Warszawa.

Page W.G., 1981: *Comparison of groundwater and surface water for patterns and levels of contamination by toxic substances*. Environm. Sci and Technol. vol. 15 p. 1475-1481.

Pfaender F.K., 1990: *Biological transformations of volatile organic compounds in groundwater*. [W] Ram et al., op. cit. p. 205-226.

Ram N.M., Christman R.F., Cantor K.P., 1990: *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*. Lewis Publ. Chelsea 558 p.

SDWA, 2012: US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012.

Sitek S., Kowalczyk A., 2011: *Występowanie trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodach podziemnych w rejonie Tarnowskich Gór*. WPH, vol. XV, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 445: 633–642.

Soniassy R.D., 1992: *Analiza środowiska. Techniki instrumentalne*. Warszawa PIOŚ. Bibl. Monit. Środowiska. 92.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. (Editors: Clesceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Suarez M.P., Rifai H.S., 1999: *Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater*. Biorem. J. 3: pp 337-362.

USEPA, 1991: *Methods for the determination of organic compounds in drinking water*. US Env. Protection Agency. Office of Res. and Devel. EPA/600/4-88/039. Revised July 1991. Washington.

USEPA, 1999: *Anaerobic biodegradation rates of organic chemicals in groundwater, a summary of field and laboratory studies*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Washington, DC 20460

van der Grift B., Gerritse J., 2006: *Occurrence and behaviour of organic substances in European groundwater*. [In]: Griffioen J. et al. - BRIDGE EU Project - Deliverable 7: State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. Final reference report, ch. 6.

Vogel T.M., McCarthy P.L., 1983: *Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride and carbon dioxide under methanogenic conditions*. Appl. Environ. Microbiol. vol. 49 p. 1080-1083

Wershaw R.L., Fishman M.J., Grabbe R.R., Lowe L.E., 1987: *Methods for the determination of organic substances in water and fluvial sediments*. Techn. of Water-Resources Invest. of the US Geol. Surv. Book 5 Chpt. A3, 80 p. Washington.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Zogorski J.S., Carter J.M., Ivahnenko T., Lapham W.W., Moran M.J., Rowe B.L., Squillace P.J., Toccalino P.L., 2006: *The quality of our Nation's waters–Volatile organic compounds in the Nation's ground water and drinking-water supply wells*. U.S. Geological Survey Circular 1292, 101 p.

PN-EN ISO 10301:2002: *Jakość wody – Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15680:2008: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej*. PKN, Warszawa.

PN-C-046290-01:1977: *Badanie zawartości trójchloroetylenu metodą kolorymetryczną* (obow. od 1.1.78 r.).

15.18 WWA (benzo-a-piren)

Parametr	WWA	
Jednostki	μg/L	
Typowe formy występowania w wodzie	rozpuszczone, koloidalne, zawiesina	
Pochodzenie	N, A	
Naturalne tło hydrogeochemiczne	0,001-0,01 μg/L	
Anomalie	0,01–n·10 μg/L	
Wartość progowa (TV), PL	0,3 μg/L (suma 6WWA wg tab. 15.18.1)	
Środowiskowa norma jakości (EQS) lub wartość progowa (TV) dla wód powierzchniowych	patrz tab. 15.18.1	
Przyczyna włączenia parametru do klasyfikacji	H	
Klasy jakości wód podziemnych, PL	I	0,1 μg/L
	II	0,2 μg/L
	III	0,3 μg/L
	IV	0,5 μg/L
	V	>0,5 μg/L
MPL	EU	0,1 μg/L
	PL	0,1 μg/L
	WHO	0,7 μg/L (BaP)
	USA	0,2 μg/L (BaP)
Pobór próbek	pojemniki	S
	obróbka w terenie	filtracja 0,45 μm, szklany
	transport	w ciemności, +2–5°C, 24 h
Metody analityczne	GC	+
	GC-MS	+
	HPLC	++
	inne	++
PQL	0,04 μg/L	
Masa atomowa/cząsteczkowa	262,32	
Toksyczność	karcenogenny	
Parametry migracji	sorpcja	(N) R$\approx n\cdot$104
	rozpad/biodegradacja	A1 (utl.)

A Występowanie w wodach podziemnych, spotykane stężenia

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, ang. PAH), stanowią szeroką grupę substancji organicznych, występujących w wodach i uznawanych za szkodliwe dla zdrowia. Benzo-a-piren (synonim 3,4 benzopiren), omówiony w rozdz. 15.12, jest przedstawicielem WWA, stwarzającym największe zagrożenie, jako składnik kancerogenny (rakotwórczy). Granica dopuszczalnej zawartości benzo-a-pirenu w wodzie pitnej ustalona jest w Polsce na 10 ng/L (0,01 μg/L). Pozostałe WWA nie są normowane indywidualnie, ale kilka spośród nich jest oceniane jako suma WWA.

Suma WWA w różnych regulacjach i różnych okresach czasu jest i była różna, z czego trzeba sobie zdawać sprawę porównując archiwalne wyniki wykonywane dla różnych celów i w różnych latach. Stan aktualny na 2012 rok wyjaśnia tabela 15.18.1. Zwraca uwagę ograniczenie zawartości WWA w przepisach WHO i USA tylko do jednego przedstawiciela tej grupy (benzo-a-piren).

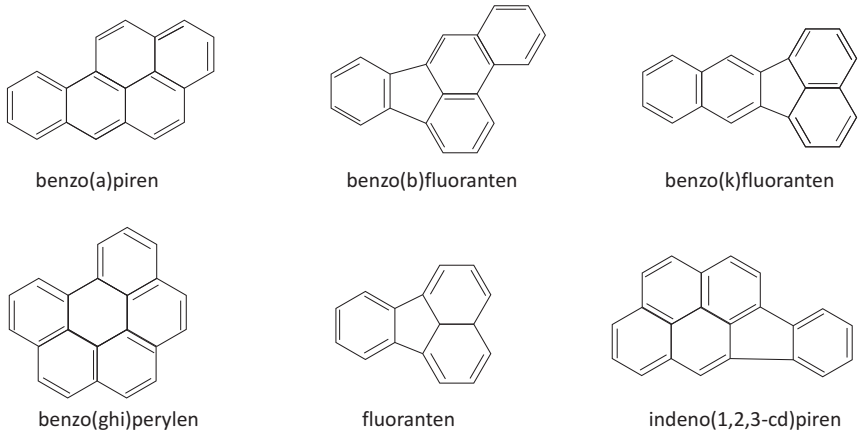
Tabela 15.18.1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA stanowiące podstawę obliczania ich sumy w regulacjach dot. stanu chemicznego wód podziemnych i powierzchniowych oraz jakości wód przeznaczonych do spożycia.

Nazwa WWA	Suma WWA[1)]	EQS[2)]	Wody przeznaczone do spożycia		
			MPL Polska i UE[3)]	WHO[4)]	MPL USA[5)]
benzo-a-piren	+	indywidualnie	indywidualnie	indywidualnie	indywidualnie
benzo-b-fluoranten	+	suma	+	—	—
benzo-k-fluoranten	+	dwóch	+	—	—
benzo-g,h,i-perylen	+	suma	+	—	—
indeno-1,2,3-c,d-piren	+	dwóch	+	—	—
dibenzo-a,h-antracen	+	—	—	—	—
fluoranten	—	indywidualnie	—	—	—

1) wg monitoringu JCWPd (RMŚ, 2011c)
2) środowiskowe normy jakości (EQS) dla WWA w wodach powierzchn (RMŚ, 2011b)
3) wg (RMZ, 2010)
4) wg (WHO, 2011, 2003e)
5) wg (SDWA, 2012)

Wynika to z faktu, że WWA występują zawsze w mieszaninie i obecność benzo-a-pirenu jest również wskaźnikiem obecności innych WWA.

WWA to ciała stałe. Benzo-a-piren tworzy żółte kryształy bez zapachu (Montgomery, 2000). Niektóre WWA ulegają sublimacji w temperaturze pokojowej (Bąbelek, 1987). WWA są związkami aromatycznymi, zbudowanymi z pierścieni benzenu, mających wspólne dwa atomy węgla. Najniższy WWA, to naftalen $C_{10}H_8$ złożony z dwu połączonych pierścieni. Benzo-a-piren $C_{20}H_{12}$ ma pięć pierścieni (por. rys. 15.18.1).



Rysunek 15.18.1. Wzory strukturalne podstawowych WWA wg (Montgomery, 2000).

Rozpuszczalność WWA w wodzie jest bardzo niska (por. tab. 15.18.2). Mimo to, np. rozpuszczalność benzo-a-pirenu (ok. 3,8 μg/L w 25 °C) jest wystarczająca dla wielokrotnego przekroczenia dopuszczalnych zawartości w wodzie pitnej (0,01 μg/L – Polska).

Benzo-a-piren, podobnie jak inne WWA występujące w wodach podziemnych, może być pochodzenia naturalnego i antropogenicznego.

WWA mogą być syntetyzowane przez mikroorganizmy i rośliny zarówno w warunkach aerobowych, jak i anaerobowych (Dojlido, 1995). WWA powstają w procesach przemian naturalnych materii organicznej i występują w paliwach kopalnych. W nie-

Tabela 15.18.2. Wybrane własności podstawowych WWA (wg (Montgomery, 2000) z uzupełnieniem).

Lp.	Nazwa WWA	Skrót	Wzór empiryczny	Masa cząsteczkowa	Rozpuszczalność[1)] [μg/L]	Kancero-genność[2)]	log(K_{OW})
1.	bezno-a-piren	B(a)P	$C_{20}H_{12}$	252,32	3,8	+++	5,99
2.	benzo-b-fluoranten	B(b)F	$C_{20}H_{12}$	252,32	1,2	+++	6,57
3.	benzo-k-fluoranten	B(k)F	$C_{20}H_{12}$	252,32	0,55	—	6,85
4.	benzo-g,h,i-perylen	BhgiP	$C_{22}H_{12}$	276,34	0,26	—	7,10
5.	fluoranten	Fl	$C_{16}H_{10}$	202,26	260,0	—	4,62
6.	indeno-1,2,3-c,d-piren	IP	$C_{22}H_{12}$	276,34	62,0	+	5,97
7.	dibenzo-a,h-antracen	DBA	$C_{22}H_{14}$	278,36	2,49	+++	6,50

[1)] rozpuszczalność w wodzie w 25 °C
[2)] kancerogenność względna wg (Dojlido, 1995): +++ – silna, ++ – umiarkowana, + – słaba, — – zerowa

których gatunkach ropy naftowej ich stężenie może dochodzić do 1300–1600 μg/L (Moore, Ramamoorthy, 1984). Źródłem WWA w atmosferze, a pośrednio w wodach, mogą być również pożary lasów i traw oraz erupcje wulkanów.

Antropogeniczne źródła łączą się ze spalaniem paliw (węgiel, ropa naftowa, pirolityczne otrzymywanie węgla drzewnego, otrzymywanie koksu). Dotyczy to także spalania odpadów różnego typu. Istotnym źródłem w rejonie dróg jest zmywanie ścierającej się nawierzchni asfaltowej, opon samochodowych i emisja spalin przez pojazdy samochodowe (Dojlido, 1995). Szereg ścieków przemysłowych i odpadów stałych może zawierać WWA.

Typowe stężenia sumy WWA w wodach są wg (Bąbelek, 1987) następujące:

- Wody podziemne niezanieczyszczone: 0,001–0,01 μg/L,
- Wody słabo zanieczyszczone: 0,0–0,05 μg/L,
- Wody zanieczyszczone: ponad 0,05 μg/L.

Wg (Bąbelek, 1987), tło regionalne zawartości sumy WWA w zwykłych wodach podziemnych Sudetów było w latach 1983–1986 w granicach 0,080–0,160 μg/L, a benzo-a-pirenu 0,006–0,010 μg/L. Podobne stężenia WWA stwierdzono w wodach mineralnych Sudetów. Podane wartości można traktować jako zbliżone do aktualnego tła hydrogeochemicznego wód podziemnych w Polsce. Stężenia sumy WWA w mało zanieczyszczonych wodach powierzchniowych są rzędu 0,050–0,250 μg/L, a w wodach silnie zanieczyszczonych mogą przekraczać 1 μg/L (Dojlido, 1995).

B Typowe przyczyny anomalnie występujących stężeń

WWA mogą przenikać do wód podziemnych w większych stężeniach, w pobliżu ognisk zanieczyszczeń emitujących WWA przez powietrze oraz odpady ciekłe i stałe. Do takich ognisk zanieczyszczeń należą m.in. rafinerie i obiekty magazynowania i dystrybucji ropopochodnych oraz obiekty gazyfikacji węgla. Rejony w pobliżu spalania i pirolizy różnego rodzaju paliw i odpadów mogą być zanieczyszczane WWA przenoszonymi drogą powietrzną (głównie na sadzy i pyłach) oraz w odpadach stałych, np. żużlach, i w ściekach. Ogniskami zanieczyszczeń WWA mogą być ścieki komunalne, w tym burzowe, spłukujące zanieczyszczenia z ulic (ścieranie asfaltu, opon, spaliny samochodowe). Podobnym ogniskiem zanieczyszczeń mogą być wody powierzchniowe i ich osady denne, np. w rejonie ujęć brzegowych. (Rejman, 2000) przytacza podwyższone stężenia WWA w ujęciach infiltracyjnych dla miasta Wrocławia, w tym benzo-a-piren

na poziomie 2,5 do 7,5 ng/L przy stężeniu w rzece zasilającej ujęcie na poziomie $<$DL (*detection limit*) do 304 ng/L.

Odcieki z szeregu składowisk odpadów stałych zawierają podwyższone stężenia WWA. (Twardowska i in., 1989; Twardowska, 1991) przedstawia stężenia WWA wymywane z odpadów odlewniczych i hutniczych, przekraczające np. kilkadziesiąt razy normę dla benzo-a-pirenu.

W pobliżu ww. ognisk zanieczyszczeń stężenia benzo(a)pirenu mogą osiągać rząd kilku μg/L, tzn. bliski granicy jego rozpuszczalności w wodzie. Rozpuszczalność benzo(a)pirenu i innych WWA może znacznie wzrosnąć w obecności detergentów (środków powierzchniowo-czynnych).

Migracja WWA w płytkich wodach podziemnych ograniczana jest przez fotolizę i ulatnianie się (część WWA posiada zdolność do sublimacji). Sorpcja WWA na materiale warstwy wodonośnej, oceniana teoretycznie (Roberts, Valocchi, 1981) na podstawie stałej podziału K_{OW}, jest bardzo duża (współczynnik opóźnienia R rzędu 10^4 – klasa N wg tab. 12.2), co oznacza, że większe stężenie WWA powinno być stwierdzane tylko lokalnie, bardzo blisko ogniska zanieczyszczeń.

Biodegradacja WWA przez mikroorganizmy (np. glebowe) jest istotnym czynnikiem eliminującym te zanieczyszczenia z wód, tworząc metabolity w postaci związków fenolowych i kwasów organicznych (Moore, Ramamoorthy, 1984). Czas połowicznego rozpadu w strefie aeracji może być czasem bardzo krótkim w warunkach utleniających, rzędu kilku miesięcy (Werner, 1989; Montgomery, 2000), a nawet kilku dni (Maliszewska-Kordybach, Mardarowicz, 1994).

C Toksyczność

Większość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA jest podejrzewana lub uznawana za substancje rakotwórcze w stosunku do człowieka (por. tab. 15.18.2). Za najbardziej niebezpieczny uznawany jest benzo(a)piren (Moore, Ramamoorthy, 1984). Dobra rozpuszczalność w tłuszczach powoduje kumulację WWA i zwiększone zagrożenie u człowieka. Woda jest jednym z potencjalnych źródeł WWA w organizmie, chociaż znacznie więcej WWA można wchłonąć z żywnością (Smoczyński, Amarowicz, 1988). Szacuje się, że człowiek przyjmuje w ciągu roku 3–4 mg BaP z żywnością, 0,1 mg z tłuszczami roślinnymi, a tylko 0,05 mg z wodą pitną (Pawłowski, 1990).

Szkodliwość powoduje, że dopuszczalne zawartości WWA w wodach pitnych są bardzo ostre, szczególnie dla bezo-a-pirenu. Przy tym w różnych regulacjach prawnych różnie traktowana jest suma WWA, na co zwrócono uwagę w rozdziale B (tab. 15.18.2). Polskie przepisy dotyczące wód przeznaczonych do spożycia (RMZ, 2010) biorą aktualnie jako sumę WWA 4 substancje (benzo-b-fluoranten, benzo-k-fluoranten, benzo-g,h,i-perylen i indeno-1,2,3-c,d-piren). Benzo-a-piren posiada indywidualną normę (por. rozdz. 15.12). Przy wykorzystywaniu analiz archiwalnych trzeba brać pod uwagę fakt, że suma WWA dotyczyć mogła w innych okresach czasu innego zestawu substancji.

Przepisy WHO (WHO, 2011) i USA (SDWA, 2012) nie regulują zawartości sumy WWA, ograniczając się tylko do jednego przedstawiciela tej grupy (benzo-a-pirenu). Wynika to z faktu, że WWA występują zawsze w mieszaninie i obecność najbardziej niebezpiecznego benzopirenu jest również wskaźnikiem obecności innych WWA.

- POLSKA: 0,1 μg/L (suma 4 WWA); 0,01 μg/L (B(a)P),
- EU: 0,1 μg/L (suma 4 WWA); 0,01 μg/L (B(a)P),
- WHO: 0,7 μg/L B(a)P,
- USA: 0,2 μg/L B(a)P.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) znajdują się na liście substancji priorytetowych w polityce wodnej Unii Europejskiej (RMŚ, 2011c). Substancje takie powinny być eliminowane ze ścieków wprowadzanych do ziemi lub ograniczane w innych ściekach. Dla tego typu substancji wprowadzono w Unii Europejskiej środowiskową normę jakości (EQS) dla wód powierzchniowych (RMŚ, 2011b). Zgodnie z załącznikiem 9 do rozporządzenia średnioroczne stężenia określonych WWA w Jednolitych Częściach Wód Powierzchniowych nie mogą przekroczyć:

- benzopiren – 0,05 μg/L (maksymalne 0,10 μg/L),
- suma benzo-b-fluorantenu i benzo-k-fluorantenu – 0,03 μg/L,
- suma benzo-g,h,i-perylenu i indeno-1,2,3-c,d-piren – 0,002 μg/L,
- fluoranten – 0,1 μg/L (maksymalne 1 μg/L).

Fluoranten jest traktowany dla wód powierzchniowych jako dodatkowy wskaźnik innych bardziej niebezpiecznych WWA.

D Stosowane metody analityczne terenowe i laboratoryjne

WWA należą do grupy mikrozanieczyszczeń organicznych, występujących w wodach w stężeniach rzędu nanogramów na litr. Podstawowym problemem przy ich oznaczaniu jest wyodrębnienie WWA, zwykle metodą ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi (cyklohexan, chlorek metylenu). Stosuje się również zatężanie na sorbentach stałych (LSE – *Liquid-Solid-Extraction*) (Soniassy, 1992). Zazwyczaj uzyskane ekstrakty są zanieczyszczone substancjami przeszkadzającymi i wymagają szeregu procedur oczyszczania. Znaczną część kosztów analizy pochłania procedura zatężania i oczyszczania ekstraktów.

Metody referencyjne, które powinny być stosowane w monitoringu środowiska wodnego do rozdzielenia i oznaczenia WWA (wg (RMŚ, 2011a) – por. tab. 18.2) to metody chromatograficzne:

- chromatografia cieczowa (HPLC, UPLC) (D1),
- RP HPLC z detekcją spektrofluorometryczną lub UV-VIS (D2),
- Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS) (D3).

Są to w praktyce podstawowe metody oznaczania WWA w wodzie (Standard methods, 2012).

Ze względu na uleganie przez WWA procesom fotolizy, próbki wody (zazwyczaj 2 do 2,5 litra) powinny być pobierane do butelek szklanych z ciemnego szkła, zamykanych szczelnie, doszlifowanym korkiem szklanym lub nakrętką z podkładką teflonową.

D.1 Chromatografia cieczowa (HPLC, UPLC) (PN-EN ISO 17993, 2005)

Norma (PN-EN ISO 17993, 2005) opisuje sposób oznaczania 15 wybranych WWA w wodzie do spożycia i wodzie podziemnej, w stężeniach wyższych niż 0,005 μg/L dla każdego pojedynczego związku metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz. Metoda ta może mieć zastosowanie do oznaczania innych WWA pod warunkiem jej sprawdzenia w każdym przypadku.

Zasada metody polega na tym, że WWA obecne w próbce wodnej są z niej ekstrahowane za pomocą heksanu. Ekstrakt jest zatężany przez odparowanie a pozostałość rozpuszczana w rozpuszczalniku odpowiednim do analizy HPLC. W razie potrzeby, przed analizą ekstrakty z wody powierzchniowej lub z bardziej zanieczyszczonych próbek wody są oczyszczane metodą chromatografii na żelu krzemionkowym. WWA są rozdzielane metodą HPLC na odpowiedniej fazie stacjonarnej z zastosowaniem elucji gradientowej. Identyfikacja i oznaczanie ilościowe są wykonywane za pomocą detekcji florescencyjnej z programowaniem długości fal wzbudzającej i emitowanej.

Do pobierania i przechowywania próbek należy używać pojemników, które w czasie kontaktu nie będą wpływać na próbkę (najlepiej stal lub szkło). W trakcie pobierania, przechowywania i ekstrakcji próbek nie należy używać tworzyw sztucznych i innych materiałów organicznych.

Zgodnie z normą, jeżeli używane są automatyczne aparaty do pobierania próbek, trzeba unikać stosowania rurek wykonanych z materiałów gumowych lub silikonowych. Przed pobraniem próbki do badań przepłukać przewody pobieraną wodą. Szczegółowe wytyczne są zawarte w normie (PN-EN ISO 5667-3, 2005). Próbki należy również zabezpieczyć przed bezpośrednim działaniem światła słonecznego i dłuższym przebywaniem na świetle. Podczas przechowywania próbek mogą wystąpić straty WWA powodowane adsorpcją na ściankach pojemników. Wielkość tych strat zależy od czasu przechowywania.

W oznaczaniu HPLC mogą przeszkadzać związki, które fluoryzują lub tłumią fluorescencję i jednocześnie wymywają się razem z oznaczanymi WWA. Mogą one prowadzić do niecałkowitego rozdzielenia sygnałów co powoduje nakładanie się pików i, w zależności od ich wielkości, wpływać na dokładność i precyzję wyników oznaczeń.

Precyzja oznaczeń poszczególnych WWA w warunkach powtarzalności zmienia się w zakresie od 2 do 5%, a w warunkach odtwarzalności nie przekracza 10% (PN-EN ISO 17993, 2005).

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód deklarują następujące zakresy oznaczeń WWA tą metodą:

- 0,002–0,030 μg/L (AB 145),
- 0,005–1 μg/L (AB 176).

D.2 Wyskosprawna chromatografia cieczowa w odwróconym układzie faz (metodyka GIOŚ-008.95-WS.3)

Metoda opiera się na ekstrakcji WWA ze środowiska wodnego rozpuszczalnikiem, oczyszczaniu ekstraktu na sorbencie polarnym, zatężeniu i analizie metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej RP HHPLC z detekcją spektrofluorymetryczną lub UV-VIS (zakres oznaczania od 0,2 ng/L).

D.3 Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS) (Standard methods, 2012)

Analizę wykonuje się chromatografem gazowym, sprzęgniętym z detektorem w postaci spektrometru masowego, zgodnie z zaleceniami instrukcji wykorzystywanego sprzętu. Próbka jest ekstrahowana chlorkiem metylenu przy pH > 11, a następnie przy pH < 2. Ekstrakt suszy się, zatęża i analizuje metodą GC/MS.

Granice oznaczalności uzależnione są czułości przyrządu i analizowanej matrycy, mieszczą się w zakresie od 0,9 do 5 ng/L. Są to zbyt wysokie granice w odniesieniu do MPL. Należałoby zatem zwalidować metodę w niższym zakresie stężeń.

Przykładowe akredytowane laboratoria wykonujące badania jakości wód deklarują następujące zakresy oznaczeń wybranych WWA tą metodą:

- 0,004–1,000 μg/L (AB 283),
- 0,005–50 μg/L (AB 918).

E Opis metody zalecanej dla potrzeb monitoringu

E.1 Wg (RMŚ, 2011a) (por. tab. 18.2) metody referencyjne, które powinny być stosowane do oznaczania WWA w monitoringu środowiska wodnego to metody: D1, D2 i D3.

Według autorów katalogu zaleca się stosowanie jako podstawowej metody D1: chromatografii cieczowej. Wysokosprawna chromatografia cieczowa (D2) może być stosowana jako metoda równoprawna.

E.2 Metoda GC (D3) musi być stosowana pod nadzorem analityków, posiadających duże doświadczenie w zakresie chromatografii gazowej oraz interpretacji chromatogramów. Laboratorium powinno potwierdzić zdolność do uzyskiwania akceptowalnych rezultatów przy śladowych zawartościach WWA (stężenie poniżej dopuszczalnego przepisami dla wód pitnych). W tym celu należy przeprowadzić walidację metody w zakresie szerszym niż opisany w normie, a więc napisać procedurę badawczą opartą na tej normie.

F Literatura

Bąbelek T., 1987: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w wodach leczniczych Sudetów ze szczególnym uwzględnieniem wód gór Izerskich.* Akadem. Med., Poznań. Pr. dokt. maszynop.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Maliszewska-Kordybach B., Mardarowicz M., 1994: *Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi i metody ich analizy*. [W:] Mat. Symp. Jachranka 23-27 maja 1994: „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania". s. 123-140. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa.

Montgomery J.H., 2000: *Groundwater chemicals. Desk Reference. Third edition*. CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 p.

Moore J.W., Ramamoorthy S., 1984: *Organic chemicals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment*. Springer Verlag, New York, Heidelberg, Tokyo, 289 p.

Pawłowski L., 1990: *Chemia środowiska, cz. I*. 182 s. Wyd. Polit. Lubelskiej.

Rejman W., 2000: *Zagrożenie wrocławskiego ujęcia infiltracyjnego przez WWA*. PZiTS Częstochowa, Vol. 13, s.30-35

Roberts P.V., Valocchi A.J., 1981: *Principles of organic contaminant behaviour during artificial recharge*. Stud. in Environ. Sci vol. 17 p. 439-450. Elsevier, Amsterdam Oxford Nowy York.

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations* (http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse). Current as of October 25, 2012

Smoczyński S., Amarowicz R., 1988: *Chemiczne skażenia żywności*. Warszawa WNT 268 s.

Soniassy R.D., 1992: *Analiza środowiska. Techniki instrumentalne*. Warszawa PIOŚ. Bibl. Monit. Środowiska. 92.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th edition*. (Editors:Closceri L.S.,Greenberg A.E., Eaton A.D.) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Twardowska I. i in., 1989: *Charakterystyka wybranych odpadów stałych jako ognisk zanieczyszczeń oraz zbadanie mechanizmu i dynamiki ługowania substancji toksycznych zdolnych przeniknąć do środowiska wodnego*. Spraw. z zad.09.02.03 w CPBP 04.10.09. Archiwum Instytut Podst. Inż. Środ. PAN, Zabrze.

Twardowska I., 1991: *Składowisko odpadów odlewniczych Schodnia Stara Huty Mała Panew w Ozimku (Monoklina Krakowsko-Śląska GZWP 334*. [W] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Warszawa SGGW-AR. Prace CPBP 04.10, z. 56, s. 177-179. Wyd. SGGW-AR Warszawa.

Werner P., 1989: *Experiences in the use of microorganisms in soil and aquifer decontamination*. [W] Contaminant Transport in Groundwater. Kobus ,Kinzelbach {Eds] Rotterdam Balkema p. 59-63.

WHO, 2003e: *Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water*. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/59)

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed*. 1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

PN-EN ISO 17993:2005: *Jakość wody – Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-3:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*. PKN, Warszawa.

Część IV

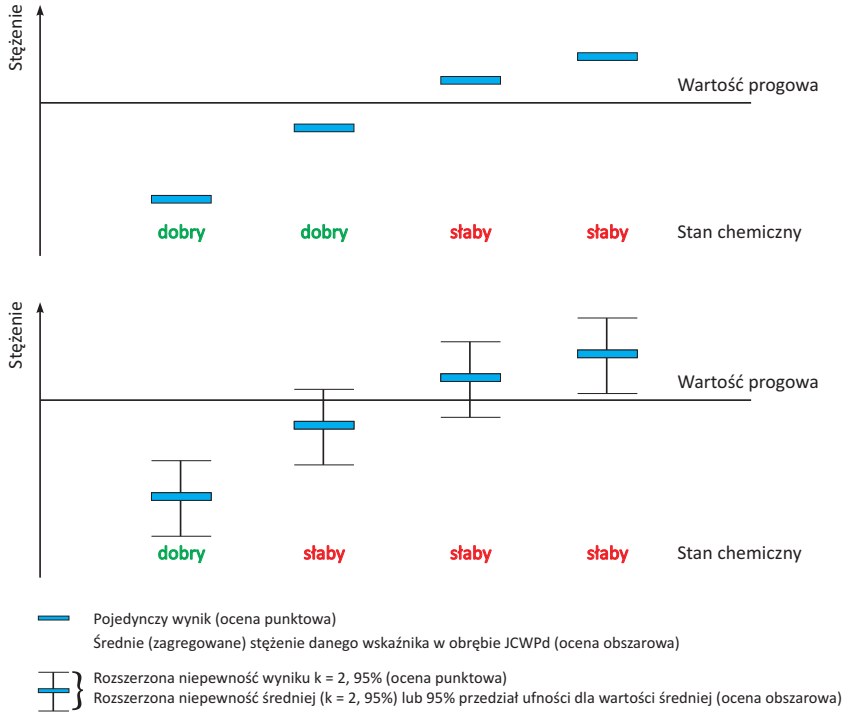
Dodatek

16 Ocena wyników analiz chemicznych wód podziemnych

16.1 Ogólne zasady kontroli jakości oznaczeń analitycznych

Niniejszy rozdział przeznaczony jest przede wszystkim dla hydrogeologów wykorzystujących wyniki analityczne uzyskane z laboratoriów realizujących badania monitoringowe. Generalnie przyjmuje się, że laboratoria aktualnie realizują badania zgodnie z wymogami norm i procedur akredytacyjnych opisanych w skrócie w rozdziale 11.3. Wyniki analiz powinny być podane z uwzględnieniem niepewności pomiaru obejmującej zarówno procedurę analityczną jak tą związaną z opróbowaniem. Ten ostatni element został nieco szerzej podany w rozdziałach 9 i 10 związanych z oceną błędów opróbowania.

Aktualnie wyniki analiz monitoringowych są wykorzystywane do decyzji związanych z oceną stanu wód podziemnych najczęściej na zasadzie deterministycznej, bez uwzględnienia niepewności pomiaru (rys. 16.1).



Rysunek 16.1. Metoda deterministyczna (a) i probabilistyczna (b) oceny stanu chemicznego wód podziemnych.

W niedalekiej przyszłości konieczne będzie przejście na ocenę probabilistyczną z uwzględnieniem niepewności pomiaru pokazanej na ww. rysunku (Kmiecik, 2011). Z tego powodu w niniejszym rozdziale zwrócono uwagę na niektóre elementy związa-

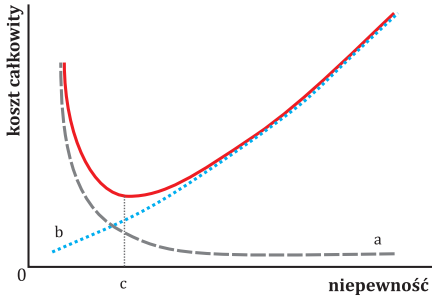
ne z taką oceną, odnosząc się do danych w części szczegółowej katalogu gdzie podano przy oznaczeniam analitycznych miary związane z niepewnością.

Spełnienie warunku przydatności/użyteczności wyniku pomiaru jest ściśle związane z określeniem maksymalnej dopuszczalnej niepewności pomiaru jako granicznej wartości, przy której wynik może jeszcze być podstawą oceny lub podjęcia decyzji np. o jakości wód.

Jeśli wynik pomiaru obarczony jest zbyt dużą niepewnością, może się okazać, że będzie nieprzydatny ze względu na fakt, iż koszty błędnej decyzji podjętej na jego podstawie byłyby zbyt duże. Do ustalenia tej przydatności można zastosować różne kryteria:

- Ustalenie arbitralnie maksymalnej akceptowalnej niepewności. Na przykład dyrektywa techniczna (DT, 2009) ustaliła maksymalną akceptowalną niepewność przy ocenie stanu chemicznego wód na poziomie 50% wartości progowej.
- Porównanie wariancji pomiaru (opróbowania i analitycznej) z wariancją pomiaru uzyskaną w odniesieniu do różnych obiektów. Przykładem zastosowania tego podejścia jest ustalenie wartości granicznej wariancji pomiaru w monitoringu wód podziemnych na poziomie nie więcej niż 20% wariancji całkowitej (Ramsey, 1999; Szczepańska, Kmiecik, 1998b, 2005).
- Trzecie podejście opiera się na uwzględnieniu efektu, jaki wywiera wynik pomiaru na ostateczny cel badań. Wszystkie pomiary analityczne mają na celu wspomaganie pewnej decyzji. Decyzja ta może być poprawna lub nie. Błędna decyzja wiąże się z dodatkowymi kosztami. Prawdopodobieństwo błędnej decyzji jest tym większe im większa jest niepewność pomiaru.

Mniejsza niepewność pomiaru oznacza, że szansa podjęcia niewłaściwej decyzji jest mniejsza (rys. 16.2), ale jest to równoznaczne z poniesieniem większych kosztów na badania monitoringowe (większa liczba punktów monitoringowych, zaawansowane narzędzia i metody analityczne itp.).



Rysunek 16.2. Koszty w funkcji niepewności pomiaru (za: (AMC, 2005; Eurachem, 2007)): a) koszt pomiaru; b) koszt niewłaściwej decyzji; c) poziom niepewności, przy którym suma kosztów (a) i (b) jest najmniejsza.

Prawdziwy koszt decyzji jest sumą kosztu pomiaru i nadwyżką (nadmiarem) kosztu niewłaściwej decyzji. Ta suma ma wartość minimalną (pkt c na rys. 16.2) na pewnym poziomie niepewności. Taka niepewność spełnia warunek przydatności do określonego zastosowania (*fitness for purpose*). Zagadnienie to zostało szczegółowo omówione w przewodniku (Eurachem, 2007).

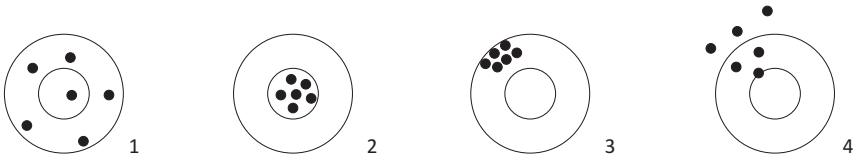
Rolą hydrogeologa projektującego i interpretujacego monitoring jest optymalizacja czynników wpływających na niepewność, szczególnie jeśli chodzi o uniknięcie błędów opróbowania ale również wybór właściwych procedur analitycznych. Procedury analityczne są aktualnie dobierane poprzez określenie metod referencyjnych (por. tab. 18.2) oraz dopuszczalnych wartości granicy oznaczalności (DL_{max}) i niepewno-

ści (U_{max}) wg dyrektywy (DT, 2009) i rozporządzenia (RMŚ, 2011a) zestawionych w tabeli 18.1.

Trzeba tu przypomnieć uwagi podane w tekstach dotyczących poszczególnych wskaźników, że DL_{max} i U_{max} są dostosowane do właściwej oceny stężenia wskaźnika na poziomie wartości progowej (TV), tzn. w przypadku oceny stanu chemicznego wód podziemnych przejścia ze stanu dobrego do słabego (RMŚ, 2008). Zaakceptowanie takich wartości DL nie pozwoli w wielu przypadkach na uzyskanie stężeń badanego składnika w zakresie naturalnego tła hydrogeochemicznego. Będą to wyniki poniżej granicy oznaczalności. Jeśli chcemy rozpoznać naturalne zawartości w wodzie, to przy zlecaniu pracy konkretnemu laboratorium należy uzgodnić granicę oznaczalności i ewentualnie zmienić procedurę analityczną.

Metody oznaczeń analitycznych przedstawione w części szczegółowej katalogu charakteryzują się określoną precyzją i dokładnością, co starano się podać w miarę posiadanych danych. Precyzja pomiarów i dokładność uzyskanych wyników są sprawą podstawową w monitoringu wód podziemnych. Bardzo ważną informacją związaną z oceną jakości procedury analitycznej jest odtwarzalność podawana w części szczegółowej katalogu na podstawie porównań interlaboratoryjnych.

Precyzja wyraża stopień rozrzutu pomiarów wykonywanych określoną metodą w stosunku do średniej z tych pomiarów. Precyzja nie mówi więc o prawdziwej wartości mierzonego wskaźnika (rys. 16.3), natomiast pozwala ocenić wpływ błędów losowych na wynik analizy.



Rysunek 16.3. Występowanie błędów systematycznych i losowych w analizie wody wg (Fresenius i in. (red.), 1988).

Objaśnienia: 1 – wysoki udział błędów losowych przy braku błędów systematycznych (słaba precyzja wyników, dostateczna dokładność); 2 – niski udział błędów losowych przy braku błędów systematycznych (dobra precyzja wyników, wysoka dokładność); 3 – niski udział błędów losowych przy dużym błędzie systematycznym (dobra precyzja wyników, wyniki niedokładne); 4 – wysoki udział błędów losowych przy dużym udziale błędów systematycznych (słaba precyzja wyników, wyniki niedokładne).

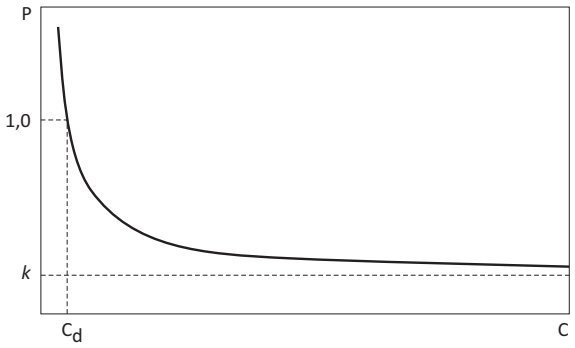
W części III niniejszego katalogu precyzja podawana jest zgodnie z definicją (Fishman, Friedman (red.), 1989), tzn. zgodnie z publikacją stanowiącą źródło większości cytowanych wyników. W tym ujęciu precyzja jest rozumiana jako względne odchylenie standardowe, tzn. stosunek odchylenia standardowego do średniej arytmetycznej z pomiarów. Statystycznie odpowiada to współczynnikowi zmienności. W literaturze można spotkać inne definicje precyzji (Szczepańska, Kmiecik, 1998c, 2005; Kmiecik, 2011).

Precyzja podawana w części szczegółowej katalogu została określona najczęściej w oparciu o wyniki badań monitoringowych (PIG, 2010). W badaniach monitoringowych najwłaściwszym sposobem określenia precyzji wyników jest pobór próbek powtarzanych (dublowanych). Sposób postępowania został krótko omówiony w rozdz. 11.3. Szczegóły można znaleźć w normie PN-ISO 5667-14 (2004) oraz w literaturze (Nielsen (red.), 1991; Osmęda-Ernst i in., 1995; Szczepańska, Kmiecik, 2005; Kmiecik, 2001, 2011).

Dokładność (poprawność) jest miarą zgodności pomiarów wykonywanych określoną metodą z wartością prawdziwą. Dokładność określa się na podstawie badań materiału referencyjnego o znanym stężeniu oznaczanego składnika. Materiał referencyjny

może być przygotowany przez laboratorium lub zakupiony w formie gotowej z atestem instytucji o odpowiednim autorytecie (np. certyfikat ATSM). Badanie materiału o znanym stężeniu pozwala wykryć oprócz błędów losowych, także ewentualny błąd systematyczny (rys. 16.3). Precyzja i dokładność wyników powinny być integralną częścią raportów monitoringu jakości wód podziemnych.

Wyniki analiz, nawet tych wykonywanych najnowocześniejszym sprzętem obarczone są błędami i błędy te rosną wykładniczo w miarę zmniejszania się stężenia oznaczanego składnika (rys. 16.4).



Rysunek 16.4. Wzrost rozrzutu wyników wyrażony przez precyzję p w miarę zmniejszania się stężeń oznaczanych analitycznie c za (Thompson, Howarth, 1976).

Objaśnienia: k – precyzja oznaczenia składnika w optymalnym dla danej metody przedziale stężeń; c_d – granica oznaczalności metody ($c_d = DL$); P – precyzja względna (za 1 przyjęto precyzję na granicy oznaczalności).

Wartością graniczną możliwą do zaakceptowania jest granica oznaczalności DL. Poniżej granicy DL niemożliwe jest wykrycie stężenia oznaczanej substancji większego od zera z wymaganym statystycznie prawdopodobieństwem. Oznacza to, że stężenie w mierzonej próbce nie różni się w sposób statystycznie istotny od oznaczenia w próbce zerowej. Bliższe określenie sposobu oceny DL wraz z odpowiednimi wzorami czytelnik może znaleźć w specjalistycznych podręcznikach (Fresenius i in. (red.), 1988; Nielsen (red.), 1991).

Raporty monitoringowe z wynikami analiz powinny obowiązkowo podawać wartości DL dla poszczególnych oznaczeń, a wartości mniejsze od DL nie powinny być podawane jako zerowe lub nw., tylko cyfrowo podawać wartość DL (np. <0,3 mg/L). Jest to niezbędne, gdyż wyniki uzyskane np. metodami o różnym DL trudno ze sobą bez takiej informacji porównywać. Z drugiej strony jest faktem, że operowanie bazą danych zawierającą wyniki <DL uzyskane w różnym czasie i dla zmieniających się DL jest bardzo trudne.

W opracowaniach statystycznych tego rodzaju zbiorów analiz stosuje się cztery metody postępowania (Helsel, Hirsch, 2002):

- przyjmuje się wyniki mniejsze od DL jako równe zeru (<DL = 0);
- przyjmuje się, że <DL = 0,5DL; (taki sposób rekomendują dyrektywy europejskie (DWP, 2006);
- przyjmuje się, że <DL = DL;
- drogą ekstrapolacji odtwarza się graficznie na siatce probabilistycznej prawdopodobny rozkład wartości <DL na podstawie zbioru wartości „widzianych" przez metodę analityczną, tzn. większych od DL.

Każdy z ww. sposobów generuje inną ocenę wyników na podstawie opracowywanego zbioru analiz (średnia, odchylenie standardowe itd). Przy powszechnej dostępności

obróbki komputerowej i dużej liczbie wyników najwłaściwsze jest stosowanie czwartego sposobu (por. rysunek 14.25.1, na którym pokazano tą możliwość dla litu, boru i fluorków).

Jak podano wyżej, precyzja maleje w pobliżu granicy oznaczalności DL (rys. 16.4). Poziom w miarę ustalony osiąga dopiero dla stężeń o rząd lub dwa rzędy wielkości wyższych od DL. Widać to wyraźnie na danych rzeczywistych przytaczanych w części szczegółowej katalogu (cz. III), zwłaszcza dla elementów śladowych.

Z pojęciem precyzji łączy się także pojęcie praktycznej granicy oznaczalności PQL (*Practical Quantification Limits*) umieszczone w tabelkach syntetycznie ujmujących dane dla poszczególnych wskaźników omawianych w katalogu (por. rozdz. 12).

Poszczególne metody analityczne stosowane w celu oznaczenia konkretnego wskaźnika mogą mieć różne wartości PQL. Wartość PQL podana w tabelach części szczegółowej Katalogu posiada znaczenie orientacyjne. Po pierwsze dla hydrogeologa podaje szacunkowo od jakiego stężenia można oczekiwać, że w warunkach rutynowych, w prawidłowo wyposażonym laboratorium uzyska się zadowalającą precyzję wyników (rzędu ±5% do ±10%). Po drugie, dla laboratorium wykonującego analizy dla potrzeb monitoringu wód podziemnych może służyć wskazówką jaką wartość PQL powinno osiągnąć. W tym celu można np. zmienić metodę na bardziej czułą, dążąc do uzyskania przy podanym stężeniu PQL precyzji rzędu ±5% do ±10%. Oczywiście nie wyklucza to dążenia laboratorium do uzyskania lepszej precyzji. Poziom PQL powinien mieć na tyle niską wartość stężenia, aby tzw. „wariancja techniczna" (zmienność wywołana błędami opróbowania i analizy) była około czterokrotnie niższa od naturalnej zmienności mierzonego parametru (wariancja hydrogeochemiczna) w sieci monitoringu wód podziemnych (Osmęda-Ernst i in., 1995, 1996).

16.2 Sposób oceny jakości analiz wód podziemnych

Ocena wiarygodności i reprezentatywności badań hydrogeochemicznych powinna być prowadzona dwuetapowo. W etapie pierwszym ocena ilościowa odbywa się w oparciu o obliczone błędy względne:

- błąd według bilansu jonowego,
- błąd według porównania substancji rozpuszczonych,
- błąd według porównania przewodności.

Obliczenia błędów mogą być przeprowadzone w sposób tradycyjny, np. za pomocą arkusza kalkulacyjnego, lub z wykorzystaniem dostępnych programów komputerowych, np. pakietu AquaChem. Ten drugi sposób jest szczególnie polecany przy dużej liczbie weryfikowanych analiz, co ma miejsce w badaniach monitoringowych i screeningu. AquaChem pozwala również na opracowanie niektórych procedur z zakresu QA/QC.

Metody półilościowe bądź jakościowe polegają na porównaniu ze sobą stężeń składników, których występowanie wyklucza się w danych warunkach ze względu na potencjał utleniająco-redukcyjny lub wzajemne związki między składnikami.

Etap drugi to ocena wiarygodności danych hydrogeochemicznych (wskaźników fizykochemicznych wód podziemnych). Statystyczną kontrolę jakości danych prowadzi się zarówno w ramach terenowych, jak i laboratoryjnych programów zapewnienia jakości/kontroli jakości QA/QC. Na podstawie wyników oznaczeń wskaźników fizykochemicznych uzyskanych w próbkach kontrolnych wyznacza się parametry kontroli jakości. Stosuje się też procedury eksploracji zmiennych za pomocą programów komputerowych do analizy danych (SPSS, Statgraphics, Statistica, patrz: Szczepańska, Kmiecik (2005)). Analizy takie prowadzone są dla całego zbioru danych lub też podzbiorów wydzielonych z uwagi na zróżnicowanie warunków hydrogeologicznych, czy

też predyspozycje do migracji określonych wskaźników zanieczyszczeń związane np. z użytkowaniem terenu.

16.2.1 Ocena na podstawie bilansu jonowego wody

Kontrolę jakości wykonania analizy chemicznej wody prowadzi się w oparciu o obliczone względne błędy i porównanie ich z maksymalnymi dopuszczalnymi wartościami tych błędów podawanymi w literaturze hydrogeochemicznej (Macioszczyk, 1987; Witczak, Adamczyk, 1995). Przy stwierdzeniu błędu w analizie wody, jeżeli to tylko możliwe, należy dążyć do powtórnego, prawidłowego opróbowania i/lub powtórzenia oznaczeń analitycznych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Oceny dokonuje się w celu kontroli poprawności wykonania analizy chemicznej wody przez określenie zgodności sumy równoważników kationów $\sum rK$ z sumą równoważników anionów $\sum rA$, obliczonych na podstawie wyników analizy (dane analityczne). Minimalna liczba oznaczonych jonów uprawniająca w typowej analizie wód podziemnych do takiej oceny, to: Cl^-, SO_4^{-2}, HCO_3^- oraz K^+, Na^+, Mg^{2+} i Ca^{2+}. Jony te stanowią w typowych wodach naturalnych ponad 90% substancji rozpuszczonych (por. rozdz. 3.1). Oczywiście do bilansu powinno się ujmować także inne jony oznaczone analitycznie w ocenianej wodzie.

Ponieważ układ SI nie przewiduje takich jednostek, to zgodnie z normą PN-88/C-04638/01 można stosować odpowiadające im liczbowo milimole równoważnikowe (mmolr/L). W niniejszym Katalogu stosuje się tradycyjne jednostki (mval/L).

Przykład bilansu analizy dla typowej czystej wody naturalnej z utworów czwartorzędowych (tab. 16.1) wyjaśnia sposób przeliczeń. Oprócz bilansu w miligramorównoważnikach oblicza się także udział procentowy poszczególnych anionów i kationów (%mval), co umożliwia klasyfikację wód według wybranej klasyfikacji hydrogeochemicznej (Macioszczyk, 1987). Przy obliczaniu %mval rozrzuca się również błąd bilansu, przyjmując za 100% niezależnie $\sum rK$ oraz $\sum rA$.

Przykład obliczenia dla Ca^{+2} (por. tab. 16.1):

1) Zawartość równoważnikową rCa^{+2} w mval/L (mmolr/L) otrzymuje się dzieląc stężenie analityczne w mg/L przez masę molową jonu i mnożąc przez jego wartościowość:

$$rCa^{2+} = \frac{101}{40,078} \cdot 2 = 5,040 \quad [\text{mval/L}]$$

Masy molowe można uzyskać z normy PN-89/C-04638/02 lub z dowolnych tablic chemicznych.

2) Zawartość procentową $\%rCaX^{+2}$ obliczamy:

$$\%rCa^{2+} = \frac{rCa^{+2}}{\sum rK} \cdot 100\% = \frac{5,040}{7,754} \cdot 100\% = 64,999 \quad [\%\,\text{mval}]$$

Ostateczna ocena prawidłowości wykonania analizy polega na obliczeniu względnego błędu w bilansie analizy. Założeniem kontroli jest, że ilość ładunków dodatnich w roztworze powinna być równa sumie ładunków ujemnych $\sum rK = \sum rA$.

3) Błąd analizy B_{ANL} odnosi się do sumy łącznej kationów i anionów, gdyż ewentualne błędy analityczne powinny być odniesione do sumy wszystkich wykonywanych oznaczeń:

$$B_{ANL} = \frac{\sum rK_{ANL} - \sum rA_{ANL}}{\sum rK_{ANL} + \sum rA_{ANL}} \cdot 100\% = \frac{7,754 - 7,738}{7,754 + 7,738} \cdot 100\% = 0,10\%$$

Tabela 16.1. Przykład obliczenia bilansu jonowego dla typowej wody naturalnej z utworów czwartorzędowych Polski wg (Ratajczak, Witczak, 1983).

1. Charakterystyka ogólna:		Temperatura t = 10°C	
pH = 7,25		Gęstość σ = 1,0 kg/dm^3	
Eh = 130 mV		Siła jonowa μ = 0.0108	
Substancje rozpuszczone mineralne S_{rm} = 385 mg/L			
Mineralizacja M = 576,7 mg/L			
Twardość ogólna H_o = 333 mg $CaCO_3$/L			
2. Bilans jonowy:			
Składnik	mg/L	mval/L	% mval
K^+	2,5	0,064	0,825
Na^+	21,0	0,913	11,775
Mg^{+2}	19,7	1,621	20,905
Ca^{+2}	101,0	5,040	64,999
Fe^{+2}	3,25	0,116	1,496
Razem kationy		7,754	100,000
Cl^-	37,8	1,066	13,776
SO_4^{2-}	57,5	1,197	15,469
HCO_3^-	334,0	5,475	70.755
Razem aniony		7,738	100,00
Razem analiza	576,75		
3. Charakterystyka analizy:			
$B = (\Sigma rK - \Sigma rA)/(\Sigma rK + \Sigma rA) \cdot 100\% = 0{,}10\%$			
$B = ((M - 0.5\ HCO_3) - S_{rm})/\ S_{rm} \cdot 100\% = 6{,}42\ \%$			
4. Typ wody wg Altowskiego-Szwieca (por. Macioszczyk, 1987)			
HCO_3 – Ca – Mg: woda wodorowęglanowo-wapniowo-magnezowa			

Ponieważ błąd analizy $B_{ANL} = 0,1\%$ jest mniejszy od dopuszczalnego (por. tab. 16.2), analizę należy uznać za wykonaną z wystarczającą dokładnością. W przypadku błędu większego od dopuszczalnego, należy poszukiwać przyczyny błędu i dążyć do jej usunięcia.

W tabeli 16.2 zestawiono dopuszczalne wartości błędu względnego analizy B_{ANL} [%] w zależności od sumy jonów $\sum rK_{\mathrm{ANL}} + \sum rA_{\mathrm{ANL}}$.

Tabela 16.2. Dopuszczalne wartości błędu względnego analizy w zależności od sumy jonów (wg PN-89/C-04638/02).

Suma jonów w wodzie $\sum rK_{\mathrm{ANL}} + \sum rA_{\mathrm{ANL}}$ **mval/dm^3**	**Dopuszczalny błąd względny analizy** B_{ANL} **[%]**
powyżej 15	2
od 5 do 15	2–5
od 3 do 5	5–10
poniżej 3	nie ustalono

Cyfry znaczące przy obliczeniach bilansu w mval/L oraz %mval są liczone z dokładnością do 2 lub 3 miejsc po przecinku, niezależnie od wysokości stężenia w mg/L. Wynika to z przyjętej konwencji w obliczaniu bilansu jonowego wody. Cyfry znaczące nie odzwierciedlają w tym przypadku precyzji pomiarów, która jest wyrażona przez odpowiednie podanie wyniku w mg/L.

Obliczenia bilansu jonowego można dokonać dowolnym arkuszem kalkulacyjnym lub pakietem programowym, np. AquaChem (http://www.swstechnology.com/groundwater-software/water-quality-analysis/aquachem).

Założeniem bilansu jest występowanie składników głównych w formie prostych jonów. W rzeczywistości model roztworu wodnego jest dużo bardziej złożony, zwłaszcza w roztworach wodnych o mineralizacji powyżej 1 g/L. Zależnie od pH i Eh wód w roztworze mogą występować rozmaite formy (specjacje) rozpuszczonych substancji. Można je obliczyć specjalnymi programami omówionymi np. w podręcznikach (Matthess, 1990; Domenico, Schwartz, 1990; Appelo, Postma, 2005; Dobrzyński, 2006a) i szeregu pracach przeglądowych, np. (Merkel, Planer-Friedrich, 2005). Najpopularniejszy aktualnie jest program PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999).

Tabela 16.3. Przykład obliczenia bilansu jonowego wg tabeli 16.1 z uwzględnieniem specjacji obliczonych programem WATEQ.

1. Charakterystyka ogólna

pH = 7,25
Eh = 130 mV
Temperatura = 10°C
Gestość σ = 1,0 kg/dm^3
Substancje rozpuszczone mineralne S_{rm} = 385 mg/L
Mineralizacja M = 574,9 mg/L

2. Bilans masy

Składnik	mg/L	mmol/L	mval/L	% mval
K^+	2,5	0,0640	0,0640	0,861
Na^+	20,92	0,9100	0,9100	12,237
Mg^{+2}	18,499	0,7611	1,5222	20,469
$MgHCO_3^+$	0,199	0,0233	0,0233	0,313
Ca^{+2}	95,442	2,3814	4,7628	64,046
$CaHCO_3^+$	4,468	0,0442	0,0442	0,594
Fe^{+2}	3,073	0,0550	0,1100	1,479
$FeOH^+$	0,007	0,0001	0,0001	0,001
Razem kationy			**7,4366**	**100,000**
Cl^-	37,8	1,0660	1,0660	14,349
SO_4^{-2}	46,027	0,4791	0,9583	12,899
$NaSO_4^-$	0,143	0,0012	0,0012	0,016
HCO_3^-	329,262	5,3962	5,3962	72,636
CO_3^{-2}	0,223	0,0037	0,0074	0,100
Razem aniony			**7,4291**	**100,000**
Cząsteczki niezdysocjowane				
$NaHCO_3^0$	0,159	0,0019		
$MgSO_4^0$	3,026	0,0251		
$MgCO_3^0$	0,076	0,0009		
$CaSO_4^0$	12,252	0,0900		
$CaCO_3^0$	0,429	0,0043		
$FeSO_4^0$	0,391	0,0026		
$Fe(OH)_3^0$	0,011	0,0001		
Razem analiza	**574.907**			

3. Charakterystyka błędu analizy

$B = (\Sigma rK - \Sigma rA)/(\Sigma rK + \Sigma rA) \cdot 100\% = 0{,}05\%$

Analiza podana w tabeli 16.3 przeliczona popularnym programem WATEQ (Bull i in., 1987) ilustruje problem. Jak widać z tabeli, już przy rozpatrywaniu składników głównych otrzymemy dużo szerszy zakres specjacji, który przykładowo dla siarczanów został zestawiony również graficznie w rozdziale omawiającym siarczany (fig. 14.9.2). Program WATEQ oblicza oprócz klasycznego bilansu analizy również bilans z uwzględnieniem obliczonych specjacji. Forma występowania składnika w wodzie

(specjacja) ma szczególnie duże znaczenie dla migracji składników śladowych co częściowo starano się pokazać w części szczegółowej katalogu.

16.2.2 Ocena na podstawie bilansu substancji rozpuszczonych

Oceny dokonuje się w celu kontroli poprawności wykonania analizy chemicznej wody przez określenie zgodności sumy rozpuszczonych substancji mineralnych obliczonych na podstawie indywidualnych oznaczeń poszczególnych składników (mineralizacja M) z laboratoryjnie oznaczonym stężeniem substancji rozpuszczonych mineralnych S_{rm} (por. rozdz. 14.1):

Wartości dopuszczalnego błędu zestawione są w tabeli 16.4.

Tabela 16.4. Dopuszczalne wartości błędu względnego analizy w zależności od ilości substancji rozpuszczonych mineralnych.

Substancje rozpuszczone mineralne S_{rm} [mg/dm^3]	**Dopuszczalny błąd analizy $B_{S_{\mathrm{rm}}}$ [%]**
do 100	30
od 100 do 500	20
od 500 do 5000	10
od 5000 do 10000	5

Dla przykładowej analizy (tab. 16.1) wielkość błędu według podanych wyżej zasad wyniesie:

$$B_{S_{\mathrm{rm}}} = \frac{(M - 0,5\mathrm{HCO}_3) - S_{\mathrm{rm}}}{S_{\mathrm{rm}}} \cdot 100\% = \frac{(576,7 - 0,5 \cdot 334) - 385)}{385} \cdot 100\% = 6,42\%. \tag{16.1}$$

Błąd obliczony wg programu WATEQ z uwzględnieniem specjacji składników (tab. 16.3) również jest tego samego rzędu:

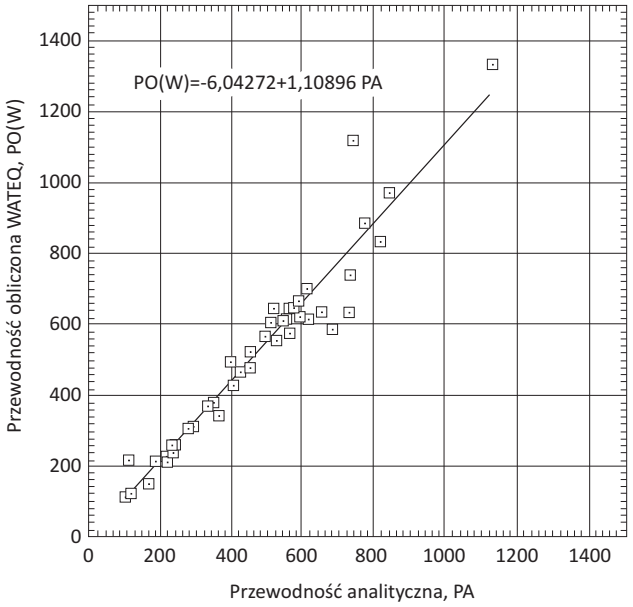
$$B_{S_{\mathrm{rm}}} = \frac{(574,907 - 0,5 \cdot 329,22) - 385)}{385} \cdot 100\% = 6,80\%.$$

16.2.3 Ocena na podstawie porównania przewodności elektrolitycznej właściwej pomierzonej i obliczonej na podstawie składu jonowego

Wiarygodność analizy oraz pomiarów przewodności elektrolitycznej właściwej wody można sprawdzić przez obliczenie przewodności na podstawie składu jonowego wody. Istnieje wiele wzorów teoretycznych pozwalających na takie obliczenie. Najdogodniej wykorzystać w tym celu program WATEQ (Bull i in., 1987) lub PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999) używany już wyżej do obliczeń bilansu masy z uwzględnieniem specjacji substancji rozpuszczonych w wodzie.

Jeśli obliczona przewodność różni się od analitycznej o więcej niż ±15%, wyniki analizy są podejrzane i trzeba je sprawdzić.

Przykładowe wyniki zaczerpnięte z regionalnego monitoringu jakości wód podziemnych (rys. 16.5) pokazują występowanie błędu systematycznego. Przewodność obliczona jest o około 11% wyższa od pomierzonej w czasie analizy. Widać także występowanie błędów grubych, możliwych do wychwycenia dzięki pomiarowi przewodności elektrolitycznej właściwej.



Rysunek 16.5. Porównanie przewodności elektrolitycznej właściwej oznaczonej analitycznie: PA z przewodnością obliczoną programem WATEQ: PO(W). Według (Witczak i in., 1993). Zależność między parametrami: $\mathrm{PO(W)} = -6,0427 + 1,109\mathrm{PA}$ [μS/cm].

16.2.4 Ocena przybliżona przez wykrycie wyników nieprawdopodobnych lub mało prawdopodobnych

Niezależnie od sprawdzenia bilansu analizy powinno się zawsze dokonywać oceny wiarygodności analizy na postawie wyłowienia wyników, które z punktu widzenia hydrogeochemicznego są nieprawdopodobne, czyli stanowią najczęściej tzw. błędy grube.

Błędy takie mogą powstać np. przy przekazywaniu wyników (np. błąd maszynowy), przy ustawieniu zakresu aparatury (błąd o rząd wielkości), przy pomyleniu próbek, przy przypadkowym znacznym zanieczyszczeniu próbki w laboratorium itp.

Ocena półilościowa powinna objąć:

- wyniki wykluczające się wzajemnie ze względu na warunki utleniająco-redukcyjne (tab. 16.5);
- przybliżona ocena przewodności elektrolitycznej właściwej wody przez porównanie z wynikami dot. składników głównych:
  - jeśli w analizie oznaczano co najmniej główne kationy (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}), to suma tych jonów w mval/L pomnożona przez 100 i podzielona przez przewodność w μS/cm powinna się mieścić w przedziale 0,92–1,24 (Friedman, Erdmann, 1982);
  - jeśli oznaczono co najmniej główne aniony (HCO_3, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-), to suma tych jonów w mval/L pomnożona przez 100 i podzielona przez przewodność w μS/cm powinna się mieścić w przedziale 0,92–1,24 (Friedman, Erdmann, 1982);
  - jeśli oznaczono substancje rozpuszczone mineralne S_{rm} (por. rys. 14.1.1), to ich zawartość w mg/L podzielona przez przewodność elektrolityczną właściwą w μS/cm powinna się mieścić w przedziale 0,55–0,96.
- twardość ogólna wody (jeśli była oznaczona niezależną metodą) po przeliczeniu na mval/L (por. rozdz. 14.2 powinna być równa sumie mval/L wapnia, magnezu, strontu i baru;

- oznaczenia pH, HCO_3^- oraz dwutlenku węgla powinny na nomogramie (rys. 13.5.1) leżeć w przybliżeniu na jednej prostej.

Tabela 16.5. Wyniki analiz wykluczające się wzajemnie z uwagi na warunki utleniająco-redukcyjne (DVWK, 1992)

Wskaźnik ostrzegawczy	**Nieprawdopodobne**[1)] **wartości innych wskaźników**
$O_2 > 5$ mg/L	$Fe^{2+} > 0{,}05$ mg/L $Mn^{2+} > 0{,}05$ mg/L $NO_2^- > 0{,}05$ mg/L $NH_4^+ > 0{,}1$ mg/L $H_2S > 0{,}01$ mg/L
$Fe^{2+} > 0{,}2$ mg/L	$NO_3^- > 2{,}0$ mg/L $H_2S > 0{,}1$ mg/L
$Mn^{2+} > 0{,}05$ mg/L	$NO_3^- > 2{,}0$ mg/L $H_2S > 0{,}1$ mg/L
$H_2S > 0{,}1$ mg/L przy $8{,}0 < pH > 5{,}5$	$NO_3^- > 1{,}0$ mg/L przy $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) > 1$ mmol/L

[1)] podane w tabeli wartości należy traktować jako nieprawdopodobne w warunkach quasi ustalonych z jakimi mamy najczęściej do czynienia. W przypadku mieszania się wód o różnym zakresie warunków utleniajaco-redukcyjnych i zróżnicowanych czasach przebiegu reakcji redoks mogą wystąpić odchylenia od podanych reguł.

Służba kontroli jakości w laboratorium otrzymując sygnał ostrzegawczy, że analiza nie spełnia któregoś z wymienionych w rozdz. 16.2 kryteriów, powinna dołożyć wszelkich starań, żeby wykryć przyczynę błędów. Od tego zależy poziom i marka laboratorium.

Później, hydrogeolog interpretujący wyniki monitoringu może już tylko analizy niepewne odrzucić, gdyż przyjęcie ich jako pełnowartościowych może prowadzić do błędnych wniosków.

17 Wybrane klasyfikacje wód podziemnych oraz normatywy dla wód przeznaczonych do spożycia

17.1 Klasyfikacja zwykłych wód podziemnych dla potrzeb monitoringu środowiska

Klasyfikacja zwykłych wód podziemnych dla potrzeb monitoringu środowiska z załącznika do Rozporządzenia Ministra Środowiska z 23.07.2008 r. (Dz.U. nr 143, poz. 896.) (RMŚ, 2008) zestawiona jest w tabeli 18.1.

17.2 Polskie przepisy dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia

Polskie przepisy dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia zawiera rozporządzenie Ministra Zdrowia w z dnia 29 marca 2007 r. (Dz.U. nr 61, poz. 417) (RMZ, 2007) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi ze zmianami wprowadzonymi Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. (Dz.U. nr 72, poz. 466) (RMZ, 2010).

Tabela 17.1. Podstawowe wymagania chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda.

Parametr	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Jednostka
Akryloamid	0,10[1),2)]	μg/L
Antymon	0,005	mg/L
Arsen	0,010	mg/L
Azotany	50[3)]	mg/L
Azotyny	0,50[3)]	mg/L
Benzen	1,0	μg/L
Benzo(a)piren	0,010	μg/L
Bor	1,0	mg/L
Bromiany	0,0253[a)]	mg/L
Bromiany	0,010[4),5)]	mg/L
Chlorek winylu	0,50[2),6)]	μg/L
Chrom	0,050	mg/L
Cyjanki	0,050	mg/L
1,20Dichloroetan	3,0	μg/L
Epichlorohydryna	0,10[1),2)]	μg/L
Fluorki	1,5	mg/L
Kadm	0,005	mg/L
Miedź	2,0[7)]	mg/L
Nikiel	0,020	mg/L
Ołów	0,0257[a)]	mg/L
Ołów	0,0107[b)]	mg/L
Pestycydy	0,10[8),9)]	μg/L
$\sum$ Pestycydów	0,50[8),10)]	μg/L
Rtęć	0,001	mg/L
Selen	0,010	mg/L
$\sum$Trichloroetenu i Tetrachloroetenu	10	μg/L
$\sum$Wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	0,10[11)]	μg/L
$\sum$THM	150[3a)]	μg/L
$\sum$THM	100[4),5),12)]	μg/L

1) Oznaczać gdy wystąpienie parametru w wodzie może wynikać ze stosowanej technologii uzdatniania wody lub materiałów konstrukcyjnych zastosowanych w instalacjach.

2) Wartość odnosi się do stężenia pozostałości monomeru w wodzie, obliczonego zgodnie ze specyfikacjami maksymalnego uwalniania z odpowiedniego polimeru w kontakcie z wodą.

3) Należy spełnić warunek: [azotany]/50+[azotyny]/3≤1, wartości w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenie azotanów (NO_3) i azotynów (NO_2) w mg/L, ponadto stężenie azotynów w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej lub innych urządzeń dystrybucji nie może przekraczać 0,10 mg/L.

3a) Stosowano do dnia 1 stycznia 2008 r.

4) Stosuje się od dnia 1 stycznia 2008 r.

5) W miarę możliwości bez ujemnego wpływu na dezynfekcję, powinno dążyć się do osiągnięcia niższej wartości.

6) Oznaczać w wodzie przesyłanej instalacjami z polichlorku winylu.

7) Wartość dopuszczalna, jeżeli nie powoduje zmiany barwy wody spowodowanej agresywnością korozyjną wody dla rur miedzianych.

7a) Stosowano do dnia 1 stycznia 2013 r.

7b) Stosuje się od dnia 1 stycznia 2013 r.

8) Termin „pestycydy" obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentycydy, slimicydy, a także produkty pochodne (m.in. regulatory wzrostu) oraz ich pochodne metabolity, a także produkty ich rozkładu i reakcji; oznaczać jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać.

9) Wartość stosuje się do każdego poszczególnego pestycydu. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru NDS wynosi 0,030 μg/l.

10) $\sum$ pestycydów – suma poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo w ramach monitoringu.

11) Suma stężeń wyszczególnionych związków: benzeno(b)fluoranten, benzeno(k)fluoranten, benzeno(gih)perylen, indeno(1,2,3,-c,d)piren.

12) $\sum$THM – suma stężeń związków: trichlorometan, dichlorobromometan, dibromochlorometan, tribromometan.

Tabela 17.2. Wymagania mikrobiologiczne.

Parametr	Najwyższa dopuszczalna wartość parametru w próbce wody	
	Liczba mikroorganizmów [jtk]	Objętość próbki [ml]
Bakterie grupy coli[1)]	0	100
Ogólna liczba mikroorganizmów w (36±2)°C po 48h	50	1
Ogólna liczba mikroorganizmów w (22±2)°C po 72h	100	1
Clostridium perfringens (łącznie ze sporami)[2)]	0	100

Tabela 17.3. Wymagania organoleptyczne i fizykochemiczne.

Parametr	Dopuszczalne zakresy wartości[3)]	Jednostka
Amonowy jon	0,50	mg/L
Barwa	15[4)]	mg/L[5)]
Chlorki	250[6)]	mg/L
Glin	0,200	mg/L
Mangan	0,050	mg/L
Mętność	1	NTU
Ogólny węgiel organiczny	5,0[7)]	mg/L
pH	6,5–9,5[6)]	–
Przewodność	2500[6)]	mS/cm[8)]
Siarczany	250[6)]	mg/L
Smak	akceptowalny[4)]	–
Sód	200	mg/L
Utlenialność z $KMnO_4$	5[9),10)]	mg/L
Zapach	akceptowalny[4)]	–
Żelazo	0,200	mg/L

Tabela 17.4. Wymagania radiologiczne.

Parametr	Dopuszczalne zakresy wartości[3)]	Jednostka
Tryt	100	Bq/L
Całkowita dopuszczalna dawka	0,10[11),12)]	mSv/rok

1) Dopuszcza się pojedyncze bakterie wykrywane sporadycznie, nie w kolejnych próbkach, do 5% próbek w ciągu roku.
2) Należy badać w wodzie pochodzącej z ujęć powierzchniowych i mieszanych, a w przypadku przekroczenia dopuszczalnych wartości, należy zbadać, czy nie ma zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z obecności innych mikroorganizmów chorobotwórczych np.: Cryptosporidium.
3) W przypadku podania jednej wartości dolna wartość zakresu wynosi zero.
4) Akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian.
5) Wyrażona w mg Pt/L.
6) Parametr powinien być uwzględniony przy ocenie agresywnych właściwości korozyjnych wody.
7) Nie musi być oznaczany dla produkcji wody mniejszych niż 10 000 m^3 dziennie.
8) Oznaczana w temperaturze 25°C.
9) Nie musi być oznaczany, jeśli badane jest OWO.
10) Indeks nadmanganianowy – utlenianie powinno być przeprowadzone w ciągu 10 min w temperaturze 100°C w środowisku kwaśnym z wykorzystaniem nadmanganianu.
11) Wyłączając tryt, potas, radon i produkty rozkładu radonu.
12) Częstotliwość i metody monitorowania zostaną określone w terminie późniejszym.

Tabela 17.5. Dodatkowe wymagania, jakim powinna odpowiadać woda do picia.

Parametr	**Dopuszczalne zakresy wartości**[1)]	**Jednostka**
Bromodichlorometan	0,015	mg/L
Chlor wolny[2)]	0,3[3)]	mg/L
Chloraminy	0,5	mg/L
$\sum$ Chloranów i chlorynów[4)]	0,7	mg/L
Ozon[5)]	0,05	mg/L
Formaldehyd	0,050	mg/L
Ftalan dibutylu	0,020	mg/L
Magnez	30–125[6)]	mg/L
Srebro	0,010	mg/L
Tetrachlorometan (czterochlorek węgla)	0,002	mg/L
$\sum$ Trichlorobenzenów	0,020	mg/L
2,4,6-trichlorofenol	0,200	mg/L
Trichlorometan (chloroform)	0,030	mg/L
Twardość	60–500[7)]	mg/L

1) W przypadku podania jednej wartości dolna wartość zakresu wynosi zero.
2) W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli woda jest dezynfekowana chlorem lub jego związkami.
3) Dopuszczalne stężenie wolnego chloru w zbiorniku magazynującym wodę w środkach transportu lądowego, powietrznego lub wodnego wynosi 0,3–0,5 mg/L.
4) W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli woda jest dezynfekowana dwutlenkiem chloru.
5) W punkcie czerpalnym u konsumenta, jeżeli ozon jest stosowany w procesie uzdatniania wody.
6) Nie więcej niż 30 mg/L magnezu, jeżeli stężenie siarczanów jest równe lub większe od 250 mg/L. Przy niższej zawartość siarczanów dopuszczalne stężenie magnezu wynosi 125 mg/L; wartość zalecana ze względów zdrowotnych oznacza, że jest pożądana dla zdrowia ludzkiego, ale nie nakłada obowiązku uzupełniania minimalnej zawartości podanej w niniejszym załączniku przez przedsiębiorstwo wodno-kanalizacyjne.
7) W przeliczeniu na węglan wapnia; wartość zalecana ze względów zdrowotnych oznacza, że jest to wartość pożądana dla zdrowia ludzkiego, ale nie nakłada obowiązku uzupełniania minimalnej zawartości podanej w niniejszym załączniku przez przedsiębiorstwo wodno-kanalizacyjne.

17.3 Przepisy UE dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia

Przepisy podane w dyrektywie 98/83/EC Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. UE, 1998 (DWD, 1998).

Tabela 17.6. Parametry mikrobiologiczne.

Parametr	**Wartość parametryczna**	
	Liczba mikroorganizmów [jtk]	**Objętość próbki [ml]**
Escherichia coli (E. coli)	0	100
Enterokoki	0	100
W odniesieniu do wody oferowanej do sprzedaży w butelkach i pojemnikach		
Escherichia coli (E. coli)	0	250
Enterokoki	0	250
Pseudomonas aeruginosa	0	250
Liczba kolonii w (22±2)°C	100	1
Liczba kolonii w (37±2)°C	20	1

Tabela 17.7. Parametry chemiczne.

Parametr	**Wartość**	**Jednostka**
Amid kwasu akrylowego[1)]	0,10	μg/L
Antymon	5,0	μg/L
Arsen	10	μg/L
Benzen	1,0	μg/L
Benzo(a)piren	0,010	μg/L
Bor	1,0	mg/L
Bromiany[2)]	10	μg/L
Kadm	5,0	μg/L
Chrom	50	μg/L
Miedź[3)]	2,0	mg/L
Cyjanki	50	μg/L
1,2-dichloroetan	3,0	μg/L
Epichlorohydryna[1)]	0,10	μg/L
Fluorki	1,5	mg/L
Ołów[3),4)]	10	μg/L
Rtęć	1,0	μg/L
Nikiel[3)]	20	μg/L
Azotany[5)]	50	mg/L
Azotyny[5)]	0,50	mg/L
Pestycydy[6),7)]	0,10	μg/L
Pestycydy ogółem[6),8)]	0,50	μg/L
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne[*9)]	0,10	μg/L
Selen	10	μg/L
Tetrachloroeten i trichloroeten[*]	10	μg/L
Trihalometany ogółem[*10)]	100	μg/L
Chlorek winylu[1)]	0,50	μg/L

[*] suma stężeń wymienionych związków.

[1)] Wartość parametryczna odnosi się do stężenia pozostałości monomeru w wodzie obliczonego zgodnie ze specyfikacjami maksymalnego uwalniania z odpowiedniego polimeru w kontakcie z wodą.

[2)] Gdzie jest to możliwe, bez ujemnego wpływu na dezynfekcję, Państwa Członkowskie powinny dążyć do osiągnięcia niższej wartości. W odniesieniu do wody określonej w art. 6 ust. 1 lit. a), b) i d) wartość ta musi zostać osiągnięta najpóźniej w ciągu 10 lat kalendarzowych po wejściu w życie niniejszej dyrektywy. Wartość parametryczna dla bromianów wynosi 25 μg/L w okresie po upływie pięciu lat od dnia wejścia w życie niniejszej dyrektywy do dziesięciu lat od jej wejścia w życia.

3) Wartość stosuje się do próbki wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, otrzymanej odpowiednią metodą pobierania próbek z kranu oraz pobranej w taki sposób, by była reprezentatywna dla średniej tygodniowej spożywanej przez konsumentów. Gdzie właściwe, metody pobierania próbek i monitorowania muszą być stosowane w sposób zharmonizowany, który ma zostać opracowany zgodnie z art. 7 ust. 4. Państwa Członkowskie muszą brać pod uwagę występowanie poziomów szczytowych, które mogą powodować szkodliwe skutki dla zdrowia ludzkiego.

4) W odniesieniu do wody określonej w art. 6 ust. 1 lit. a), b) i d) wartość musi zostać osiągnięta najpóźniej w ciągu 15 lat kalendarzowych po wejściu w życie niniejszej dyrektywy. Wartość parametryczna dla ołowiu wynosi 25 μg/L w okresie od pięciu lat po wejściu w życie niniejszej dyrektywy do piętnastu lat od dnia wejścia w życie niniejszej dyrektywy. Państwa Członkowskie muszą zapewnić, że wszelkie stosowne środki są podjęte w celu zmniejszenia stężenia ołowiu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi w możliwie jak największym stopniu w okresie niezbędnym do osiągnięcia zgodności z wartością parametryczną. Wprowadzając w życie środki mające na celu osiągnięcie zgodności z tą wartością, Państwa Członkowskie muszą stopniowo dawać pierwszeństwo w przypadku gdy stężenia ołowiu w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi są najwyższe.

5) Państwa Członkowskie muszą zapewnić, że spełniony jest warunek: [azotany]/50 + [azotyny]/3 $\leq$ 1, gdzie nawiasy kwadratowe oznaczają stężenie azotanów (NO_3) i azotynów (NO_2) w mg/L, a po uzdatnieniu wody zachowano wartość 0,10 mg/L dla azotynów.

6) Pestycydy oznaczają: organiczne insektycydy, organiczne herbicydy, organiczne fungicydy, organiczne nematocydy, organiczne akarycydy, organiczne algicydy, organiczne rodentycydy, organiczne slimicydy, produkty pochodne (m.in. regulatory wzrostu) oraz ich odpowiednie metabolity, produkty rozkładu i reakcji. Jedynie te pestycydy, które prawdopodobnie mogą być obecne w danej dostawie muszą być monitorowane.

7) Wartość parametryczną stosuje się do każdego poszczególnego pestycydu. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru wartość parametryczna wynosi 0,030 μg/L.

8) Pestycydy ogółem oznaczają sumę poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo w ramach procedury monitorowania.

9) Wyszczególnia się następujące związki: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren.

10) W miarę możliwości bez ujemnego wpływu na dezynfekcję, Państwa Członkowskie powinny dążyć do osiągnięcia niższej wartości. Określone związki to: chloroform, trójchlorometan, bromoform, dibromochlorometan, bromodichlorometan. W odniesieniu do wody określonej w art. 6 ust. 1 lit. a), b) i d) wartość musi zostać osiągnięta najpóźniej w ciągu 10 lat kalendarzowych po wejściu w życie niniejszej dyrektywy. Wartość parametryczna dla wskaźnika dla trihalometanów ogółem wynosi 150 μg/L w okresie od pięciu lat od dnia wejście w życie niniejszej dyrektywy do dziesięciu lat od dnia wejście w życie niniejszej dyrektywy. Państwa Członkowskie muszą zapewnić, że podejmuje się wszelkie właściwe środki w celu zmniejszenia stężenia trihalometanów w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi w możliwie jak największym stopniu w okresie potrzebnym do osiągnięcia zgodności z wartością parametryczną. Wprowadzając w życie środki mające na celu osiągnięcie tej wartości, Państwa Członkowskie muszą stopniowo dawać pierwszeństwo tym obszarom, gdzie stężenia trihalometanów w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi są najwyższe.

Tabela 17.8. Parametry wskaźnikowe.

Parametr	Wartość parametryczna	Jednostka
Aluminium	200	μg/L
Amon	0,50	mg/L
Chlorki[1)]	250	mg/L
Clostridium perfringens (w tym zarodniki)[2)]	0	liczba/100 ml
Barwa	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian	–
Przewodność elektryczna[1)]	2500	μS/cm w 20°C
Stężenie jonów wodoru[1),3)]	$\geq$6,5 i $\leq$9,5	jednostki pH
Żelazo	200	μg/L
Mangan	50	μg/L
Zapach	akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian	–
Utlenialność[4)]	5,0	mg/L O_2
Siarczany[1)]	250	mg/L
Sód	200	mg/L
Smak	akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian	–
Liczba kolonii w 22°C	bez nieprawidłowych zmian	–
Bakterie z grupy coli[5)]	0	liczba/100 ml
Węgiel organiczny ogółem (TOC)[6)]	bez nieprawidłowych zmian	–
Mętność[7)]	akceptowalna przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian	–

Tabela 17.9. Radioaktywność.

Parametr	Dopuszczalna wartość wskaźnika	Jednostka
Tryt[8),10)]	100	Bq/L
Dawka orientacyjna ogółem[9),10)]	0,10	mSv/rok

1) Woda nie powinna być agresywna.

2) Tego parametru nie trzeba mierzyć, chyba że woda pochodzi z wód powierzchniowych lub znajduje się pod ich wpływem. W przypadku niezgodności z wartością parametryczną, dane Państwo Członkowskie musi zbadać dostawę w celu zapewnienia, że nie ma potencjalnego zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z obecności mikroorganizmów chorobotwórczych np.: cryptosporidium. Państwa Członkowskie muszą włączyć wyniki tych badań do sprawozdań, które przedkładają na mocy art. 13 ust. 2.

3) W odniesieniu do wody niegazowanej rozlewanej do butelek lub pojemników, wartość minimalna może zostać obniżona do 4,5 jednostek pH. Dla wody rozlewanej do butelek lub pojemników, z natury bogatej w dwutlenek węgla lub sztucznie wzbogaconej dwutlenkiem węgla, wartość minimalna może być niższa.

4) Ten parametr nie musi być mierzony, jeśli bada się parametr TOC.

5) W odniesieniu do wody rozlewanej do butelek lub pojemników jednostką jest ilość/250 ml.

6) Ten parametr nie musi być mierzony dla dostaw mniejszych niż 10 000 m^3 dziennie.

7) W przypadku uzdatniania wody powierzchniowej, Państwa Członkowskie powinny dążyć do osiągnięcia wartości parametrycznej nieprzekraczającej 1,0 NTU (nefelometrycznych jednostek mętności) w wodzie po uzdatnieniu.

8) Częstotliwość monitorowania ma być ustalona później.

9) Wyłączając tryt, potas-40, radon i produkty rozkładu radonu, częstotliwość i metody monitorowania oraz najbardziej odpowiednie umiejscowienie punktów monitorowania ma zostać ustalone później.

10) 1. Propozycje w sprawie częstotliwości monitorowania wymagane w przypisach 8 i 9 w sprawie częstotliwości i metod monitorowania oraz najbardziej odpowiedniego umiejscowienia punktów monitorowania określonych w załączniku II przyjmuje się zgodnie z procedurą ustanowioną w art. 12. Opracowując te propozycje Komisja bierze pod uwagę między innymi odpowiednie przepisy obowiązujące ramach obowiązującego prawodawstwa lub właściwych programów monitorowania, w tym monitorowania wyników z nich otrzymanych. Komisja przedkłada te propozycje najpóźniej w ciągu 18 miesięcy po dacie określonej w art. 18 niniejszej dyrektywy.
2. Nie wymaga się od Państwa Członkowskiego monitorowania wody pitnej na obecność trytu lub radioaktywności w celu ustalenia dawki orientacyjnej ogółem, w przypadku gdy jest ono przekonane, że na

podstawie przeprowadzonego innego monitorowania poziomy trytu lub obliczonej dawki orientacyjnej ogółem są znacznie niższe od wartości parametrycznej. W takim przypadku powiadamia ono Komisję o przyczynach swojej decyzji, w tym wynikach przeprowadzonego innego monitorowania.

17.4 Zalecenia WHO dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia – aspekty chemiczne

W niniejszym rozdziale zamieszczono wytyczne (WHO, 2011). *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed.1. Potable water - standards. 2. Water - standards. 3. Water quality - standards. 4. Guidelines.World Health Organization*. Genewa. 541 p. ISBN 978 92 4 154815 1.

Tabela 17.10. Składniki wód przeznaczonych do spożycia szkodliwe dla zdrowia człowieka.

Wskaźnik/parametr	**Wartość dopuszczalna**	**Uwagi**
1,2-Dibromo-3-chloropropan	$0{,}001^{a)}$	–
1,2-Dibromoetan	$0{,}0004^{a),(P)}$	–
1,2-Dichlorobenzen	$1^{(C)}$	–
1,2-Dichloroetan	$0{,}03^{a)}$	–
1,2-Dichloroeten	0,05	–
1,2-Dichloropropan	$0{,}04^{(P)}$	–
1,3-Dichloropropen	$0{,}02^{a)}$	–
1,4-Dichlorobenzen	$0{,}3^{(C)}$	–
1,4-Dioksan	$0{,}05^{a)}$	wartość przepisu wyznaczona drogą modelowania
2,4,5-T$^{f)}$	0,009	–
2,4,6-Trichlorofenol	$0{,}2^{a)(C)}$	–
2,4-D$^{b)}$	0,03	odnosi się do wolnego kwasu
2,4-DB$^{c)}$	0,09	–
Akrylamid	$0{,}0005^{a)}$	–
Alachlor	$0{,}02^{a)}$	–
Aldikarb	0,01	dotyczy sulfotlenku aldikarbu i sulfonu aldikarbu
Aldryna i dieldryna	0,00003	dla sumy aldryny i dieldryny
Antymon	0,02	–
Arsen	$0{,}01^{(A,T)}$	–
Atrazyna i jej metabolity chloro-triazynowe	0,1	–
Azotany (jako NO_3^-)	50	krótkotrwała ekspozycja (okres niemowlęcy)
Azotyny (jako NO_2^-)	3	krótkotrwała ekspozycja (okres niemowlęcy)
Bar	0,7	–
Benzen	$0{,}01^{a)}$	–
Benzo(a)piren	$0{,}0007^{a)}$	–
Bor	2,4	–
Bromiany	$0{,}01^{a)(A,T)}$	–
Bromodichlorometan	$0{,}06^{a)}$	–
Bromoform	0,1	–

Wskaźnik/parametr	Wartość dopuszczalna	Uwagi
Chlor	5$^{(C)}$	dla efektywnej dezynfekcji, rezydualne stężenie wolnego chloru powinno być ≥0,5 mg/L po czasie kontaktu co najmniej 30 min przy pH < 8,0, chlor szczątkowy powinien być utrzymywany w całym systemie dystrybucji, w punkcie odbioru minimalne stężenie wolnego chloru powinno wynosić 0,2 mg/L
Chlorany	0,7$^{(D)}$	–
Chlordan	0,0002	–
Chlorek winylu	0,0003$^{a)}$	–
Chloroform	0,3	–
Chlorotoluron	0,03	–
Chlorpyrifos	0,03	–
Chloryny	0,7$^{(D)}$	–
Chrom	0,05$^{(P)}$	dla chromu ogólnego
Cyjanazyna	0,0006	–
Czterochlorek węgla	0,004	–
DDT$^{d)}$ i metabolity	0,001	–
Di(2-etylheksyl)ftalan	0,008	–
Dibromoacetonitryl	0,07	–
Dibromochlorometan	0,1	–
Dichloroacetonitryl	0,02$^{(P)}$	–
Dichloroizocyjanuran sodu	50	jako dichloroizocyjanuran sodu
Dichloroizocyjanuran sodu	40	jako kwas cyjanurowy
Dichlorometan	0,02	–
Dichlorooctan	0,05$^{a)(D)}$	–
Dichlorprop	0,1	–
Dimetoat	0,006	–
Endryna	0,0006	–
Epichlorohydryna	0,0004$^{(P)}$	–
Etylobenzen	0,3$^{(C)}$	–
Fenoprop	0,009	–
Fluorki	1,5	przy ustalaniu standardów krajowych trzeba brać pod uwagę objętość spożywanej wody i pobieranie fluorków z innych źródeł
Heksachlorobutadien	0,0006	–
Hydroksyatrazyna	0,2	metabolit atrazyny
Izoproturon	0,009	–
Kadm	0,003	–
Karbofuran	0,007	–
Ksyleny	0,5$^{(C)}$	–
Kwas edetynowy	0,6	odnosi się do wolnego kwasu
Kwas nitrylotrioctowy	0,2	–
Lindan	0,002	–
MCPA$^{e)}$	0,002	–
Mekoprop	0,01	–
Metoksychlor	0,02	–
Metolachlor	0,01	–

Wskaźnik/parametr	Wartość dopuszczalna	Uwagi
Miedź	2	plamy na praniu i urządzeniach sanitarnych mogą występować przy stężeniach niższych od dopuszczalnych
Mikrocystyna-LR	$0{,}001^{(P)}$	dla ogólnej mikrocystyny LR wolnej i związanej (toksyny sinic mogą być związane z membraną komórkową lub występować jako wolne w komórce)
Molinat	0,006	–
Monochloramina	3	–
Monochlorooctan	0,02	–
Nikiel	0,07	–
N-Nitrozodimetyloamina	0,0001	–
Ołów	$0{,}01^{(A,T)}$	–
Pendimetalina	0,02	–
Pentachlorofenol	$0{,}009^{a)(P)}$	–
Rtęć	0,006	dla rtęci nieorganicznej
Selen	$0{,}04^{(P)}$	–
Styren	$0{,}02^{(C)}$	–
Symazyna	0,002	–
Terbutylazyna	0,007	–
Tetrachloroeten	0,04	–
Toluen	$0{,}7^{(C)}$	–
Trichloroeten	$0{,}02^{(P)}$	–
Trichlorooctan	0,2	–
Trifluralina	0,02	–
Trihalometany, THM	–	suma stosunku stężenia każdego THM (bromoform, bromodichlorometan, chloroform, dibromochlorometan) do jego odpowiedniej wartości dopuszczalnej nie powinna przekraczać 1
Uran	$0{,}03^{(P)}$	dotyczy tylko chemicznego oddziaływania uranu

$^{A)}$ tymczasowa wartość przepisu, ponieważ oszacowana dopuszczalna zawartość znajduje się poniżej osiągalnego poziomu oznaczalności;

$^{C)}$ należy mieć na uwadze, że stężenie substancji na poziomie równym lub mniejszym od wartości dopuszczalnej może wpływać na wygląd, smak lub zapach wody, prowadząc do niezadowolenia konsumentów; wartości zalecane przez WHO dotyczą tylko substancji posiadających wpływ na zdrowie człowieka; niezależnie od tego trzeba brać pod uwagę, że wygląd wody, jej smak i zapach muszą być akceptowalne przez konsumenta, szereg substancji może negatywnie wpływać na akceptowalność wody przy stężeniach dużo niższych niż dopuszczalne ze względów zdrowotnychl;

$^{D)}$ tymczasowa wartość przepisu ponieważ dezynfekcja może prowadzić do przekroczenia dopuszczalnej zawartości;

$^{P)}$ tymczasowa wartość przepisu gdyż oszacowana dopuszczalna zawartość oparta jest na niedostatecznie pewnych danych dot. wpływu na zdrowie;

^{T} tymczasowa wartość przepisu gdyż oszacowana dopuszczalna zawartość znajduje się poniżej poziomu, który może zostać osiągnięty za pomocą praktycznych metod uzdatniania, ochrony źródła wody, itd.;

$^{a)}$ dla substancji, które mogą być rakotwórcze, wartość dopuszczalną określa się jako stężenie w wodzie pitnej wiążące się z ryzykiem wzrostu zachorowań na raka w ciągu całego życia – 10^{-5} (jeden dodatkowy przypadek raka na 100 000 ludności; pijacej przez 70 lat wodę zawierającą stężenie substancji równe dopuszczalnemu); stężenie odpowiadające ryzyku 10^{-4} i 10^{-6} można wyliczyć mnożąc lub dzieląc dopuszczalne stężenie przez 10;

$^{b)}$ kwas 2,4 dichlorofenoksyoctowy;

$^{c)}$ kwas 2,4-dichlorofenoksymasłowy;

$^{d)}$ dichlorodifenylotrichloroetan;

$^{e)}$ kwas 4-(2-Metylo-4-chlorofenoksy)octowy;

$^{f)}$ kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy.

Tabela 17.11. Składniki wód przeznaczonych do spożycia dla których nie ustalono zalecanej wartości dopuszczalnej wraz z przyczyną tej decyzji.

Wskaźnik/parametr	**Powód nieokreślenia wartości dopuszczalnej**
Glin	Można określić wartość dopuszczalną dla zdrowia na poziomie 0,9 mg/L, ale praktycznie stwierdzane stężenia występujące w trakcie optymalizacji procesu koagulacji w zakładach uzdatniania wód pitnych wykorzystujących koagulanty bazujące na glinie są dużo niższe: 0,1 mg/L lub mniej w dużych zakładach uzdatniania wody i 0,2 mg/L lub mniej w małych zakładach.
1,1,1-Trichloroetan	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
1,1-Dichloroetan	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
1,1-Dichloroeten	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
1,3-Dichlorobenzen	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
1,3-Dichloropropan	jw.
2,4-Dichlorofenol	jw.
2-Chlorofenol	jw.
2-Fenylfenol i jego sól sodowa	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Amoniak	jw.
Azbest	Brak jednoznacznych dowodów, że spożycie azbestu jest niebezpieczne dla zdrowia.
Bacillus thuringiensis israelensis (Bti)	Nie uważa się za odpowiednie ustalenie wartości dopuszczalnej dla pestycydów używanych do ograniczenia przenoszenia patogenów w wodach pitnych.
Bentazon	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających zdrowiu.
Beryl	Rzadko występuje w wodach pitnych w stężeniach zagrażających zdrowiu.
Bromki	Występują w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Bromochloroacetonitryl	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
Bromochlorooctan	jw.
Chlorki	Nie zagrażające dla zdrowia na poziomach stwierdzonych w wodach pitnych.
Chloroacetony	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
Chlorocyjan	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Chloropikryna	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
Cyjanki	Występują w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia, za wyjątkiem awaryjnych sytuacji przeniknięcia do źródła wody.
Cyna nieorganiczna	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Cynk	Nie zagraża zdrowiu na poziomach stwierdzanych w wodach pitnych.
Di(2-etylheksyl)adypinian	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.

Wskaźnik/parametr	Powód nieokreślenia wartości dopuszczalnej
Dialkilocyny	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
Dibromooctan	jw.
Dichloroamina	jw.
Diflubenzuron	Nie uważa się za odpowiednie ustalenie wartości dopuszczalnej dla pestycydów używanych do ograniczenia przenoszenia patogenów w wodach pitnych.
Dikwat	Może być stosowany jako herbicyd wodny do zwalczania wolnodryfujących i zanurzonych chwastów wodnych w stawach, jeziorach i rowach nawadniających, ale rzadko występuje w wodach pitnych.
Ditlenek chloru	Szybko rozkłada się do chlorynu i tymczasowa wartość dopuszczalna dla chlorynu jest wystarczająca, aby zabezpieczyć przed potencjalną toksycznością ditlenku chloru.
Endosulfan	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Eter tert-butylowo-metylowy (MTBE)	Brak wskazań, że może występować w stężeniach znacznie wyższych niż stężenia, przy których można wykryć zapach MTBE.
Fenitrotion	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Fluoranten	jw.
Formaldehyd	jw.
Glifosat i AMPA[b)]	jw.
Heksachlorobenzen	jw.
Heptachlor i epoksyd heptachloru	jw.
Jod	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną a narażenie na jod w trakcie dezynfekcji wody jest mało prawdopodobne.
Karbaryl	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Malation	jw.
Mangan	Stężenia powodujące problemy akceptowalności wody przez konsumentów są na poziomie dużo niższym niż zagrażające zdrowiu[a)].
Metopren	Nie uważa się za odpowiednie ustalenie wartości dopuszczalnej dla pestycydów używanych do ograniczenia przenoszenia patogenów w wodach pitnych.
Molibden	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Monobromooctan	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
Monochlorobenzen	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia i wartość zagrażająca zdrowiu może znacznie przekraczać najniższe publikowane wartości progowe smaku i zapachu.
MX	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Nitrobenzen	Rzadko występuje w wodach pitnych w stężeniu zagrażającym dla zdrowia.
Nowaluron	Nie uważa się za odpowiednie ustalenie wartości dopuszczalnej dla pestycydów używanych do ograniczenia przenoszenia patogenów w wodach pitnych.

Wskaźnik/parametr	Powód nieokreślenia wartości dopuszczalnej
Paration	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Paration metylu	jw.
Permetryna	Nie rekomendowany do bezpośredniego dodatku do wód pitnych jako część polityki WHO mającej na celu wykluczyć użycie jakichkolwiek pyretroidów do zwalczania larw komarów nosicieli chorób ludzi.
pH	Wartości pH występujące w wodach podziemnych nie stanowią zagrożenia dla zdrowia[c)].
Pirimifos fenylu	Nie rekomendowany do bezpośredniego zastosowania dla wód pitnych, chyba że nie są dostępne żadne inne skuteczne i bezpieczne sposoby uzdatniania.
Potas	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Propanil	Łatwo przekształca się w metabolity, które są bardziej toksyczne; wartość dopuszczalną dla związku macierzystego uważa się za nieodpowiednią a nie ma dostatecznych danych aby ustalić wartość dopuszczalną dla metabolitów.
Pyriproksyfen	Nie uważa się za odpowiednie ustalenie wartości dopuszczalnej dla pestycydów używanych do ograniczenia przenoszenia patogenów w wodach pitnych.
Siarczany	Nie zagrażają zdrowiu na poziomach stwierdzanych w wodach pitnych.
Siarkowodór	jw.
Sód	jw.
Spinosad	Nie uważa się za odpowiednie ustalenie wartości dopuszczalnej dla pestycydów używanych do ograniczenia przenoszenia patogenów w wodach pitnych.
Srebro	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
Substancje ropopochodne	Smak i zapach są w większości przypadków wykrywalne w stężeniach poniżej tych zagrażających zdrowiu, szczególnie przy krótkotrwałej ekspozycji.
Substancje rozpuszczone	Nie zagrażają zdrowiu na poziomach stwierdzanych w wodach pitnych.
Temefos	Nie uważa się za odpowiednie ustalenie wartości dopuszczalnej dla pestycydów używanych do ograniczenia przenoszenia patogenów w wodach pitnych.
Trichlorek azotu	Dostępne dane są niewystarczające, aby można było określić wartość dopuszczalną.
Trichloroacetonitryl	jw.
Trichlorobenzeny (suma)	Występują w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia a wartość zdrowotna może przekraczać wartość progową zapachu.
Twardość	Nie zagraża zdrowiu na poziomach stwierdzonych w wodach pitnych.
Wodzian chloralu	Występuje w wodach pitnych w stężeniach znacznie poniżej tych zagrażających dla zdrowia.
Żelazo	Stężenia powodujące problemy akceptowalności wody przez konsumentów są na poziomie dużo niższym niż zagrażające zdrowiu.

[a)] Może wpływać na akceptowalność wód pitnych przez konsumentów. Wartości zalecane przez WHO dotyczą tylko substancji posiadających wpływ na zdrowie człowieka. Niezależnie od tego trzeba brać pod uwagę, że wygląd wody, jej smak i zapach muszą być akceptowalne przez konsumenta. Szereg substancji może negatywnie wpływać na akceptowalność wody przy stężeniach dużo niższych niż dopuszczalne ze względów zdrowotnych.

[b)] Kwas aminometylofosfonowy.

[c)] Ważny operacyjny parametr jakości wody.

Tabela 17.12. Składniki wód przeznaczonych do spożycia, których nie brano pod uwagę przy ustalaniu zalecanej wartości dopuszczalnej wraz z przyczyną tej decyzji.

Wskaźnik/parametr	**Powód wyłączenia z rozpatrywania**
Amitraza	W środowisku ulega szybkiej degradacji i nie oczekuje się jej występowania w mierzalnych stężeniach w ujęciach wód pitnych.
Alfa-cypermetryna	Mało prawdopodobne występowanie w wodach pitnych.
Chlorobenzylan	jw.
Chlorotalonil	jw.
Deltametryna	jw.
Diazynon	jw.
Dinoseb	jw.
Fenamifos	jw.
Forat	jw.
Formotion	jw.
Heksachlorocykloheksany (izomery mieszane)	jw.
Kwintozen	jw.
MCPB[a)]	jw.
Metamidofos	jw.
Metomyl	jw.
Mirex	jw.
Monokrotofos	Został wycofany z użytku w wielu krajach i jego występowanie w wodach pitnych jest mało prawdopodobne.
Oksamyl	Mało prawdopodobne występowanie w wodach pitnych.
Propoksur	jw.
Pyridat	Nietrwały i tylko rzadko stwierdzany w wodach pitnych.
Tiomocznik etylenu (ETU)	Mało prawdopodobne występowanie w wodach pitnych.
Tlenek tributylocyny	jw.
Toksafen	jw.
Triazofos	jw.
Trichlorfon	jw.

[a)] kwas 4-(4-chloro-o-toliloksy)masłowy.

17.5 Przepisy dotyczące jakości wód przeznaczonych do spożycia w Stanach Zjednoczonych

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974 – 2004 - Electronic Code of Federal Regulations*. http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page=browse.

Tabela 17.13. Maksymalne poziomy zanieczyszczeń – lista podstawowa. Substancje nieorganiczne

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
Antymon	0,006	0,006	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą antymon w ilości przekraczającej MCL może wystąpić wzrost stężenia cholesterolu i spadek stężenia cukru we krwi.
Arsen[11]	Zero	0,010	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą arsen w ilości przekraczającej MCL może wystąpić uszkodzenie skóry lub problemy z ich układem krążenia oraz wzrost ryzyka zachorowania na raka.
Azbest (10 μm)	7 MFL	7 MFL	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą azbest w ilości przekraczającej MCL może wystąpić zwiększone ryzyko powstawania łagodnych polipów jelita.
Azotany	10	10	U niemowląt poniżej szóstego miesiąca życia, picie wody zawierającej azotany w ilości przekraczającej MCL może stać się przyczyna poważnej choroby i nieleczone mogą umrzeć. Objawy obejmują skrócenie oddechu i sinicę.
Azotyny	1	1	U niemowląt poniżej szóstego miesiąca życia, picie wody zawierającej azotyny w ilości przekraczającej MCL może stać się przyczyna poważnej choroby i nieleczone mogą umrzeć. Objawy obejmują skrócenie oddechu i sinicę.
Bar	2	2	U niektórych osób picie przez wiele lat wody zawierającej bar w ilości przekraczającej MCL może skutkować wzrostem ich ciśnienia krwi.
Beryl	0,004	0,004	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą beryl w ilości przekraczającej MCL mogą rozwijać sie zmiany w jelitach.
Chrom (ogólny)	0,1	0,1	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą chrom w ilości przekraczającej MCL może wystąpić alergiczne zapalenie skóry.
Cyjanki	0,2	0,2	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą cyjanki w ilości przekraczającej MCL może wystąpić uszkodzenie nerwów lub problemy z tarczycą.
Fluorki	4,0	4,0	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą fluorki w ilości przekraczającej MCL mogą wystąpić choroby kości, włączając ból i tkliwość kości. Fluorki w wodach pitnych na poziomie połowy MCL lub większym mogą powodować plamistość szkliwa zębów u dzieci, zwykle poniżej dziewiątego roku życia. Plamistość szkliwa, znana również jako fluoroza dentystyczna może obejmować brązowe zabarwienie i/lub nadżerkę szkliwa, występuje tylko w rozwoju zębów zanim wyjdą z dziąseł.
Kadm	0,005	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą kadm w ilości przekraczającej MCL może wystąpić uszkodzenie nerek.

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
Miedź	1,3	TT, AL*=1,3	Miedź jest niezbędnym składnikiem odżywczym, ale u niektórych osób pijących wodę zawierającą miedź w ilościach przekraczających aktualny AL przez relatywnie krótki okres czasu mogą wystąpić dolegliwości ze strony układu pokarmowego. Niektóre osoby pijące przez długi okres czasu wodę zawierającą miedź w ilościach przekraczających AL mogą cierpieć z powodu uszkodzenia wątroby lub nerek. Osoby z chorobą Wilsona powinny skonsultować się ze swoim lekarzem.
Ołów	Zero	TT, AL=0,015	U niemowląt i dzieci, które piją wodę zawierającą ołów w ilości przekraczającej aktualny AL mogą wystąpić opóźnienia w rozwoju fizycznym lub umysłowym. Dzieci mogą wykazywać nieznaczne braki w koncentracji uwagi i zdolności uczenia się. U dorosłych pijących taką wodę przez wiele lat mogą wystąpić problemy z nerkami lub wysokim ciśnieniem krwi.
Rtęć (nieorganiczna)	0,002	0,002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą rtęć w ilości przekraczającej MCL może wystąpić uszkodzenie nerek.
Selen	0,05	0,05	Selen jest niezbędnym składnikiem odżywczym. Jednakże u niektórych osób pijących wodę zawierającą selen w ilości przekraczającej MCL po wielu latach może wystąpić utrata włosów lub paznokci, drętwienie palców u rąk i stóp lub problemy z z obiegiem krwi.
Suma Azotanów i Azotynów	10	10	U niemowląt poniżej szóstego miesiąca życia, picie wody zawierającej azotany i azotyny w ilości przekraczającej MCL może stać się przyczyna poważnej choroby i nieleczone mogą umrzeć. Objawy obejmują skrócenie oddechu i sinicę.
Tal	0,0005	0,002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą tal w ilości przekraczającej MCL może wystąpić utrata włosów, zmiany w krwi lub problemy z nerkami, jelitami lub wątrobą.

Tabela 17.14. Maksymalne poziomy zanieczyszczeń – lista podstawowa. Syntetyczne substancje organiczne.

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
2,4,5-TP (Silvex)	0,05	0,05	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą silvex w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą.
2,4-D	0,07	0,07	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą herbicydy 2,4-D w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z nerkami, wątrobą lub gruczołem nadnerczy.
Adypinian bis(2-etyloheksylu)	0,4	0,4	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą adypinian bis(2-etyloheksylu) w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić efekty toksyczne, takie jak utrata wagi, powiększenie wątroby lub możliwe problemy rozrodcze.
Alachlor	Zero	0,002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą alachlor w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z oczami, wątrobą, nerkami lub śledzioną, mogą cierpieć na anemię oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Atrazyna	0,003	0,003	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą atrazynę w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy ze strony układu sercowo-naczyniowego lub trudności rozrodcze.
Benzo(a)piren (WWA)	Zero	0,0002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą benzo(a)piren w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić trudności rozrodcze oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Chlordan	Zero	0,002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą chlordan w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątroba lub układem nerwowym oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Dalapon	0,2	0,2	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą dalapon w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić niewielkie zmiany w nerkach.
Dibromochloropropan (DBCP)	Zero	0,0002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą dibromochloropropan w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy rozrodcze oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Dikwat	0,02	0,02	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą dikwat w ilościach przekraczających MCL może wystąpić katarakta/zaćma.

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
Dinoseb	0,007	0,007	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą dinoseb w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy rozrodcze.
Dioksyna (2,3,7,8-TCDD)	Zero	3×10^{-8}	U niektórych osób pijących wodę przez wiele lat zawierającą dioksynę w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy rozrodcze oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Endothall	0,1	0,1	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą endothall w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z żołądkiem lub jelitami.
Endryna	0,002	0,002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą endrynę w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą.
Etylenu dibromek	Zero	0,00005	U niektórych osób pijących w przez wiele lat odę zawierającą etylenu dibromek w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą, żołądkiem, układem rozrodczym lub nerkami oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Ftalan bis(2-etyloheksylu)	Zero	0,006	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą ftalan bis(2-etyloheksylu) w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą lub problemy rozrodcze oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Glifosat	0,7	0,7	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą glifosat w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z nerkami lub trudności rozrodcze.
Heksachlorobenzen	Zero	0,001	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą heksachlorobenzen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą, nerkami lub niekorzystne skutki rozrodcze oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Heksachlorocyklo-pentadien	0,05	0,05	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą heksachlorocyklopentadien w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z nerkami lub żołądkiem.
Heptachlor	Zero	0,0004	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą heptachlor w ilościach przekraczających MCL może nastąpić uszkodzenie wątroby oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
Heptachlor epoksyd	Zero	0,0002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą heptachlor epoksyd w ilościach przekraczających MCL może nastąpić uszkodzenie wątroby oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Karbofuran	0,04	0,04	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą karbofuran w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z układem krwionośnym, nerwowym lub rozrodczym.
Lindan	0,0002	0,0002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą lindan w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z nerkami lub wątrobą.
Metoksychlor	0,04	0,04	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą metoksychlor w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić trudności rozrodcze.
Oksamyl	0,2	0,2	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą oksamyl w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić niewielkie objawy ze strony układu nerwowego.
Pentachlorofenol	Zero	0,001	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą pentachlorofenol w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą, nerkami oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Pikloram	0,5	0,5	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą pikloram w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą.
Polichlorowane bifenyle (PCB)	Zero	0,0005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą PCB w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić zmiany skórne, problemy z grasicą, niedobory odporności, trudności ze strony układu rozrodczego lub nerwowego oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Symazyna	0,004	0,004	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą symazynę w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z krwią.
Toksafen	Zero	0,003	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą toksafen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z nerkami, wątrobą lub tarczycą oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.

Tabela 17.15. Maksymalne poziomy zanieczyszczeń – lista podstawowa. Lotne związki organiczne (VOC).

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
1,1,1-Trichloroetan	0,2	0,2	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą 1,1,1-trichloroetan w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą, układem nerwowym lub oddechowym.
1,1,2-Trichloroetan	0,003	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą 1,1,2-trichloroetan w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą, nerkami lub systemem odpornościowym.
1,1-Dichloroetylen	0,007	0,007	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą 1,1-dichloroetylen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą.
1,2,4-Trichlorobenzen	0,07	0,07	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą 1,2,4-trichlorobenzen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić zmiany w gruczole nadnerczy.
1,2-Dichloroetan	Zero	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą 1,2-dichloroetan w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
1,2-Dichloropropan	Zero	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą 1,2-dichloropropan w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Benzen	Zero	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą benzen w ilościach przekraczających MCL może wystąpić anemia lub zmniejszenie liczby płytek krwi oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Chlorek winylu	Zero	0,002	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą chlorek winylu w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka.

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
Chlorobenzen (monochloro-benzen)	0,1	0,1	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą chlorobenzen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą lub nerkami.
CIS-1,2-Dichloroetylen	0,07	0,07	U niektórych osób przez wiele lat pijących wodę zawierającą cis-1,2-dichloroetylen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą.
Czterochlorek węgla	Zero	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą czterochlorek węgla w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Dichlorometan	Zero	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą dichlorometan w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Etylobenzen	0,7	0,7	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą etylobenzen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą lub nerkami.
Ksyleny (suma)	10	10	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą ksyleny w ilościach przekraczających MCL może wystąpić uszkodzenie układu nerwowego.
O-Dichlorobenzen	0,6	0,6	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą o-dichlorobenzen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą, nerkami lub układem oddechowym.
P-Dichlorobenzen	0,075	0,075	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą p-dichlorobenzen w ilościach przekraczających MCL może wystąpić anemia, uszkodzenie wątroby, nerek lub śledziony oraz zmiany w krwi.
Styren	0,1	0,1	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą styren w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą, nerkami lub układem oddechowym.

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
Tetrachloroeten	Zero	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą tetrachloroeten w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Toluen	1	1	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą toluen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z układem nerwowym, nerkami lub wątrobą.
TRANS-1,2-Dichloroetylen	0,1	0,1	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą trans-1,2-dichloroetylen w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą.
Trichloroeten	Zero	0,005	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą trichloroeten w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.

Tabela 17.16. Maksymalne poziomy zanieczyszczeń – lista podstawowa. Substancje radioaktywne.

Substancja zanieczyszczająca	**MCLG[1] [mg/L]**	**MCL[2] [mg/L]**	**Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym**
Rad (226 i 228)	Zero	5 pCi/L	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą rad 226 lub 228 w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Rozpad alfa	Zero	17 pCi/L	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą emitery alfa w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Rozpad beta	Zero	4 mrem/rok (40μSv/rok)	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą emitery beta i fotonów w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Uran*	Zero	30 μg/L	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą uran w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka oraz toksyczne oddziaływanie na nerki.

*dotyczy tylko chemicznego oddziaływania uranu

Tabela 17.17. Maksymalne poziomy zanieczyszczeń – lista podstawowa. Produkty uboczne dezynfekcji.

Substancja zanieczyszczająca	MCLG[1] [mg/L]	MCL[2] [mg/L]	Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym
Bromiany	Zero	0,010	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą bromiany w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Chlor	4	4,0	U niektórych osób używających wodę zawierającą chlor w ilościach przekraczających dopuszczalną zawartość może wystąpić podrażnienie oczu i nosa lub dyskomfort żołądka.
Chloraminy	4	4,0	U niektórych osób używających wodę zawierającą chloraminy w ilościach przekraczających dopuszczalną zawartość może wystąpić podrażnienie oczu i nosa oraz dyskomfort żołądka lub anemia.
Chloryny	0,08	1,0	U niektórych niemowląt i małych dzieci pijących wodę zawierającą chloryny w ilościach przekraczających MCL mogą występować objawy ze strony układu nerwowego. Podobne efekty mogą wystąpić u płodów ciężarnych kobiet pijących wodę zawierającą chloryny w ilościach przekraczających MCL. U niektórych osób może wystąpić anemia.
Ditlenek chloru	0,8	0,8	U niektórych niemowląt i małych dzieci pijących wodę zawierającą ditlenek chloru w ilości przekraczającej dopuszczalną zawartość mogą wystąpić problemy ze strony układu nerwowego. Podobne skutki mogą wystąpić u płodów ciężarnych kobiet pijących wodę zawierająca ditlenek chloru w ilości przekraczającej dopuszczalną zawartość. U niektórych osób może wystąpić anemia.
Kwasy halogenooctowe	Nie dot.	0,060	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą kwasy halogenooctowe w ilościach przekraczających MCL może wystąpić zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Suma trihalometanów	Nie dot.	0,080	U niektórych osób pijących przez wiele lat wodę zawierającą trihalometany w ilościach przekraczających MCL mogą wystąpić problemy z wątrobą, nerkami lub centralnym układem nerwowym oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.

Tabela 17.18. Maksymalne poziomy zanieczyszczeń – lista podstawowa. Inne substancje związane z uzdatnianiem.

Substancja zanieczyszczająca	**MCLG**[1] **[mg/L]**	**MCL**[2] **[mg/L]**	**Ocena skutków dla zdrowia wyrażona w języku nietechnicznym**
Akrylamid	Zero	TT	U niektórych osób pijących przez długi okres czasu wodę zawierającą akrylamid mogą wystąpić problemy z układem nerwowym lub krwionośnym oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.
Epichlorohydryna	Zero	TT	U niektórych osób pijących przez długi okres czasu wodę zawierającą epichlorohydrynę mogą wystąpić problemy z żołądkiem oraz zwiększone ryzyko zachorowania na raka.

[1] MCLG – poziom docelowy, poziom zanieczyszczenia w wodzie pitnej, poniżej którego nie jest znane lub oczekiwane negatywne oddziaływanie na zdrowie człowieka.

[2] MCL – aktualny poziom dopuszczalny, najwyższy poziom zanieczyszczenia, który jest dozwolony w wodach pitnych. Wartość MCL leży tak blisko poziomu MCGL jak to możliwe przy użyciu najlepszych dostępnych technologii uzdatniania i biorąc pod uwagę koszty.

MFL milion włókien na litr (*million fibres per litre*).

TT wartość wynikająca z techniki uzdatniania.

AL Action Level, ustalany na podstawie aktualnych możliwości technicznych ograniczenia zawartości danego wskaźnika.

18 Tabele

Tabela 18.1. Zakres monitoringu stanu chemicznego JCWPd (RMŚ, 2009a). Wartości graniczne elementów fizykochemicznych stanu wód podziemnych w klasach jakości wód podziemnych (RMŚ, 2008). Dopuszczalne wartości granicy oznaczalności (DL_{max}) i niepewności (U_{max}) wg dyrektywy (DT, 2009)

Lp.	Element fizykochemiczny	Jednostka		Tło hydrogeochemiczne [1)]	Wartości graniczne [2)] w klasach I–V					DL_{max}	U_{max}
					I	II	III	IV	V		
Elementy ogólne											
1.	Odczyn [D)]	pH	D	6,5–8,5		6,5–9,5			< 6,5 lub > 9,5		
2.	Ogólny węgiel organiczny	mg C/l	D	1–10	5	10[*)]	10[*)]	20	> 20	3	5
3.	Przewodność elektrolityczna w 20°C	μS/cm	D	200–700	700	2500[*)]	2500[*)]	3000	> 3000	750	1250
4.	Temperatura	°C	D	4–20	< 10	12	16	25	> 25	4,8	8
5.	Tlen rozpuszczony	mg/l	D	0–5	> 1	0,5–1	< 0,5[*)]	< 0,5[*)]	< 0,5[*)]	0,15	0,25
Elementy nieorganiczne											
6.	Amonowy jon	mg NH_4/l	D	0–1	0,5	1,0	1,5	3	> 3	0,5	0,8
7.	Antymon [H)]	mg Sb/l	D	0–0,001	0,005[*)]	0,005[*)]	0,005[*)]	0,1	> 01	0,0015	0,0025
8.	Arsen [H)]	mg As/l	D	0,00005–0,020	0,01[*)]	0,01[*)]	0,02	0,2	> 0,2	0,006	0,010
9.	Azotany [H)]	mg NO_3/l	D	0–5	10	25	50	100	> 100	15	25
10.	Azotyny [H)]	mg NO_2/l	D	0–0,03	0,03	0,15	0,5	1	> 1	0,15	0,25
11.	Bar	mg Ba/l	—	0,01–0,3	0,3	0,5	0,7	3	> 3	0,21	0,35
12.	Beryl	mg Be/l	—	0–0,0005	0,0005	0,05	0,1	0,2	> 0,2	0,03	0,05
13.	Bor [H)]	mg B/l	D	0,01–0,50	0,5	1[*)]	1[*)]	2	> 2	0,3	0,5
14.	Chlorki	mg Cl/l	D	2–60	60	150	250	500	> 500	75	125
15.	Chrom [H)]	mg Cr/l	D	0,0001–0,010	0,01	0,05[*)]	0,05[*)]	0,1	> 0,1	0,015	0,025
16.	Cyjanki wolne [H)]	mg CN/l	D		0,01	0,05[*)]	0,05[*)]	0,1	> 0,1	0,015	0,025
17.	Cyna	mg Sn/l	—	0–0,02	0,02	0,1	0,2	2	> 2	0,06	0,10
18.	Cynk	mg Zn/l	—	0,005–0,050	0,05	0,5	1	2	> 2	0,3	0,5
19.	Fluorki [H)]	mg F/l	D	0,05–0,5	0,5	1	1,5	2	> 2	0,45	0,75

20. Fosforany	mg PO_4/l	D	0,01–1,0	0,5*)	0,5*)	1	5	> 5	0,3	0,5
21. Glin H)	mg Al/l	D	0,05–0,1	0,1	0,2*)	0,2*)	1	> 1	0,06	0,10
22. Kadm H)	mg Cd/l	D	0,0001–0,0005	0,001	0,003	0,005	0,01	> 001	0,0015	0,0025
23. Kobalt	mg Co/l	—	0–0,001	002	005	02	1	> 1	0,06	0,10
24. Magnez	mg Mg/l	D	0,5–30	30	50	100	150	> 150	30	50
25. Mangan	mg Mn/l	D	0,01–0,4	0,05	0,4	1*)	1*)	> 1	0,3	0,5
26. Miedź	mg Cu/l	D	0,001–0,020	0,01	0,05	0,2	0,5	> 0,5	0,06	0,10
27. Molibden	mg Mo/l	—	0–0,003	0,003	0,02*)	0,02*)	0,03	> 0,03	0,006	0,010
28. Nikiel H)	mg Ni/l	D	0,001–0,005	0,005	0,01	0,02	0,1	> 0,1	0,006	0,010
29. Ołów H)	mg Pb/l	D	0,001–0,010	0,01	0,025	0,1*)	0,1*)	> 0,1	0,03	0,05
30. Potas	mg K/l	D	0,5–10	10*)	10*)	15	20	> 20	4,5	7,5
31. Rtęć H)	mg Hg/l	D	0,00005–0,001	0,001*)	0,001*)	0,001*)	0,005	> 0005	0,0003	0,0005
32. Selen H)	mg Se/l	D	0,00001–0,005	0,005	0,01*)	0,01*)	0,05	> 0,05	0,003	0,005
33. Siarczany	mg SO_4/l	D	5–60	60	250*)	250*)	500	> 500	75	125
34. Sód	mg Na/l	D	1–60	60	200*)	200*)	300	> 300	60	100
35. Srebro H)	mg Ag/l	D	0–0,001	0,001	0,05	0,1*)	0,1*)	> 0,1	0,03	0,05
36. Tal	mg Tl/l	—	0–0,00001	0,001	0,01	0,02	0,1	> 0,1	0,006	0,010
37. Tytan	mg Ti/l	—	0–0,01	0,01	0,05	0,1	0,5	> 0,5	0,03	0,05
38. Uran	mg U/l	—	0,000003–0,0003	0,009	0,009	0,03	0,1	> 0,1	0,009	0,015
39. Wanad	mg V/l	—	0,000006–0,004	0,004	0,02	0,05	0,5	> 0,5	0,015	0,025
40. Wapń	mg Ca/l	D	2–200	50	100	200	300	> 300	60	100
41. Wodorowęglany	mg HCO_3/l	D	60–360	200	350	500	800	> 800	150	250
42. Żelazo	mg Fe/l	D	0,02–5	0,2	1	5	10	> 10	1,5	2,5
Elementy organiczne										
43. AOX H-adsorbowane związki chloroorganiczne	mg Cl/l	—	0–0,0001	0,01	0,02	0,06	0,3	> 0,3	0,018	0,030

44.	Benzo(a)piren [H)]	mg/l	—	0,000001–0,00001	0,00001	0,00002	0,00003	0,00005	> 0,00005	0,000009	0,000015
45.	Benzen [H)]	mg/l	—	0	0,001	0,005	0,01	0,1	> 0,1	0,003	0,005
46.	BTXH-lotne węglowodory aromatyczne	mg/l	—	0	0,005	0,03	0,1*)	0,1*)	> 0,1	0,03	0,05
47.	Fenole (indeks fenolowy)	mg/l	—	0–0,001	0,001	0,005	0,01	0,05	> 0,05	0,003	0,005
48.	Substancje ropopochodne [H)]	mg/l	—	0	0,01	0,1	0,3	5	> 5	0,09	0,15
49.	Pestycydy [3) H)]	mg/l	—	0	0,0001*)	0,0001*)	0,0001*)	0,005	> 0,005	0,00003	0,00005
50.	Suma pestycydów [4) H)]	mg/l	—	0	0,0005*)	0,0005*)	0,0005*)	0,0025	> 0,0025	0,00015	0,00025
51.	Substancje powierzchniowo czynne anionowe	mg/l	—	0	0,1	0,2	0,5	1	> 1	0,15	0,25
52.	Substancje powierzchniowo czynne anionowe i niejonowe	mg/l	—	0	0,1	0,2	0,5	1	> 1	0,15	0,25
53.	Tetrachloroeten [H)]	mg/l	—	0–0,0005	0,001	0,01	0,05	0,1	> 0,1	0,015	0,025
54.	Trichloroeten [H)]	mg/l	—	0–0,003	0,001	0,01	0,05	0,1	> 0,1	0,015	0,025
55.	WWA, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [H)]	mg/l	—	0,000001–0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	> 0,0005	0,00009	0,00015

1) Tło hydrogeochemiczne wg *Katalogu wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania* (Witczak., Adamczyk, 1995, zmodyfikowane).
2) W przypadku metali podane wartości graniczne odnoszą się do ich formy rozpuszczonej.
3) Termin „pestycydy" obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentycydy, slimicydy, a także produkty pochodne oraz ich pochodne metabolity, a także produkty ich rozkładu i reakcji; oznacza się jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać; określone dla pestycydów wartości graniczne stosuje się do każdego poszczególnego pestycydu.
4) Suma pestycydów oznacza sumaryczną zawartość poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo w ramach badań monitoringowych.
H) Element fizykochemiczny, dla którego nie dopuszcza się przekroczenia wartości granicznej przy określaniu klasy jakości wód podziemnych w punkcie pomiarowym.
D) Wskaźnik obligatoryjny w monitoringu diagnostycznym.
*) Brak dostatecznych podstaw do zróżnicowania wartości granicznych w niektórych klasach jakości; przy klasyfikacji do oceny przyjmuje się klasę o najwyższej jakości spośród klas posiadających tę samą wartość graniczną.

DL_{max} = 30% wartości progowej; U_{max} = 50% wartości progowej (wg DT, 2009); wartości progowe to wartości graniczne dla klasy III

Tabela 18.2. Metodyki referencyjne badań w ramach monitoringu jednolitych części wód podziemnych (wg RMŚ, 2011)

Lp.	Element fizykochemiczny	Jednostka
	■ **Metoda wg RMO (2011)** **Metoda analityczna do utworzenia procedury badawczej wg RMO (2011)**[*)]	
	Elementy ogólne	
1.	Odczyn	pH
	■ Potencjometryczna brak odniesienia do normy	
2.	Ogólny węgiel organiczny	mg C/l
	■ Spektrofotometria w podczerwieni PN-EN 1484:1999 „Analiza wody – Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)”	
3.	Przewodność elektrolityczna w 20°C	μS/cm
	■ Elektrometryczna, konduktometryczna PN-EN 27888:1999 „Jakość wody – Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej”	
4.	Temperatura	°C
	■ Termometryczna (pomiar w terenie, podczas pobierania próbki) brak odniesienia do normy	
5.	Tlen rozpuszczony	mg/l
	■ Elektrochemiczna PN-EN 25814:1999 „Jakość wody – Oznaczanie tlenu rozpuszczonego – Metoda z czujnikiem elektrochemicznym” ■ Miareczkowa PN-EN 25813:1997 „Jakość wody – Oznaczanie tlenu rozpuszczonego – Metoda jodometryczna”	
	Elementy nieorganiczne	
6.	Amonowy jon	mg NH_4/l
	■ Spektrofotometryczna PN-ISO 7150-1:2002 „Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Część 1: Manualna metoda spektrometryczna” ■ Miareczkowa PN-ISO 5664:2002 „Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Metoda destylacyjna z miareczkowaniem” ■ Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną PN-EN ISO 11732:2007 „Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną” (zakres stężeń od 0,1 mg/l do 10 mg/l) ■ Chromatografii jonowej (IC) PN-EN ISO 14911:2002 „Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg_2^+, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków”	
7.	Antymon	mg Sb/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Atomowej spektrometrii fluorescencyjnej (ASF) brak odniesienia do normy ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	

8.	Arsen	mg As/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z generacją wodorków PN-EN ISO 11969:1999 „Jakość wody – Oznaczanie arsenu – Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa)” ■ Spektrofotometryczna PN-EN 26595:1999 „Jakość wody – Oznaczanie arsenu ogólnego – Metoda spektrofotometryczna z dietyloditiokarbaminianem srebra” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	
9.	Azotany	mg NO_3/l
	■ Spektrofotometryczna brak odniesienia do normy ■ Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną PN-EN ISO 13395:2001 „Jakość wody – Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną” ■ Chromatografii jonowej (IC) PN-EN ISO 10304-1:2009 „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów”	
10.	Azotyny	mg NO_2/l
	■ Spektrofotometryczna PN-EN 26777 „Jakość wody – Oznaczanie azotynów – Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej” ■ Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną PN-EN ISO 13395:2001 „Jakość wody – Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną ■ Chromatografii jonowej (IC) PN-EN ISO 10304-1:2009 „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów”	
11.	Bar	mg Ba/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową brak odniesienia do normy ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Chromatografii jonowej (IC) PN-EN ISO 14911:2002 „Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg_2^+, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	
12.	Beryl	mg Be/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	

13.	Bor	mg B/l

- Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES)
  PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)”
- Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA)
  brak odniesienia do normy
- Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS)
  PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”

14.	Chlorki	mg Cl/l

- Miareczkowa
  PN-ISO 9297:1994 „Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)”
- Chromatografii jonowej (IC)
  PN-EN ISO 10304-1:2009 „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów”
- Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA
  PN-EN ISO 15682:2004 „Jakość wody – Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną”

15.	Chrom (chrom (VI))	mg Cr/l

- Spektrofotometryczna
  PN-EN ISO 18412:2007 „Jakość wody – Oznaczanie chromu(VI) – Metoda fotometryczna dla wód słabo zanieczyszczonych”
- Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA)
  brak odniesienia do normy
- Chromatografii jonowej (IC)
  PN-EN ISO 10304-3:2001 „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą cieczowej chromatografii jonowej – Część 3: Oznaczanie chromianów, jodków, siarczynów, tiocyjanków i tiosiarczanów”

16.	Cyjanki wolne	mg CN/l

- Spektrofotometryczna
  Procedura badawcza
- Miareczkowa
  Procedura badawcza
- Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną
  PN-EN ISO 14403:2004 „Jakość wody – Oznaczanie cyjanków ogólnych oraz cyjanków wolnych metodą ciągłej analizy przepływowej”. Oznacza się stężenie cyjanków, wyrażonych jako jony cyjankowe, zazwyczaj powyżej $3\,\mu g/l$. Metodę stosuje się w zakresie stężeń masowych od $10\,\mu g/l$ do $100\,\mu g/l$. Zakres stosowania można zmienić przez zmianę warunków oznaczania

17.	Cyna	mg Sn/l

- Atomowa spektrometria fluorescencyjna (ASF)
  brak odniesienia do normy
- Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES)
  PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)”
- Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS)
  PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”

18.	Cynk	mg Zn/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową PN-ISO 8288:2002 „Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu”	
20.	Fosforany	mg PO_4/l
	■ Spektrofotometryczna PN-EN ISO 6878:2006 (+PN-EN ISO 6878:2006/Ap1:2010, +PN-EN ISO 6878:2006/Ap2:2010) „Jakość wody – Oznaczanie fosforu – Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu” ■ Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną PN-EN ISO 15681-2:2006 „Jakość wody – Oznaczanie ortofosforanów i fosforu ogólnego metodą analizy przepływowej (FIA i CFA) – Część 2: Metoda ciągłej analizy przepływowej (CFA)”	
21.	Glin	mg Al/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową PN-EN ISO 12020:2002 „Jakość wody – Oznaczanie glinu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej”	
22.	Kadm	mg Cd/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	
23.	Kobalt	mg Co/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową PN-ISO 8288:2002 „Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	

24.	Magnez	mg Mg/l

- Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES)
  PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)”
- Atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA)
  PN-EN ISO 7980:2002 „Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej”
- Miareczkowa
  PN-ISO 6059:1999 „Jakość wody – Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu – Metoda miareczkowa z EDTA”
- Chromatografii jonowej (IC)
  PN-EN ISO 14911:2002 „Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg_2^+, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków”

25.	Mangan	mg Mn/l

- Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES)
  PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)”
- Spektrofotometryczna
  Procedura badawcza
- Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową
  PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym”
- Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową
  brak odniesienia do normy

26.	Miedź	mg Cu/l

- Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES)
  PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)”
- Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS)
  PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”
- Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową
  PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym”
- Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją płomieniową
  PN-ISO 8288:2002 „Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu”

27.	Molibden	mg Mo/l

- Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES)
  PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)”
- Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS)
  PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”
- Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową
  PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym”

28.	Nikiel	mg Ni/l

- Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES)
  PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)”
- Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS)
  PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”
- Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową
  PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym”

29.	Ołów	mg Pb/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	
30.	Potas	mg K/l
	■ brak odniesienia do normy	
31.	Rtęć	mg Hg/l
	■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) PN-EN 1483:2007 „Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metoda z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej” Procedura badawcza z zastosowaniem analizatora rtęci do bezpośredniego pomiaru PN-EN 12338:2001 „Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metody ze wzbogaceniem przez amalgamację” ■ Atomowa spektrometria fluorescencyjna (ASF) PN-EN ISO 17852:2009 „Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metoda atomowej spektrometrii fluorescencyjnej”	
32.	Selen	mg Se/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generacją wodorków PN-ISO 9965:2001 „Jakość wody – Oznaczanie selenu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (technika wodorkowa)” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	
33.	Siarczany	mg SO_4/l
	■ Grawimetryczna (wagowa) PN-ISO 9280:2002 „Jakość wody – Oznaczanie siarczanów(VI) – Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru” ■ Chromatografii jonowej (IC) PN-EN ISO 10304-1:2009 „Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów” ■ Turbidymetryczna Brak odniesienia do normy	
34.	Sód	mg Na/l
	■ Brak odniesienia do normy	
35.	Srebro	mg Ag/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	

36.	Tal	mg Tl/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	
37.	Tytan	mg Ti/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków”	
38.	Uran	mg U/l
	■ Brak odniesienia do normy	
39.	Wanad	mg V/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Spektrometrii mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) PN-EN ISO 17294-2:2006 „Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym”	
40.	Wapń	mg Ca/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) PN-EN ISO 7980:2002 „Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej” ■ Miareczkowa PN-ISO 6058:1999 „Jakość wody – Oznaczanie zawartości wapnia – Metoda miareczkowa z EDTA” ■ Chromatografii jonowej (IC) PN-EN ISO 14911:2002 „Jakość wody – Oznaczanie Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg_2^+, Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków”	
41.	Wodorowęglany	mg HCO_3/l
	■ Brak odniesienia do normy	
42.	Żelazo	mg Fe/l
	■ Atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-OES) PN-EN ISO 11885:2009 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)” ■ Spektrofotometryczna PN-ISO 6332:2001 „Jakość wody – Oznaczanie żelaza – Metoda spektrometryczna z 1,10-fenantroliną” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym” ■ Absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) z atomizacją bezpłomieniową PN-EN ISO 15586:2005 „Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym”	

Elementy organiczne

43.	AOX-adsorbowane związki chloroorganiczne	mg Cl/l
	■ Miareczkowanie kulometryczne PN-EN ISO 9562:2007 „Jakość wody – Oznaczanie adsorbowalnych, organicznie związanych chlorowców (AOX)”	
44.	Benzo(a)piren	mg/l
	■ Chromatografia cieczowa (HPLC, UPLC) PN-EN ISO 17993:2005 „Jakość wody – Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz” Inna procedura badawcza w oparciu o UPLC ■ Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS) Brak odniesienia do normy	
45.	Benzen	mg/l
	■ Chromatografia gazowa (GC) z analizą fazy nadpowierzchniowej PN-ISO 11423-1:2002 „Jakość wody – Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych – Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej” ■ Chromatografia gazowa z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej (GC-MS P&T) PN-EN ISO 15680:2008 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej”	
46.	BTX-lotne węglowodory aromatyczne	mg/l
	■ Chromatografia gazowa (GC) PN-ISO 11423-1:2002 „Jakość wody – Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych – Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej” ■ Chromatografia gazowa z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej (GC-MS P&T) PN-EN ISO 15680:2008 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej”	
47.	Fenole (indeks fenolowy)	mg/l
	■ Spektrofotometryczna PN-ISO 6439:1994 „Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji” ■ Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną PN-EN ISO 14402:2004 „Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CFA)”	
48.	Substancje ropopochodne	mg/l
	■ Chromatografia gazowa (GC) PN-EN ISO 9377-2:2003 „Jakość wody – Oznaczanie indeksu oleju mineralnego – Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej”	
49.	Pestycydy[1)]	mg/l
	■ Chromatografia gazowa (GC) PN-EN ISO 6468:2002 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych chloroorganicznych insektycydów, polichlorowanych bifenyli i chlorobenzenów – Metoda chromatografii gazowej po ekstrakcji ciecz-ciecz” ■ Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS) Brak odniesienia do normy	
50.	Suma pestycydów[2)]	mg/l
	■ j.w. j.w.	

51.	Substancje powierzchniowo czynne anionowe	mg/l
	■ Spektrofotometryczna PN-EN 903:2002 „Jakość wody – Oznaczanie surfaktantów anionowych przez pomiar indeksu błękitu metylenowego MBAS” ■ Przepływowa (wstrzykowa) CFA/FIA z detekcją spektrofotometryczną Brak odniesienia do normy	
52.	Substancje powierzchniowo czynne anionowe i niejonowe	mg/l
	■ Pomiar z odczynnikiem Dragendorffa PN-ISO 7875-2:2002 „Jakość wody – Oznaczanie surfaktantów – Część 2: Oznaczanie surfaktantów niejonowych z zastosowaniem odczynnika Dragendorffa” ■ Spektrofotometryczna Brak odniesienia do normy	
53.	Tetrachloroeten	mg/l
	■ Chromatografii gazowej (GC) PN-EN ISO 10301:2002 „Jakość wody – Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej” ■ Chromatografia gazowa z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej (GC-MS P&T) PN-EN ISO 15680:2008 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej”	
54.	Trichloroeten	mg/l
	■ Chromatografii gazowej (GC) PN-EN ISO 10301:2002 „Jakość wody – Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej” ■ Chromatografia gazowa z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej (GC-MS P&T) PN-EN ISO 15680:2008 „Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej”	
55.	WWA, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	mg/l
	■ Chromatografia cieczowa (HPLC, UPLC) PN-EN ISO 17993:2005 „Jakość wody – Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz” Inna procedura badawcza w oparciu o UPLC ■ RP HPLC z detekcją spektrofluorometryczną lub UV-VIS Procedura badawcza w oparciu o metodykę GIOŚ-008.95-WS.3 ■ Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC-MS) Brak odniesienia do normy	

[1)] Termin „pestycydy” obejmuje organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentycydy, slimicydy, a także produkty pochodne oraz ich pochodne metabolity, a także produkty ich rozkładu i reakcji; oznacza się jedynie te pestycydy, których występowania w wodzie można oczekiwać; określone dla pestycydów wartości graniczne stosuje się do każdego poszczególnego pestycydu.

[2)] Suma pestycydów oznacza sumaryczną zawartość poszczególnych pestycydów wykrytych i oznaczonych ilościowo w ramach badań monitoringowych.

[*)] Zgodnie z rozporządzeniem metodyka referencyjna powinna być dobrana w pierwszej kolejności spośród metod znormalizowanych, pod warunkiem, że spełnia określone w rozporządzeniu warunki: $DL_{max} = 30\%$ wartości progowej; $U_{max} = 50\%$ wartości progowej.

Część V

Bibliografia
Skorowidz

Spis literatury obejmuje całość pozycji literaturowych wszystkich rozdziałów

Adamczewska M., Zerbe J., Siepak J., 1995: *Występowanie trihalometanów w wodzie do picia miasta Poznania*. [W:] Mat. Symp. Jachranka 8–12 maja 1995: „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania". s. 103–104. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa.

Adamczyk A. F., 1979: *Cynk i ołów w wodach dołowych kopalń rejonu olkuskiego*. Praca dokt., Bibl. AGH. Kraków.

Adamczyk A. F., Haładus A., 1991: *Zanieczyszczenie chromem wód podziemnych i powierzchniowych w rejonie składowisk Z.Ch. Alwernia*. [W:] Mat. Konf. Geochemiczne. hydrochemiczne i biochemiczne zmiany środ. przyr. na obszarach objętych antropopresją. Analiza stanu. progn., zapobieganie. Wyd. AGH Kraków.

Adamczyk A. F., Witczak S., 1985: *Warunki migracji chromu w utworach piaszczysto-żwirowych na przykładzie tarasu rzeki Ropy*. Mat. III Symp. „Aktualne Problemy Hydrogeologii", Kraków, Karniowice 1985, s. 443–452. Wyd. AGH Kraków.

Adamek M., Jendrośka J., Koślacz R., Ulman-Bortnowska M., 1994: *Wskazówki metodyczne wykonywania badań na terenie istniejących obiektów magazynowania i dystrybucji paliw w celu oceny oddziaływania na środowisko*. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Departament Geologii, Warszawa.

Adams V. D., 1991: *Water and Wastewater Examination Manual*. Lewis Publ., Chelsea, 247 s.

Albers C. N., Hansen P. E., Jacobsen O. S., 2010: *Trichloromethyl compounds – Natural background concentrations and fates within and below coniferous forests*. Science of the Total Environment 408 pp. 6223–6234

Albers C. N., Jacobsen O. S., Flores M. M., Pereira J. S. F. Laier T., 2011: *Spatial variation in natural formation of chloroform in the soils of four coniferous forests*. Biogeochemistry 103:317–334.

Allard B., 1995: *Groundwater*. [In:] Salbu B, Steinnes E (eds) Trace elements in natural waters. CRC, Boca Raton, pp. 151–176.

Alloway, Ayres, 1999Ł *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*. PWN, Warszawa.

AMC, 2001a: *Robust statistics: a method of copying with outliers*. Analytical Methods Committee. No 6.

AMC, 2001b: *The Bootstrap: A Simple Approach to Estimating Standard Errors and Confidence Intervals when Theory Fails*. Analytical Methods Committee. No 8.

AMC, 2001c: *What should be done with results below the detection limit? Mentioning the unmentionable.* Analytical Methods Committee. No 5.

AMC, 2002: *A simple fitness-for-purpose control chart based on duplicate results obtained from routine test materials*. Analytical Methods Committee. No 9.

AMC, 2003: *The J-chart: a simple plot that combines the capabilities of Shewhart and cusum charts, for use in analytical quality control*. Analytical Methods Committee. No 12.

AMC, 2005: *Analytical and sampling strategy, fitness for purpose, and computer games.* Analytical Methods Committee. No 20.

AMC, 2006: *Mixtures models for describing multimodal data*. Analytical Methods Committee. No 23.

Antoniuk J., 1993: *Zastosowanie badań geoelektrycznych do monitorowania aureoli zanieczyszczonych wód podziemnych wokół zbiornika osadnikowego*. Zesz. Nauk. AGH, Geofizyka Stosowana 13, s. 67–80.

Appelo C. A. J., Postma D., 2005: *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd ed. A.A. Balkema, Amsterdam.

Arnold J. G., Srinivasan R., Muttiah R. S., Williams J. R., 1998: *Large area hydrologic modeling and assessment – Part 1: Model development*. Journal of the American Water Resources Association 34: 73–89

Asplund G., Grimvall A., 1991: *Organohalogens in nature*. Environ. Sci. Technol., vol. 25 no 8 p. 1346–1350.

Aurand K., Friesel P., Milde G., Neumayr V., 1981: *Behaviour of organic solvents in the environment*. [W:] Stud. in Environmental Sciences, v. l7. Elsevier, Amsterdam, s. 481–488.

Ayers R. S., Westcot D. W., 1994: *Water quality for agriculture*. FAO Irrigation and Drainage Paper 29 Rev. 1, 1994.

Baas Becking L. G. M., Kaplan R., Moore D., 1960: *Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials*. The Journal of Geology, v. 68, nr 3, p. 243–284.

Balcerzak M., Janiszewska J., 2011: *Wieloanionowa analiza materiałów środowiskowych techniką chromatografii jonowej*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 50, 2011 r.

Ball J. W., Nordstrom D. K., 1991: *WATEQ4F: User's manual with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters*. U.S. Geological Survey Open-File Report.

Barcelona M. J., Gibb J. P., Helfrich J. A., Garske E. E., 1985: *Practical guide for ground-water sampling*. SWS Contract Report 374. Illinois State Water Survey, Department of Energy and Natural Resources, Champaign, Illinois, 94 s.

Barcelona M. J., Gibb J. P., Miller R. A, 1983: *A Guide to Selection of Materials for Monitoring Well Construction and Groundwater Sampling*. Illinois State Water Survey, Contract Report 327, 78 s.

Barcelona M. J., Helfrich J. A., 1986: *Well construction and purging effects on ground-water samples*. Envir. Science and Technol. 20 (11), s. 1179–1184.

Barcelona M. J., Varlje M. D., Puls R. W., Kaminski D., 2005: *Ground water purging and sampling methods: History vs. hysteria*. Ground Water Monitoring & Remediation 25: 52–62.

Bassett R.L., 1980: *A critical evaluation of the thermodynamic data for boron ions, ion pairs, complexes and polyanions in aqueous solutions at 298, 15 K and 1 bar*. Geoch. Cosmoch. Acta v. 44 p. 1151–1160.

Baterowicz i in., 1987: *Wyniki porównania międzylaboratoryjnego w zakresie analizy ścieków*. Polit. Krakowska, Zakład Chemii Analitycznej. Inst. Chemii i Technologii Nieorg. 104 s. Wyd. Pol. Krak., Kraków 1987.

Batstone R., Smith J. E., Wilson D. (red.), 1989: *The safe disposal of hazardous wastes*. World Bank Techn. Paper No 93 vol. I–III. Washington DC

Babelek, 1987: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w wodach leczniczych Sudetów ze szczególnym uwzględnieniem wód gór Izerskich.* Akadem. Med., Poznań. Pr. dokt. maszynop.

Bednarczyk S., Postawa A, 1994: *Zmiany składu próbek wody pod wpływem zawiesiny siarczków w otworach monitoringowych*. Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN, Oddz. Kraków.

Benes V., Pekny V., Skorepa J., Vrba J., 1989: *Impact of diffuse nitrate pollution sources on groundwater quality – some examples from Czechoslovakia*. Environmental Health Perspectives, vol. 83, pp 5–24.

Bell E., Eiden C.A., 1991: *Field-scale monitoring studies to evaluate mobility of pesticides in soils and groundwater*. [W] Groundwater Residue sampling. Washington, Amer. Chem. Soc. [ACS] Symp. Ser. 465 p. 27–46.

Benko F., 1985: *Geological and cosmogenic cycles as reflected by the new law of unversal cyclicity.* Akademiai Kiado. Budapest. 401 p.

Bethke C. M., 1996: *Geochemical reaction modeling*. Oxford University Press, New York, 397 s.

Beyer A., Biziuk M., 2008: *Polskie regulacje prawne, na tle przepisów unii europejskiej dotyczące awartości pestycydów w produktach żywnościowych*. Ecological chemistry and engineering. Vol. 15, No. 1, s. 29–42

Biziuk M., 2001: *Pestycydy występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. WNT, Warszawa, 276 s.

Bjerg P. L., Tuxen N., Ask Reitzel L. Albrechtsen H., Kjeldsen P., 2011: *Natural Attenuation Processes in Landfill Leachate Plumes at Three Danish Sites*. l. 49, No. 5 – GROUND WATER – l. 49, No. 5, September-October 2011 pp. 688–705.

Blaser S. A., Scheringer M., MacLeod M., Hungerbühler K., 2008: *Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles*. Science of the Total Environment, 390, 396–409.

Blat I., 2006: *Współczesne tło hydrogeochemiczne składników oznaczanych w ramach Państwowego Monitoringu Wód Podziemnych*. Praca dyplomowa. WGGIOŚ AGH Kraków.

Błaszyk T., 1991: *Charakterystyka wybranych ognisk zanieczyszczeń*. [W] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Warszawa SGGW-AR s. 143–194. CPBP 04.10, z. 56 s. 143–184.

Błaszyk T., Byczyński H., 1986: *Wody podziemne. Zagrożenia i ochrona*. Wyd. Inst. Kszt. Środ., Warszawa, 124 s.

Błaszyk T., Górski J., 1978: *Zmiany jakości wód podziemnych w warunkach intensywnej eksploatacji*. Inst. Kszt. Śród. Warszawa.

Błaszyk T., Górski J., 1979: *Odżelazianie i odmanaganianie wody podziemnej w warstwie wodonośnej*. Człowiek i Środ. nr 3/1, 2.

Błaszyk T., Górski J., 1993: *Zanieczyszczenie, zagrożenie i ochrona wód podziemnych w Polsce*. Wyd. Nauk. UAM, Poznań, 74 s.

Błaszyk T., Macioszczyk A., 1993: *Klasyfikacja jakości zwykłych wód podziemnych dla potrzeb monitoringu środowiska*. Warszawa, PIOŚ, Bibl. Monitoringu Środowiska.

Bojarski, 1966: *Jod i brom jako wskaźniki hydrochemiczne występowania węglowodorów w mezozoiku i paleozoiku północnej Polski*. Kwart. Geolog. T. 10.

Bopp S., Weiß H., Schirmer M., Grathwohl P., Schirmer K., 2004: *Passive sampling techniques for monitoring of surface and groundwater quality – a review*. Grundwasser 9, s. 109–118.

Brass J. H., 1990: *Analytical Methods for Volatile Organic Compounds Determination*. [W:] Ram N.M. i in. Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies. Lewis Publ., Inc., Chelsea, s. 57–72.

Brodski A. A., 1953: *Odin iz metodow graficzeskoj obrabotki rezultatow chimiczeskich analizow podziemnych wod*. Trudy WSEGINGEO. Woprosy gidrogeologii i inzenernoj geologii, Moskwa.

Broers H. P., 2004: *The spatial distribution of groundwater age for different geohydrological situations in the Netherlands: implications for groundwater quality monitoring at the regional scale*. Journal of Hydrology 299, s. 84–106.

Broers H. P., Van der Grift B., 2004: *Regional monitoring of temporal changes in groundwater quality*. Journal of Hydrology 296, s. 192–220.

Broers H. P., Van Geer F. C., 2005: *Monitoring strategies at phreatic wellfields: a 3D travel time approach*. Ground Water 43, s. 850–862.

Brookins D.G., 1988: *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 176 pp.

Bull J.W., Nordstrom D.K., Zachman D.W., 1987: *A personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised data base*. US Geol. Surv. Open File Rept; 87–50 Washington.

Bulska E., Pyrzyńska K., 2007: *Spektrometria atomowa. Możliwości analityczne*. Warszawa, Malamut.

Bulska E., 2008: *Metrologia chemiczna*. Warszawa, Malamut.

Burkardt M.R., Kolpin D.W., 1993: *Hydrologic and Landuse Factors Associated with Herbicides and Nitrate in Near-Surface Aquifers*. Journal of Environmental Quality, v. 22, no. 4, p. 646–656.

Burow K.R., Nolan B.T., Rupert M.G., Dubrovsky N.M., 2010: *Nitrate in Groundwater of the United States, 1991–2003*. Environ. Sci. Technol., 44 (13), pp 4988–4997.

Bury W., 1995: *Prognozowanie pionowej migracji zanieczyszczeń konserwatywnych przez utwory przepuszczalne i półprzepuszczalne przy wykorzystaniu znaczników naturalnych i sztucznych*. [W:] Współczesne problemy hydrogeologii, T. VII, cz. 1, s. 57–68.

Calabrese J.E. i in., 1989: *Health effects of drinking water treatment technologies*. Lewis Publ. Chelsea 146 p.

Chabło i in., 1986: *Analiza chemiczna wód naturalnych. Oznaczanie składników podstawowych*. IG Instrukcje i Met. Badań Geologicznychz. 46, 68s. Wyd. Geologiczne Warszawa.

Chapman S.W., Beth L., Parker B.L., Cherry J.A., Aravena R., Hunkeler D., 2007: *Groundwater-surface water interaction and its role on TCE groundwater plume attenuation*. Journal of Contaminant Hydrology 91, 203–232

Chau N.D., 2010: *Naturalna promieniotwórczość wód mineralnych Karpat Polskich*. Wyd. JAK Kraków. 206 s.

Chau N.D., Nowak J., Bialic M., Rajchel L., Czop M., Wróblewski J., 2011: *Nowe wyniki badań zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w środowisku wodnym w rejonie Kowar*. Biuletyn PIG, 445, 27–34.

Christensen T. H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen A.J., Heron G., 2001: *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*. Applied Geochem. 16: 659–718.

Church P. E., Granato G. E., 1996: *Bias in ground-water data caused by well-bore flow in long-screen wells*. Ground Water 34, s. 262–273.

Ciężkowski W., Kryza H., Kryza J., 1986: *Zmiany składu wód podziemnych pod wpływem zanieczyszczonych opadów – przebieg procesu w ultrasłodkich wodach krystaliniku Sudetów*. Prace Nauk. Inst. Geol. Polit. Wrocław nr 49 seria Konferencje nr 21, s. 193–198.

Ciężkowski W., Duliński W., Józefko I., Kiełczawa B., Liber-Madziarz B., Witczak S., Zuber A., Żak S., 2002: *Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce*. Ministerstwo Środowiska, 158s.

Ciężkowski W., Berbeć M., 2003: *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w wodach leczniczych Polski*. WPH, Tom XI, cz. 2 - Gdańsk 2003

Cline P.V., Delfino J.J., Rao P.S.C., 1991: *Partitioning of aromatic constituens into water from gasoline and other complex solvent mixtures*. Environmental Science and Technology, v.23 p. 914–920.

Cohen S. Z., Creeger S. M., Carsel R. F., Enfield C. G., 1984: *Potential pesticide contamination of groundwater from agricultural use*. [W:] Treatment and disposal of pesticide wastes. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 259, Washington, s. 297–325.

Cohen S., Eiden C.Z., Lorber M.N., 1987: *Monitoring ground water for pesticides in the USA*. [W] Milde, Friesel op. cit. 1987 p. 265–295.

Coleman D., Auses J., Grams N., 1997: *Regulation – From an industry perspective or Relationships between detection limits, quantitation limits, and significant digits*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 37, s. 71–80.

Cole-Parmer, 1991: *Katalog Cole-Parmer Instrument Company: 1991/1992*. Cole-Parmer International. Chicago, USA.

Collins R.N., Kinsela A.S., 2010: *The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments*. Chemosphere, 79, pp. 763–771.

Cook J. M., Miles D. L., 1980: *Methods for the chemical analysis of groundwater*. Inst. of Geol. Sciens, Report 80/5, Ed. London Her Majesty's Stationary Office, London, 55 s.

Copeland T.R., Maney J.P., 1986: *EPA Method Study 31: Trace Metals by Atomic Absorption (Furnace Techniques)*. EPA-600/S4-85-070, U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Lab., Cincinnati, Ohio.

Cowen S., Ellison S. L. R., 2007: *Handling undetected and low-level components in purity determination*. Accreditation and Quality Assurance. 12, s. 323–328.

Currie L. A., 1995: *Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Capabilities (IUPAC Recommendations 1995)*. Pure and Applied Chemistry. 67/10, s. 1699–1723.

Cygański A., 1997: *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.

Czop M., Motyka J., Sracek O., Szuwarzyński M., 2011: *Geochemistry of the hyperalkaline Gorka pit lake (*pH *> 13) in the Chrzanow region, Southern Poland*. Water, Air and Soil Pollution; vol. 214 iss. 1–4 s. 423–434.

Dąbrowska L., Malina G., Karwowska E., 2005: *Analiza antropogenicznych zmian jakości wód podziemnych w wybranych ujęciach regionu częstochowskiego*. Współczesne Problemy Hydrogeologii, tom XII, Toruń 2005, s. 149–154.

Dąbrowski J., Krause A., Filary Z., Majchrzak J., 1991: *The investigation of Pesticide Resid. in Surface and Ground Waters*. Water Qual. Workshop for East. Europe. Poznań 23–27 Sept. 1991. Inst. Ochr. Roślin Poznań.

Dąbrowski S., Górski J., Kapuściński J., Przybyłek J., Szczepański A., 2004: *Metodyka określania zasobów eksploatacyjnych ujęć zwykłych wód podziemnych*. Poradnik metodyczny. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 298 s.

Dasika R., Atwater J., 1995: *Groundwater nitrate profiling by passive sampling over extended depth beneath the water table: a demonstration*. Rapid Communication. Water Resources 29, s. 2609–2612.

Daszykowski M., Kaczmarek K., Vander Heyden Y., Walczak B., 2007: *Robust statistics in data analysis – A review. Basic concepts*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 85, s. 203–219.

Dietrich P. G., 1989: *Die submarine Hydrosphare und ihre Erforschung. Teil I, II*. Freiberger Forschungshefte, C426.

DIN 38409/B18, 1985: *Summarische Wirkungs und Stoffkenngrossen (Gruppe H). Bestimmung von Kohlenwasserstoffen H18*. Beuth Verlag, Berlin.

Divine C. E., Madsen L. L., Andrews S. D., Santangelo]-Dreiling T., 2005: *Passive diffusion ground water samplers at a site with heterogeneous hydrostratigraphy: Pilot study results*. Ground Water Monitoring & Remediation 25, s. 90–99.

Dobkowski Z., 2001: *Problemy walidacji metod badań laboratorium według najnowszej literatury*. [W:] Walidacja metod badawczych. Referaty. Materiały VII Sympozjum Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych. Zakopane, POLLAB.

Dobrzyński D., 1993: *Stężenia glinu w wodach źródeł niecki śródsudeckiej*. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii. T.VI, s. 47–55. Uniw. Wrocław.

Dobrzyński D., 2006a: *Modelowanie geochemiczne wód podziemnych*. [W:] Macioszczyk A. (red.) Podstawy hydrogeologii stosowanej. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, s. 280–304.

Dobrzyński D., 2006b: *Modelowanie geochemiczne narzędziem poznania geochemii systemów wód podziemnych. Przykłady zastosowań, aktualny stan w Polsce*. Przegląd Geologiczny 54, s. 976–981.

Dobrzyński D., 2009: *Rola częściowych równowag chemicznych w kontrolowaniu aktywności krzemu w sudeckich wodach leczniczych.* Biuetyn PIG, tom 436, s. 87–94.

Dobrzyński D., 2010: *Badania potencjału redoks na przykładzie sudeckich wód leczniczych*. Przegląd Geologiczny, vol. 58, nr 1, s. 46–53.

Dobrzyński D., Pachla J. P., 1997: *Modelowanie geochemiczne*. Mat. XII Konf. Nauk.-Tech. „Modelowanie matematyczne w hydrogeologii i ochronie środowiska", Częstochowa.

Dobrzyński D., Stępień M., 2009: *Ocena dystrybucji arsenu w wybranych wodach leczniczych Sudetów na podstawie filtracji membranowej i modelowania specjacyjnego*. Biuletyn PIG 436: 95–108, 2009.

Dojlido J.R., 1980: *Instrumentalne metody badania wód i ścieków*. Arkady, Warszawa: ss. 271.

Dojlido J.R., 1987: *Chemia wody*. 352 s., Wyd. Arkady, Warszawa.

Dojlido J.R. [Red.], 1992: *Przenośne aparaty do pomiaru jakości wody*. Mat. sem. Kom. Chemii Analit. PAN Warszawa 82 s.

Dojlido J.R. (red.), 1992: *Przenośne aparaty do pomiaru jakości wody*. Mat. sem. Kom. Chemii Analit. PAN, Warszawa, 82 s.

Dojlido J.R., 1995: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 342 s.

Dojlido J., Zerbe J., 1997: *Instrumentalne metody badania wód i ścieków*. wyd. 2. Arkady, Warszawa.

Domańska H., 1991: *Herbicydy*. Wyd. SGGW-AR. Warszawa 126 s.

Domenico P. A., Schwartz F. W., 1990: *Physical and chemical hydrogeology*. J. Wiley & Sons Inc., New York, USA.

Domenico P. A., Schwartz F. W., 1998: *Physical and chemical hydrogeology. 2nd ed*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 506 s.

Dorgerloh U., Theissen H., Becker R., Hilbert S., Nehls I., 2010: *Probennahme und Quantifizierung von LHKW, Ethen und Methan in Grundwasser*. Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 15, s. 231–239.

Dorrance D.W., Wilson L.G., Everett L.G., Cullen S.J., 1991: *Compendium of in situ pore-liquid samplers for vadose zone*. [W:] Nash R.G., Leslie A.R. (red.) Groundwater residue sampling design. ACS Symposium series – American Chemical Society 465, s. 300–331.

Dowgiałło J., Kleczkowski A.S., Macioszczyk T., Różkowski A. (red.), 2002: *Słownik hydrogeologiczny*. Ministerstwo Środowiska, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 461 s.

Dragon K., Górski J., Marciniak M., Kasztelan D., 2007: *Geneza i warunki migracji intensywnie zabarwionych wód w poziomie Wielkopolskiej Doliny Kopalnej*. Geologos, t. 12, 59 s.

Drever J.I., 1997: *The geochemistry of the natural waters: surface and groundwater environments. 3rd ed*. Prentice-Hall. Upper Saddle River.

Drewniak L. i in., 2008: *Bacteria, hypertolerant to arsenic in the rocks of an ancient gold mine, and their potential role in dissemination of arsenic pollution*, Environ. Pollut., 156 pp. 1069–1074

Drewniak L., Maryan N., Lewandowski W., Kaczanowski S., Sklodowska A., 2012: *The contribution of microbial mats to the arsenic geochemistry of an ancient gold mine*. Environ. Pollut., 162 pp. 190–201.

Drobnik M., Latour T., 2003: *Modyfikacja oraz walidacja spektrofotometrycznej metody oznaczania śladowych ilości antymonu w różnego typu wodach mineralnych*. Roczniki PZH, tom 54, nr 2, 2003

Drobnik M., Latour T., 2007: *Występowanie związków organicznych w niektórych wodach leczniczych polskich uzdrowisk*. Balneologia Polska; 60–67.

Duda R., Witczak S., 2003: *Modeling of the transport of contaminants from the Żelazny Most flotation tailings dam.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, t. 19 z. 4 s. 69–88.

Duda R., Witczak S., Żurek A., 2011: *Mapa wrażliwości wód podziemnych Polski na zanieczyszczenie 1:500 000. Metodyka i objaśnienia tekstowe*. Ministerstwo Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, 138 s.

DVWK, 1992: *Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben*. DVWK-Schriften 128, 36 s.

DT, 2009: *Dyrektywa Komisji 2009/90/WE z dnia 31 lipca 2009 r. ustanawiająca, na mocy dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, specyfikacje techniczne w zakresie analizy i monitorowania stanu chemicznego wód*. EU

DWD, 1998: *Dyrektywa Unii Europejskiej 98/83/EC – Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption*. UE.

DWP, 2006: *Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu*. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 372, Tom 49, 27 grudnia 2006.

Dyrektywa Azotanowa, 1991: *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 91/676/EWG z 12 grudnia 1991 r. dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzące ze źródeł rolniczych* .

EC, 2008 *Ochrona wód podziemnych w Europie. Nowa dyrektywa dotycząca wód podziemnych - konsolidacja struktury regulacyjnej UE*. Office for Official Publications of the European Communities. Luxembourg, 35p ISBN 978-92-79-09824-6.

Edmunds W.M., Bath A.H., Miles D.L., 1982: *Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England.* Geochim. Cosmochim. Acta Vol. 46 p. 2069–2081.

Edmunds W.M., Shand P., 2008: *Groundwater Baseline Quality*. [W:] Edmunds W.M., Shand P. (red.) Natural Groundwater Quality. Blackwell Publishing Ltd, s. 1–21.

Eijkelkamp, 1992: *A brief selection guide from Ejkelkamp Agrisearch Equipment*. Giesbeek, Netherlands.

Elbanowska H., Zerbe J., 1991: *Utrwalanie i przechowywanie próbek wód i ścieków przeznaczonych do oznaczania zawartości metali*. Gospodarka wodna, s. 209–211.

Elci A., Flach G.P., Molz F.J., 2003: *Detrimental effects of natural vertical head gradients on chemical and water level measurements in observation wells: identification and control*. Journal of Hydrology 281, s. 70–81.

Ele, 1991: *Agronomics catalogue. Ele International*. Hemel Hempstead. England.

Envitech, 1991: *BAT groundwater monitoring system. Unique technology for ground water testing brings the in situ conditions into the laboratory*. BAT Envitech Inc. Long Beach, California, USA.

EPA, 1987: *Wellhead protection. A Decision-Makers' Guide*. EPA/440/6-87-009. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Ground-Water Protection, Washington, D.C., 20 s.

EPA, 1991a: *Handbook. Ground Water*. EPA/625/6-90/016b. Volume II: Methodology. U.S. Environmental Protection Agency, Centre for Environmental Research Information, Cincinnati. 141 s.

EPA, 1991b: *Methods for the determination of organic compounds in drinking water*. US Env. Protection Agency, Office of Res. and Devel. EPA/600/4-88/039, Revised July 1991, Washington.

EPA, 1992: *A Ground Water Information Tracking System with Statistical Analysis Capability. GRITS/STAT v.4.2, User Documentation*. US Env. Protection Agency. Office of Res. and Devel. EPA/625/l1-91/002, November 1992, Washington.

EPA, 1997: *Fate and Transport of Mercury in the Environment*. Mercury Study Report to Congress. Vol. III. EPA-452/R-97-005. 376pp

EPA, 2005: *Groundwater Sampling and Monitoring with Direct Push Technologies*. EPA/540/R-04/005. U.S. Environmental Protection Agency, 67 s.

EPA, 2013: *Priority Pollutants*. water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm.

Ernst W.H., Joosse-van Damme E.N.G., 1989: *Zanieczyszczenia środowiska substancjami mineralnymi*. Skutki biologiczne. Państw. Wyd. Roln. i Leśne. Warszawa. 320 s.

Es H.M, van Trautman N.M., 1990: *Pesticide Management for Water Quality. Principles and Practices*. Cornell Univ., Ithaca. Cornell Coop. Extention. Ext. Ser. No 1.17p.

EURACHEM, 1998a: *Quality Assurance for Research and Development and Non-routine Analysis*. Eurachem.

EURACHEM, 1998b: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Eurachem.

EURACHEM, 2007: *Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches*. Eurachem.

Feinberg M., Laurentie M., 2006: *A global approach to method validation and measurement uncertainty*. Accreditation and Quality Assurance. 11, s. 3–9.

Ferrer E., Alegria A., Barbera R., Farre R., Lagarda M.J., Monleon J., 1999: *Whole blood selenium content in pregnant women*. The Science of the Total Environment 227, s. 139–143.

Feth J.H., 1981: *Chloride in natural continental water – a review*. U.S. Geol. Survey Water Supply Paper 2/76 30 p.

Fetter C. W., 2001: *Applied Hydrogeology. 4th ed*. Prentice Hall Inc., Upper Saddle River, New Jersey, 598.

Fic M., 1987: *Adsorptions und desorption verhalten von cadmium, chromium und zink an ausgewählten böden und sanden*. Ph.D. Thesis, Christian Albrechts Univ., Kiel. 99 s.

Fic M., 1993: *Nowe możliwości badania wód podziemnych w piezometrach*. Przegląd Geologiczny 10, s. 716–719.

Fishman M.J., Friedman L.C. (red.), 1989: *Methods for determination of inorganic substances in water and fluvial sediments*. U.S. Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 5, Ch. Al, Washington DC, 545 s.

Flegal A.R., Patterson C.C., 1985: *Thallium concentration in seawater*. Mar. Chem. 15, s. 327–331.

Flegal A.R., Rivera-DuarteI., Saiiudo-Wilhelmy S.A., 1997: *Silver Contamination in Aquatic Environments*. Reviews oj Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 148. pp 139–162

Fleming J., Albus H., Neidhart B., Wegscheider W., 1997: *Glossary of analytical terms (VII)*. Accreditation and Quality Assurance. 2, s. 51–52.

Florczyk H., 1983: *Unit loads of phosphorus and nitrogen discharged from diffuse sources of selected watersheds in Poland*. Environ Protect. Eng. 9, nr 4, 27–39.

Follet R.F. (red.), 1989: *Nitrogen management and ground water protection*. Ser: Developments in Agricultural and Managed-Forest Ecology-21, 395 p. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.

Fordyce F., 2005: *Selenium deficiency and toxicity in the environment*. [W:] Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P. (red.) Essentials of Medical Geology. Impacts of the natural environment on public health. Elsevier Inc., Amsterdam, s. 373–415.

Foster S., Hirata R., Gomes D., D'Elia M., Paris M., 2002: *Groundwater Quality Protection: a guide for water utilities, municipal authorities and environment agencies*. The World Bank/The International Bank for Reconstruction and Development, Washington, D.C., USA, 103 s.

Foster S. S. D., Chilton P.J., Helmer R., 2004: *Groundwater Quality Monitoring*. Taylor & Francis Books Ltd, 304 s.

Fraser P., Chilvers C., 1981: *Health aspects of nitrate in drinking water*. In: Studies in Evironm. Sci. 12 "Water Supply and Health" p. 103–116, Elsevier Amsterdam, Oxford, New York.

Frear G.L., Johnston J., 1929: *The solubility of calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25°C*. American Chemical Society Journal 51, s. 2082–2093.

Freeze R.A., Cherry J.A., 1979: *Groundwater*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 604 s.

Frengstad B., Midtgard A.K., Banks D., Krog J.R., Siewers U., 2000: *The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques*. The Science of the Total Environment 246, s. 21–40.

Fresenius W., Quentin K.E., Schneider W. (red.), 1988: *Water Analysis. A practical Guide of Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, 804 s.

Friedman L.C., Erdmann D.E., 1982: *Quality assurance practices for the chemical and biological (red.) analyses of water and fluvial sediments*. U.S. Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 5, Ch. A6, 18l s.

Fuller W.H., Warrick A.W., 1985: *Soils in waste treatment and utilization, vol. I, II*. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.

Garrett, R. G. 1969: *The determination of sampling and analytical error in exploration geochemistry*. Economic Geology. 64(5).

Garret P., 1988: *How to Sample Ground Water and Soils*. US National Water Well Association. Laconia, NH and Winslow, ME, 48 s.

Gawicz I.K., 1983: *Teoreticzeskie osnowy izuczenija dwiżenija podziemnych wod w zemnoj kore*. [W:] Zekcer I.S. (red.) Osnovy gidrogeologii. T. II: Gidrogeodinamika. Izd. Nauka, Nowosybirsk, 241 s.

Gibbons R. D., 1995: *Statistical methods for groundwater monitoring*. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapure, John Willey&Sons.

Gilham R.W., Rao P.S.C., 1990: *Transport, distribution and fate of volatile organic compounds in groundwater.* [W] Significance and treatment of volatile organic compounds in water supplies. Chelsea Lewis Publ. p. 141–181.

Gilliom R.J. i in., 2006: *The Quality of Our Nation's Waters–Pesticides in the Nation's Streams and Ground Water, 1992–2001*. U.S. Geological Survey Circular 1291,172 p.

GIOŚ, 2010: *Raport o stanie środowiska w 2008 roku*. Biblioteka monitoringu środowiska, IOŚ, Warszawa.

GIOŚ, 2011: *Ocena stanu chemicznego i ilościowego jednolitych części wód podziemnych w 2010 r.*. Biblioteka monitoringu środowiska, IOŚ, Warszawa.

Globan B. (red.), 1987: *Unificirovannyje metody issledowanija kaczestwa wod. cz. I: Metody chimiczeskogo analiza wod*. Wyd. Sow. Ekon. Wzaimopomości. Moskwa.

Gluschke M., 2008: *Collaborative sampling trial in the context of quality assurance in the German marine monitoring programme for the North Sea and the Baltic Sea*. Accreditation and Quality Assurance. 13, s. 101–107.

Glynn P.D., Plummer L.N., 2005: *Geochemistry and the understanding of ground-water systems*. Hydrogeol. J. 13, s. 263–287.

Goody D.C., Hinsby K., 2008: *Organic quality of groundwaters.* [W:] Edmunds W.M., Shand P. [red.] Natural groundwater quality. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, s. 59–70.

Górski i in., 1985: *Ocena zagrożenia jakości wód podziemnych oraz analiza stopnia ich zanieczyszczenia na terenie kraju*. IKOŚ Poznań. Pr. niepublik.

Górski J., 1989: *Główne problemy chemizmu wód podziemnych utworów kenozoiku środkowej Wielkopolski*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia z. 45, 117 s. Kraków.

Górski J., 2007: *Zagrożenia antropogeniczne wód podziemnych.* [w:] Paczyński B., Sadurski A. (red.): Hydrogeologia regionalna Polski. Tom I, rozdz.13.1. Wyd. Min. Środowiska. Warszawa

Graham J.A., 1991: *Monitoring groundwater and well water for crop protection chemicals*. Anal. Chem. vol. 63 no 11 p. 613A-622A.

Grath J., Scheidleder A., Uhlig S., Weber K., Kralik M., Keimel T., Gruber D., 2001: *The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. Final Report*. Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water Management (Ref.: 41.046/01-IV1/00 and GZ 16 2500/2-I/6/00), European Commission (Grant Agreement Ref.: Subv 99/130794), in kind contributions by project partners. Vienna. www.wfdgw.net.

Gray N.F., 2008: *Drinking water quality. Problems and solutions*. 2^{nd} ed. Cambridge University Press, 520 p.

Grmela A., (red.), 2012: *Dulni vody uranovych ložisek pzedplatformnich formaci Ceske republiky*. Nakl. Montanex Ostrava. 312p. ISBN-97880-7225-372-2.

Grochmalicka-Mikołajczyk J., Ciężkowski W., Bąbelek T., 1985: *Analiza wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych /WWA/ w wodach leczniczych Sudetów*. WPH T. III. Kraków-Karniowice. S. 423–429.

Grodzińska-Jurczak M., 1993: *The Aluminium complexation impact on the decomposition rate of humic substances*. In: Proc. of SECOTOX Meeting „Environmental Toxicology: Pathways of Anthropogenic Pollutants in the Environment and their Toxic Effects" 23–26 August 1993 Porąbka-Kozubnik, Poland p. 22.

Grundfos, 1992: *Grundfos Environmental Pumps*. Grundfos GMBH D-2362, Wahlstedt, Germany.

Gumińska M., 1990: *Niedobór magnezu jako wynik zanieczyszczenia środowiska substancjami chemicznymi i jego skutki zdrowotne*. W: „Chemiczne substancje toksyczne w środowisku i ich wpływ na zdrowie człowieka". s. 219–234. PAN, Oddz. w Krakowie. Kom. Nauk. Med. Wyd. Ossolineum Wrocław, Warszawa, Kraków.

Gurdak J.J., Qi S.L., 2012: *Vulnerability of Recently Recharged Groundwater in Principle Aquifers of the United States to Nitrate Contamination*. Environ. Sci. Technol., 46 (11), pp 6004–6012.

GUS, 2011: *Ochrona środowiska*. Warszawa, Wyd. GUS.

Gutjahr A., 1991: *Geostatistics for sampling designs and analysis*. [W:] Nash R.G., Leslie A.R. (red.) Groundwater residue sampling design. ACS Symposium Series 465, s. 48–90.

Hach, 1991: *Test kits and portable laboratories*. Hach Europe, BP 229, B 5000 Namur, Belgium.

Hach, 2012: *Katalog produktów*. http://www.hach-lange.pl

Hadialhejazi G., 2012: *Assessment of vanadium sorption by different soils*. TRITA LWR Degree Project 12:22. ISSN 1651-064X.

Halevy E., Moser H., Zellhofer O., Zuber A., 1966: *Borehole dilution techniques, a critical review*. Isot. Techn. Groundwater Hydrol., IAEA, Vienna.

Hallberg R.O., Martinell R., 1976: *Vyderox – in situ purification of ground water*. Ground Water Vol. 14 no 2.

Harbauer Uweltkalender, 1994: *Harbauer Uweltkalender*. Altlastensanierung 1994/95. Harbauer GmbH & Co KG, Berlin 1994, 209 s.

Hatfield K., Annable M., Cho J., Rao P.S.C., Klammler H., 2004: *A direct passive method for measuring water and contaminant fluxes in porous media*. Journal of Contaminant Hydrology 75: s. 155–181.

Haynes W.M. (red.), 2013: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 93^{rd} Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. Internet Version 2013.

Hazen A., 1892: *A new color standard for natural waters*. Am. Chem. Soc. Journ. v. 12, p. 427.

Helios-Rybicka E., Rajchel B., Wójcik R., 2004: *Ocena wpływu przemysłu Zn-Pb Olkusz-Bukowno na zanieczyszczenie talem wód powierzchniowych*. Geologia 30, z. 2, s. 127–140.

Helsel D.R., Hirsch R.M., 2002: *Statistical Methods in Water Resources*. U.S. Geological Survey, Techniques of Water Resources Investigations, Book 4, Ch. A3, 510 s.

Hem J.D., 1961: *Stability field diagrams as aids in iron chemistry studies*. Amer Water Works Assoc. Journal. vol. 35k.

Hem J.D., 1989: *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 4rd ed*. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 264 s.

Hermanowicz W., 1984: *Chemia sanitarna*. 538 s. Wyd. Arkady. Warszawa.

Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., 1999: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd. 2, Arkady, Warszawa. 556 s.

Hermański S., 1993: *Sprawozdanie z badań zanieczyszczenia wód podziemnych związkami Cr*. Biuro Badawczo-Projektowe Geologii i Ochrony Środowiska GEOBIOS Sp. Zoo. Częstochowa (praca niepublikowana).

Hermanski S., Lukaczynski I., Nikiel G., Mizera J., Dulinski M., Kania J., Rozanski K., Szklarczyk T., Wachniew P., Witczak S., Zurek A., 2012: *Persistent pollution of Warta river catchment with chromium: case study from central Poland*. Geophysical Research Abstracts, Vol. 14, EGU2012-3438-1,

Hibbert D. B., 2006: *Metrological traceability: I make it 42; you make it 42; but it is the same 42?* Accreditation and Quality Assurance. 11, s. 543–549.

Hławiczka S., 2008: *Rtęć w środowisku atmosferycznym*. Przedsiębiorstwo Miern. Górniczego. Katowice.

Hołyńska B., Ostachowicz B., Szybiński Z., 1991a: *Badania śladowych ilości jodu w wodzie pitnej i niektórych artykułach spożywczych*. [W:] Geochem. hydrochem. i biochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego na obszarach objętych antropopresją. Analiza stanu, prognozy, zapobieganie. Mat. 1 Konfer. Nauk. Kraków, 2 grudzień 1991. s. 29.

Hołyńska B., Ostachowicz B., Węgrzynek D., 1991b: *Simple method of determination of iodide at mg/l level in potable water with preliminary preconcentration by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis. vol. 5, s. 31–33.

Howard K.W.F., 1985: *Denitryfication in a major limestone aquifer*. J of Hydrol. v. 76, p. 265–280.

Howard P.H., Boethling R.S., Javis W.F., Meylan W.M., Michalenko E.M., 1991: *Handbook of environmental degradation rate*. Lewis Publ. Chelsea.

Höll K., 1986: *Wasser. Untersuchung. Beurteilung. Aufbereitung, Chemie, Bakteriologie, Virologie, Biologie*. W. de Gruyter Berlin New York 592 s.

Hölting B., 1992: *Hydrogeologie*, 4 Aufl., F. Enke Edit. Stuttgart.

Huber L., 1997: *Dobra praktyka laboratoryjna w analizie instrumentalnej*. Warszawa, PIOŚ, Bibl. Monitoringu Środowiska.

Hurle K., Giessl H., Kirchhff J., 1987: *Über das Vorkommen einiger ausgewähter Pflanzenschutzmittel im Grundwasser.* [W] Milde, Friesel, op. cit. p. 169–190.

IPCS, 1996: *Thallium*. Environmental health criteria, 182. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

IPCS, 2001: *Arsenic and arsenic compounds*. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Environmental Health Criteria 224; http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm.

IUPAC, 1995: *IUPAC Technical Report: Harmonized guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories*. Pure&Applied Chem. 64(4), s. 649–666.

IUPAC, 1997: *IUPAC Compendium of Chemical Terminology „The Gold Book"*. 2nd edition. http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/bibliog/gold.html.

IUPAC, 2003: *IUPAC technical report. Mininum requirements for reporting analytical data for environmental samples*. Pure Appl. Chem. 75(8), s. 1097–1106.

Jackson R.E., Patterson R.J., 1982: *Interpretation of pH and Eh trends in a fluvial-sand aquifer system.* Water Resource Res. Vol. 18 no 4/5 p. 1255–1268.

Jabłońska M., Szopa S., Skorek R., 2009: *Arsen i antymon w wodach wodociągowych Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego*. W: III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska. 13–17 września 2009 r.

Jancewicz A., Dmitruk U., Kwiatkowska A., 2011: *Badania zawartości wybranych substancji halogenoorganicznych (AOX) w wodzie i ściekach*. Ochrona środowiska vol. 33, nr 1, 2011.

Janiszewska J., Balcerzak M., 2010: *Oznaczanie nieorganicznych anionów w wodach oligoceńskich techniką chromatografii jonowej*. Przegląd Geologiczny, vol. 58, nr 1, 2010.

Jarosz M., Malinowska E., 1994: *Pracownia chemiczna – Analiza instrumentalna*. WSziP, Warszawa.

Jóźwiak K., Krogulec E., 2006: *Zastosowanie modelowania geochemicznego jako elementu wspomagającego monitoring przyrodniczych obszarów chronionych*. Przegląd Geologiczny 54(11), s. 987–992.

Jousma G., Roelofsen F.J., 2004: *World-wide inventory on groundwater monitoring*. IGRAC, Utrecht.

Juergens-Gschwind S., 1989: *Ground water nitrates in other developed countries (Europe). Relationships to land use patterns*. p. 75–138, w: Follett R.F. „Nitrogen management and groundwater protection". Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, Netherlands.

Kabata-Pendias A.,Pendias H., 1999: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. 2. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa. 398 s.

Kabata-Pendias A., Szteke B., 2012: *Pierwiastki śladowe w geo i biosferze*. Wyd. IUNG PIB Puławy. 270s.

Kania J., 2002: *Wpływ likwidacji kopalń odkrywkowych siarki na zmiany stosunków wodnych w ich otoczeniu*. Biuletyn PIG 403, s. 5–61.

Kania J., Haładus A., Witczak S., 2006: *On Modelling of Ground and Surface Water Interactions*. W: Groundwater and Ecosystems. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Groundwater and Ecosystems, Canakkale, Turkey. NATO Science Series: IV. Earth and Environmental Sciences 70, s. 183–194.

Kania J., Witczak S., 2007: *Czas połowicznego samooczyszczania wód podziemnych jako parametr ogólny oceny reakcji modelowanego systemu zlewniowego na zmiany antropopresji*. [W:] Szczepański A., Kmiecik E., Żurek A. (red.) Współczesne Problemy Hydrogeologii, T. XIII, s. 549–561.

Kania J., Witczak S., 2011: *Modele migracji zanieczyszczeń*. [W:] Dąbrowski S., Kapuściński J., Nowicki K., Przybyłek J., Szczepański A. (red.) Metodyka modelowania matematycznego w badaniach i obliczeniach hydrogeologicznych. Poradnik metodyczny. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, s. 313–332.

Kania J., Witczak S., Różański K., 2011: *Classification of Groundwater Quality Based on Variability of Hydrogeochemical Environment (Ch. 27)*. [W:] Baba A. i in. (red.) Climate Change and its Effects on Water Resources. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security 3, s. 247–257.

Kaniowska-Klarzyńska E., Garboś S., Święcicka D., 2006: *Badanie zawartości WWA w wodzie metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną*. Instal. 2006, nr 10, s. 58–60, Bibliogr. 1 poz.

Kapusta K., Stańczyk K., Korczak K., Pankiewicz M., Wiatowski M., 2010: *Wybrane aspekty oddziaływania procesu podziemnego zgazowania węgla na środowisko wodne*. Prace Naukowe GIG Górnictwo I Środowisko. Nr 4, s. 17–27.

Kasela T., Kaczorowski Z., 2003: *Przebieg sczerpywania fazy wolnej produktu ropopochodnego.* Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom XI, cz. 2 - Gdańsk 2003.

Kazimierski B. (red.), 2010: *Rocznik hydrogeologiczny PSH 2010*. Wyd. PIG-PIB Warszawa 494 s.

Kazimierski B., Gidziński T., 2011: *Koncepcja reorganizacji sieci obserwacyjno-badawczej wód podziemnych*. Biuletyn PIG 445, s. 255–266.

Kazimierski B., Krogulec E., 1993: *Badania hydrogeologiczne w otworach małośrednicowych*. Gospodarka wodna 7, s. 151–155.

Kazimierski B., Pilichowska-Kazimierska E., 2006: *Monitoring i ocena stanu wód podziemnych*. Monitoring Środowiska Przyrodniczego nr 7, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce, s. 9–19,

KE, 2007: *Wspólnotowa polityka w zakresie zrównoważonego wykorzystania pestycydów*. Uzasadnienie strategii. Luksemburg: Urząd Oficjalnych Publikacji Wspólnot Europejskich, ISBN 92-79-03221-6.

Keeney D.R., 1989: *Sources of nitrate to ground water. W: Nitrogen management and ground water protection*. (ed. Follett R. F.), Ser. Developments in agricultural and managed - forest ecology, No 21, Elsevier: 23–33

Kempa E.S., 1983: *Gospodarka odpadami miejskimi*. Wyd. Arkady, 506 s., Warszawa.

Kempa E.S., 1992: *Antropogeniczne zagrożenia wód podziemnych przez odpady*. [W:] Sozański M.M. [Red.]- Mat. XII Kraj. Konf. Nauk.-techn. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi" s. 211–218. Poznań.

Kicińska A., 2010: *Uwarunkowania jakości wód powierzchniowych Beskidu Sądeckiego*. Wyd. AGH Kraków.

Kicińska A., 2012: *Zróżnicowanie geochemiczne obszaru Beskidu Sądeckiego i jego wpływ na obieg wybranych pierwiastków*. Wyd. AGH Kraków. Rozprawy, Monografie 252, 153 s.

Kidd H., James R. (red.), 1991: *The Agrochemical Handbook.* 3rd Ed., The Royal Society of Chemistry. Cambridge.

Kinzelbach W., 1986: *Groundwater modelling*. Elsevier Science Publ., Amsterdam, 333 s.

Kjær J., Olsen P., Ullum M., Grant R., 2005: *Leaching of Glyphosate and Amino-Methylphosphonic Acid from Danish Agricultural Field Sites*. J. Environ. Qual. 34:608–620.

Kjær J., Rosenbom A., Brüsch W., Juhler R.K., Gudmundsson L., Plauborg F., Grant R. Olsen P., 2011: *The Danish Pesticide Leaching Assessment Programme. Monitoring results May 1999–June 2010*. ISBN 978-87-7871-312-4, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland, 2011, 134p.

Kjeldsen P., 1999: *Behaviour of cyanides in soil and groundwater: A review*. Water, Air, and Soil Pollution 115: 279–307.

Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen H., 2002: *Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review*. Environ. Sci. Technol. 32, 297–336.

Kleczkowski A.S., 1967: *Seasonal and secular variations in chemical composition of the groundwaters within the Cracow city limits*. Bull. Acad. Polon. Sc. Ser. geol., geogr., v. 15, No 3, pp 149–159.

Kleczkowski A.S., 1979: *Hydrogeologia ziem wokół Polski*. Wyd. Geol., Warszawa.

Kleczkowski A.S. (red.), 1984: *Ochrona wód podziemnych*. Wyd. Geol., Warszawa, 328 s.

Kleczkowski A.S. (red.), 1990: *Mapa obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) wymagających szczególnej ochrony*. CPBP 04.10. Ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczego. Wyd. Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków.

Kleczkowski A.S. i in., 1991: *Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań*. Publikacje CPBP 04.10., z.56, Wyd. SSGW AR, Warszawa, s. 253–273.

Kleczkowski A.S., 1993: *Wody podziemne*. [W:] Stan środowiska w Polsce. Wyd. PIOŚ, Centrum Informacji o Środowisku GRID, Warszawa, s. 80–83.

Kleczkowski A.S., 2001: *Ochrona hydrosfery i zasobów wód*. [W:] Kotarba M.J. (red.) Przemiany środowiska naturalnego a ekorozwój. Wyd. TBPŚ GEOSFERA, Kraków, s. 29–48.

Klojzy-Karczmarczyk B., Kmiecik E., Knap W., 2001: *The limits of determination for anions in water with the capillary elctrophoresis method*. Chemia Analityczna. 46(3), s. 377–385.

Klojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J., Czajka K., 2003: *Jakość odcieków a wybór charakterystycznych wskaźników zanieczyszczenia wód wokół składowisk odpadów komunalnych*. Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom XI, cz. 2 – Gdańsk.

Kmiecik E., 2000: *Komputerowo wspomagana analiza precyzji systemów pomiarowych do oznaczania wskaźników chemicznych wód*. Sprawozdania z posiedzeń komisji naukowej PAN.

Kmiecik E., 2001: *Optymalizacja gęstości opróbowania sieci monitoringowych jakości wód podziemnych*. Kraków, ZHiOW AGH (praca doktorska, niepubl.).

Kmiecik E., 2004: *Prognozowanie zmian jakości wód podziemnych w układzie przestrzennym z wykorzystaniem sieci neuronowych*. Biuletyn PIG. 412, s. 5–70.

Kmiecik E., 2011: *Metodyczne aspekty oceny stanu chemicznego wód podziemnych*. Wydawnictwa AGH, Kraków.

Kmiecik E., Postawa A., 2003: *Wybrane aspekty metodyczne wyznaczania tła hydrogeochemicznego*. [W:] Kozerski B., Jaworska-Szulc B. (red.) Współczesne problemy hydrogeologii, T. XI, cz. 2, s. 183–191.

KOBiZE, 2012: *Materiał pomocniczy dotyczący Niemetanowych Lotnych Związków Organicznych (NMLZO)*. Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami. Warszawa. 19s.

Koelle W., Werner P., Strebel O., Boettcher J., 1983: *Denitrifikation in einem reduzieren den Grundwasserleiter.* om Wasser 61: 125–147.

Kolpin D. W., Burkart M. R., 1991a: *Work plan for regional reconnaissance for selected herbicides and nitrate in ground water of the Mid-continental United States*. U. S. Geological Survey Open-File Report 91–59: 18.

Kolpin D. W., Burkart M. R., Thurman E. M., 1991: *Herbicides and Nitrate in Near-Surface Aquifers in the Midcontinental United States*. U. S. Geological Survey Water-Supply Paper 2413.

Kolpin D.W., Barbash J.E., Gilliom R.J., 2000: *Pesticides in Ground Water of the United States, 1992–1996*. Volume 38, Issue 6 p 858–863

Korkisch J., Steffan I., 1979: *Determination of thallium in natural waters*. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 6, s. 111–118.

Kowalewski Z., 2012: *Weryfikacja możliwości zastosowania integralnego kryterium do oceny stanu troficznego wód płynących*. Rozprawa doktorska AGH Kraków.

Kozerski B., Macioszczyk A., Pazdro Z., Sadurski A., 1987: *Rocznik PTG* v. 57, s. 349–374.

Knoch W., 1991: *Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung*. Chemische und analytische Grundlagen. Wyd. VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 387 s.

Kołodziejczyk A., 2004: *Naturalne związki organiczne*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 599 s.

Kostrzewski A. (red.), 2006: *Stan, przemiany i funkcjonowanie geoekosystemów Polski w latach 1994–2004 na podstawie Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, GIOŚ Warszawa, ISBN 83-7217-292-7.

Kościelniak S., 1985: *Zanieczyszczenia wód podziemnych produktami naftowymi w Polsce i możliwości ich oczyszczenia*. Współczesne Problemy Hydrogeologii - Tom III.

Kotowski M., Wieteska E., Pawłowski L., Kozak Z., 1994: *Charakterystyka występowania różnych form glinu w wybranych elementach Środowiska w Polsce*. 99s., Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wyd. PIOŚ Warszawa.

Kozlowsky E.A. (red.), 1988: *Geology and the Enviroument vol. I Water Management and the Geoenvironment*. 179 pp. Unesco Paris, France, UNEP Nairobi Kenya.

Krajnow S.P., Szwiec W.M., 1980: *Osnowy geochimii podzemnych wod*. Izd. Nedra, Moskwa.

Krajnow S.P., Szwiec W.M., 1987: *Geochimija podzemnych wod chozjajstvenno-pitievogo naznaczenija*. Izd. Nedra, Moskwa.

Krasny J., 1993: *Classification of Transmissivity Magnitude and Variation*. Ground Water 31, s. 230–236.

Kret E., Kiecak A., Malina G., Szklarczyk T. 2011: *Ocena stanu chemicznego czwartorzędowych wód podziemnych w strefie ochronnej ujęcia Nowa Dęba*. WPH, vol.XV, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 445: 329–336.

Krogulec E., 2004: *Ocena podatności wód podziemnych ma zanieczyszczenia w dolinie rzecznej na podstawie przesłanek hydrodynamicznych*. Wyd. Uniw. Warszawskiego, Geologia, 178 p.

Królikowski C., Kuhn A., Tkaczyk A., 1993: *Przestrzenny obraz skażenia warstwy wodonośnej na podstawie badań geofizycznych*. Przegląd Geologiczny 4.

Kryza J., 1991: *Zanieczyszczenia atmosferyczne, Karkonosze (Masyw sudecki, GZWP 344)*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publ. CPBP 04.10 z. 56 s. 165–166 SGGW-AR Warszawa.

Kryza H., Kryza J., 2001: *Zanieczyszczenie wód podziemnych triasu opolskiego*. Współczesne Problemy Hydrogeologii – Tom X – Wrocław s. 33–44.

Kucharski M., 2008: *Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń*. Wyd. PB, Białystok.

Kułakowski P., 2009: *Substancje priorytetowe i inne zanieczyszczające z środowisku wodnym. Wyniki wdrażania metod badawczych na podstawie doświadczeń z realizacji projektu PL0302*. Tarnów, 2009.

Kunkel R., Hannappel S., Voigt H.-J., Wendland F., 2002: *Die natürliche Grundwasserbeschaffenheit ausgewählter hydrostratigrafischer Einheiten in Deutschland*, Endbericht, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, HYDOR Consult GmbH. Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Berlin, 97 s.

Kunkel R. Voigt H.J., Wendland F., Hannappel S., 2004: *Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt/Environment*, Band 47, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany, 204 S.

Lange, 1991: *Die LASA-Familie zur Umweltanalytik*. Dr B.Lange GmbH, Berlin.

Larsen T., Kjeldsen T.H., Christensen T.H., Skov B., Refstrup M., 1989: *Sorption of specific organics in low concentrations on aquifer materials of low organic carbon content: Laboratory experiments*. [W:] Kobus, Kinzelbach (red.) Contaminant Transport in Groundwater. Balkema, Rotterdam, s. 133–140.

Lee L., Helsel D., 2005: *Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States*. Applied Geochemistry, 20, 1560–1570.

Leidel N. A., Busch K. A., Lynch J. R., 1977: *Occupational exposure sampling strategy manual*. USDHEW, NIOSH Publication No. 77–173.

Lerch R.N., Sadler E.J., Sudduth K.A., Baffaut C., Kitchen N.R., 2011: *Herbicide Transport in Goodwater Creek Experimental Watershed: I. Long-Term Research on Atrazine*. Journal of the American Water Resources Association 47(2):209–223.

Lin T.-S., Nriagu J.O., 1998: *Speciation of Thallium in Natural Waters*. [W:] Nriagu J.O. (red.) Thallium in the Environment. Wiley & Sons, New York, s. 31–43.

Lin T.-S., Nriagu J.O., 1999: *Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin*. Analytica Chimica Acta 395, s. 301–307.

Lindqvist O. i in., 1991: *Mercury in the Swedish environment – Recent research on causes, consequences and corrective methods*. Water, Air and Soil Pollution. v. 55, Nr 1/2, p. 1–261.

Lisik R. (red.), 2010: *Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju*. Kielce, Wydawnictwo XYZ, ISBN 978-83-930668-1-0.

Lowrance R.R., Pionke H.B., 1989: *Transformations and movement of nitrate in aquifer systems*. In: Fowlett R.F. [Ed.] Nitrogen management and ground water protection. Devel in Agric and Manag. Forest Ecology v. 21, p. 373–392. Elsevier. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

Luckner L., Szestakow W.M., 1986: *Migrationsprozesse im Boden und Grundwasserbereich*. VEB Verlag, Leipzig.

Lukaszewski Z., Zembrzuski W., Piela A., 1996: *Direct determination of ultratraces of thallium in water by flow-injection-differential-pulse anodic stripping voltammetry*. Anal. Chim. Acta 318, s. 159–165.

Lukaszewski Z., Jakubowska M., Zembrzuski W., Karbowska B., Pasieczna A., 2010: *Flow-Injection Differential-Pulse Anodic Stripping Voltammetry as a Tool for Thallium Monitoring in the Environment*. Electroanalysis 22, No. 17–18, s. 1963–1966.

Lyman J.W., Reidy P.J., Levy B., Chi Yuan Fan, 1992: *Mobility and Degradation of Organic Contaminants in Subsurface Environments*. C.K. Smoley, Inc. Chelsea. 395 p.

MacCarthy P., Klusman R.W., Cowling S.W., Rice J.A., 1991: *Water Analysis (Review 1989, 1990)*. Anal. Chem. 63, s. 301R-342R.

Macioszczyk A., 1973: *Chemizm wód podziemnych występujących w utworach miocenu niżowego Polski*. Biul. Inst. Geol. nr 277 s. 293–312.

Macioszczyk A., 1979: *Chemizm wód trzeciorzędowych i kredowych oraz jego geneza w zachodniej części Niecki Mazowieckiej*. Pr. Hydrogeol. Inst. Geol. z. 11.

Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. Wyd. Geol., Warszawa, 475 s.

Macioszczyk A., 1990: *Tło i anomalie hydrogeochemiczne. Metody badania, oceny i interpretacji*. Publ. CPBP 04.10, z.54. Wyd. SGGW-AR, Warszawa, 75 s.

Macioszczyk A., 1991: *Tło hydrogeochemiczne i jakość wód podziemnych eksploatowanych na terenie Polski*. [W:] „Ochrona wód podziemnych w Polsce, stan i kierunki badań". Publ. CPBP 04.10., z.56 Wyd. SGGW-AR, Warszawa, s. 253–273.

Macioszczyk A., 1991a: *Tło i anomalie hydrogeochemiczne. Metody badania, oceny i interpretacji*. W-wa SGGWAR. Publ. CPBP 04.10, z. 54.

Macioszczyk A. (red.), 2006: *Podstawy hydrogeologii stosowanej*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.

Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2007: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 448 s.

Macioszczyk A., Kazimierski B., 2003: *Monitoring wód podziemnych w świetle nowych przepisów prawa*. [W:] Współczesne problemy hydrogeologii, t. XI, cz. 2. Gdańsk.

Macioszczyk A., Witczak S.L., 1999: *Współczesne problemy hydrogeochemii*. Biuletyn PIG 388, s. 139–156.

Macioszczyk T., Rodzoch A., Frączek E., 1993: *Projektowanie stref ochronnych źródeł i ujęć wód podziemnych. Poradnik metodyczny*. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Departament Geologii, Warszawa.

Madison R.J., Brumett J.O., 1985: *Overview of the occurence of nitrate in ground water of the United States*. In. U.S.G.S. Water-Supply Paper 2275 p. 93–105, Washington.

Magaritz M., Wells M., Amiel J.A., Ronen D., 1989: *Application of a multilayer sampler based on the dialysis cell technique for the study of trace metals in groundwater*. Applied Geochemistry 4, s. 617–624.

Malina G., 2011: *Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych Wyd. 2 rozszerz. i zaktual*. Poznań: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, 2011. – 318 s.

Malinowski J. i in., 1976: *Atlas zasobów wód podziemnych i ich wykorzystanie w Polsce. Cz. I. Zasoby zwykłych wód podziemnych*. Wyd. IG, Warszawa.

Maliszewska-Kordybach B., Mardarowicz M., 1994: *Problemy zanieczyszczenia środowiska glebowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi i metody ich analizy*. [W:] Mat. Symp. Jachranka 23–27 maja 1994: „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania". s. 123–140. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa.

Małecki J., Nawalany M., Witczak S., Gruszczyński T., 2006: *Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. Poradnik metodyczny*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 249 s.

Manahan S.E., 2011: *Toksykologia Środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa, 530 s.

Manecki A. (red.), 1984: *Transport and input of air pollutants in the Niepołomice Forest area*. [W:] Forest ecosystems in industrial regions. s. 36–68. Springer Verlag. Berlin.

Mathys W., 1981: *Thallium in river sediments of North-West Germany: Its sources of input and its relation to other heavy metals*. [W:] Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment, Amsterdam, Commission of the European Communities, WHO, s. 347–350.

Marzban L., McNeill J.H., 2003: *Insulin-Like Actions of Vanadium: Potential as a Therapeutic Agent*, The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine, vol. 16, no. 4, pp. 253–267.

Masanet E., 2002: *Assessing Public Exposure to Silver-Contaminated Groundwater from Lead-Free Solder: An Upper Bound, Risk-Based Approach*. Proceedings of the 2002 IEEE International Symposium on Electronics & Environment, San Francisco, California, IEEE. pp. 174–179.

Massey R.C., Taylor D. (red.), 1989: *Aluminium in Food and the Environment*. Royal Society of Chemistry. Cambridge. 116 pp.

Matthess G., 1990: *Die Beschaffenheit des Grundwassers. 2 Aufl*. Gebruder Borntraeger, Berlin, 498 s.

Matthess G., Foster S.S.D., Skinner A.C., 1985: *Theoretical Background, Hydrogeology and Practice of Groundwater Protection Zones*. Intern. Contrib. to Hydrogeology, v. 6. IAH Heise, Hannover.

Matusiewicz H., Krawczyk M., 2008: *Zastosowanie techniki generowania wodorków, wzbogacania in situ w „pułapce atomów" i płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej w analizie śladowej i specjacyjnej pierwiastków w próbkach biologicznych i środowiskowych*. Chemia, dydaktyka, ekologia, metrologia 2008, R. 13, NR 1–2.

Mazerski J., 2009: *Chemometria praktyczna*. Warszawa, Malamut.

McCaulou D.R., Jewett D.G., Huling S.G., 1995: *Nonaqueous Phase Liquids Compatibility with Materials Used in Well Construction, Sampling, and Remediation*. EPA Ground Water Issue: EPA/540/S-95/503. U.S. Environmental Protection Agency, 14 s.

McIlvride W.A., Rector B.M., 1988: *Comparison of short and long screened wells in alluvial sediments*. Proceedings of the Second Outdoor Action Conference, National Ground-Water Association, Dublin. OH, s. 375–390.

Merck, 1991: *New tasks for analysis. New solutions with mobile analysis*. E.Merck P.O.B. 4119 D-6100 Darmstadt.

Merkel B.J., Planer-Friedrich B., 2005: *Groundwater geochemistry. A practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems*. Springer Verlag, Berlin, 200 pp.

Merkel B., Sperling B., 1996: *Hydrogeochemische stoffsysteme*, DVWK Schriften. Heft 110. Bonn.

Meeussen J.C.L., Keizer M.G., Van Reimsdijk W.H., De Haan F.M., 1994: *Solubility of cyanide in contaminated soils*. J. Environ. Qual. 23, 785.

Michalski R., 2006: *Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater*. Critical reviews in analytical chemistry 2006, Vol. 36(2), p. 107–127.

Miecznik J., 1991: *Metody geoelektryczne w badaniach hydrogeologicznych i rozpoznawaniu zanieczyszczeń wód podziemnych*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publikacje CPBP 04.10, z.56, Wyd. SGGW AR, Warszawa, s. 275–291.

Miller J. N., Miller J. C., 2005: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Prentice Hall.

Migaszewski Z. M., Gałuszka A., 2007: *Podstawy geochemii środowiska*. Wyd. WNT, Warszawa, 574 s.

Milde G., Friesel P., 1987: *Grundwasserbeeinflussung durch Pflanzenschutzmittel.Stuttgart/N.Y.* G. Fischer Vrlg. Shrift. Ver. Wasser-Boden-Lufthygiene Bd. 68. 336 s.

Mills G.A., Aguilar-Martinez R., Greenwood R., Allan I.J., Brümmer J., Knutsson J., Vrana B., 2010: *Developments in the Use of Passive Sampling Devices for Monitoring Pollutants in Water*. [W:] Pawliszyn J., Lord H. L. (red.) Handbook of Sample Preparation, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, doi: 10.1002/9780813823621.ch19.

Minczewski J., Marczenko Z., 2011: *Chemia analityczna. T. 2. Chemiczne metody analizy ilościowej*. PWN, Warszawa.

Miotliński K., Kowalczyk A., 2006: *Modelowanie utleniania pirytu z wykorzystaniem programów Phreeqc i Phast*. Geologos, 10, s. 189–204.

Młodawska E., Witczak S., Ratajczak T., 1978: *Możliwości przewidywania procesów starzenia się studni wierconych na podstawie pomiarów fizykochemicznych*. Techn. Posz. Geolog. nr 2.

Moll W.L.H., 1987: *Taschenbuch fur Umweltschutz Band IV, Chemikalien in der Umwelt Ausgewahlte stoffe*. 3 Ernst Reinhardt Verlag Munchen Basel.

Montgomery J.H., 2000: *Groundwater chemicals. Desk Reference. Third edition*. CRC Lewis Publ. Boca Raton. 1345 s.

Montgomery J.H., Welkom L.M., 1991: *Groundwater chemicals desk reference*. Lewis Publ. Chelsea 3 Print. 640 s.

Motyka J., Witczak S., 1992: *Groundwater chemistry in the vicinity of the Ouled Fares area, northern margin of the Cheliff Valley (N Algeria)*. Ann. Soc. Geol. Polon., v. 62, s. 317–335.

Motyka J., Postawa A., Witczak S., 1995: *Bank filtration of contaminated Vistula river water to the karst-fissure jurassic limestones (Cracow region)*. Archiv. Envir. Protection.

Moore J.E., 2002: *Field Hydrogeology*. Lewis Publ., 195 s.

Moore J.W., Ramamoorthy S., 1984: *Organic chemicals in natural waters. Applied monitoring and impact assessment*. Springer Verlag, New York, Heidelberg, Tokyo, 289 s.

Munch D.J., Graves R.L., Maxey R.R., Engel T.M., 1990: *Methods development and implementation for the National Pesticide Survey*. Environm. Sci. Technol. vol. 24 no 10 p. 1446–1451.

Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P., 2003: *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*. Gdańsk, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego.

Namieśnik J., Zabiegała B., Kot-Wasik A., Partyka M., Wasik A., 2005: *Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 381, s. 279–301.

Namieśnik J., Konieczka P., Zygmunt B., 2007: *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. Warszawa, WNT.

Nash G.R., Leslie R.A. (red.), 1991: *Groundwater Ressidue sampling Design*. A.C.S. Symposium series 465, 395 pp. Wyd. American Chemical Society, Washington, DC.

Natural Attenuation, 1997: *Natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater: principles and practices*. (Prepared by the Industrial Members of the Bioremediation of Chlorinated Solvents Consortium of the Remediation Technologies Development Forum (RTDF). Beak International, Dow Chemical Company, DuPont Company, General Electric Company, Imperial Chemical Industries, Monsanto Company, Novartis Zeneca Inc.) Version 3.0 August 1997.

Nawalany M., Sinicyn G., Kawka M., 2009: *Metody interpretacji pomiarów ciągłych dla potrzeb systemów monitoringu wód podziemnych zgodnych z RDW*. [W:] Wzmocnienie kontroli przestrzegania prawa w zakresie ochrony i wykorzystania zasobów wodnych w województwie małopolskim 8–10 grudnia 2009 r., Tarnów.

Nawrocki J., 1994: *Wybrane metody zatężania mikrozanieczyszczeń organicznych.* [W:] Mat. Symp. Jachranka 23–27 maja 1994: „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania". s. 95–121. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa.

Niedzielski P., Siepak J., Kowalczuk Z., 1999: *Analiza specjacyjna arsenu, antymonu i selenu w wodach jezior o różnym stopniu presji antropogennej*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna 1999, Vol. 6, nr 4, s. 359–367.

Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2000b: *Występowanie i zawartości arsenu, antymonu i selenu w wodach i innych elementach środowiska*. Rocznik Ochrony środowiska 2000, Tom 2, s. 317–341.

Niedzielski P., Siepak J., Kowalczuk Z., 2000b: *Speciation analysis for determinations of arsenic, antimony and selenium in water samples from the Lednickie lake*. Archiwum Ochrony Środowiska 2000, Vol. 26, no. 1, s. 73–82.

Niedzielski P., Siepak M., Siepak J., 2002: *Analytical conditions for the determination of arsenic antimony and selenium by atomic absorption spectrometry with generation of hydrides*. Chemia Analityczna 2002, Vol. 47, No. 6, s. 807–822.

Nielsen D.M. (red.), 1991: *Practical handbook of groundwater monitoring*. Lewis Publ. Chelsea, 717 s.

Nielsen D.M. (red.), 2005: *Practical handbook of environmental site characterization and groundwater monitoring. 2nd ed*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 1318 s.

Nielsen D.M., Nielsen G.L., 2002: *Technical guidance on low-flow purging and sampling and minimum-purge sampling*. NEFS-TG001-02, Nielsen Environmental Field School, Galena, OH, 64 s.

Nikiel, 1999: ***???***. ???.

Nordstrom D.K., Alpers C.N., Ball J.W., 1991: *Measurement of negative pH values and high metal concentrations in extremely acid mine waters from Iron Mountain, California*. Geol. Soc. Amer. Mtg., San Diego, Calfornia.

Nordstrom D.K., Alpers C.N., 1999: *Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Vol. 96, pp. 3455–3462

Nordtest, 2005: *Report TR581. Quality control for field measurements*. Oslo, Nordtest.

Nordtest, 2006: *Report TR569. Internal quality control. Handbook for chemical laboratories*. Oslo, Nordtest.

Norman J.E., Kuivila K.M., Nowell L.H., 2012: *Prioritizing pesticide compounds for analytical methods development*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5045, 206 p.

Nowa Lista Holenderska, 2012: *The New Dutchlist*. http://www.contaminatedland.co.uk/std-guid/dutch-l.htm (Access 1.12.2012).

Oleszkiewicz J.A., 1992: *Zanieczyszczenie wód gruntowych trójchloroetylenem; zasięg problemu i najnowsze rozwiązania*. [W] Mat. kraj. konfer. nauk. techn. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi". Poznań PZiTS Oddz.w Poznaniu s. 183–200.

Operacz A., 2009: *Rola gleby i strefy aeracji w procesach samooczyszczania się środowiska wód podziemnych zdegradowanych przez emisje przemysłowe w rejonie Huty Arcelor Mittal*. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, 185 s.

Osmęda-Ernst E., Witczak S., 1991a: *Niektóre problemy związane z laboratoryjnymi badaniami parametrów migracji metali ciężkich w wodach podziemnych*. Zesz. Nauk. AGH, Sozologia i Sozotechnika 31, s. 9–28.

Osmęda-Ernst E., Witczak S., 1991b: *Parametry migracji wybranych zanieczyszczeń w wodach podziemnych*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publikacje CPBP 04.10, z.56, Wyd. SGGW AR, Warszawa, s. 201–215.

Osmęda-Ernst E., Szczepańska J., Witczak S., 1995: *Praktyczna granica oznaczalności (PQL) jako kryterium jakości opróbowania w monitoringu wód podziemnych*. [W:] Współczesne problemy hydrogeologii, t. VII. Kraków.

Osmęda-Ernst E., Bobrowski A., Knap W., 1995: *Zastosowanie instrumentalnych metod analitycznych do badania jakości wód podziemnych.* [W:] Szczepański A. [Red.] „Współczesne problemy hydrogeologii" T. VII. cz. 2, s. 369–374. AGH Kraków.

Osmęda-Ernst E., Bobrowski A., Rzepecki T., Gajewska I., Knap W., 1996: *Znaczenie granic wykrywalności i oznaczalności w analizie mikroskładników wód podziemnych*. [W:] Materiały konferencyjne VII konferencji „Analityka w służbie geologii i ochrony środowiska". Szelment.

Otto M., 2007: *Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry*. Willey-VCH.

Owczynnikow A.M., 1970: *Gidrogeochimija*. Izd. Nedra. Moskwa.

Pacyna J.M., Pacyna E.G., 2008: *Metale ciężkie w środowisku jak problem ogólnoeuropejski*. [w:] Hławiczka S. [red.], Metale ciężkie w środowisku. Wyd. Ekonomia i środowisko. Białystok, 11–31.

Paczyński B., Sadurski A. (red.), 2007: *Hydrogeologia Regionalna Polski*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.

Page W.G., 1981: *Comparison of groundwater and surface water for patterns and levels of contamination by toxic substances*. Environm. Sci and Technol. vol. 15 p. 1475–1481.

PAN Pesticides Database, 2013: *Pestycydy*. http://www.pesticideinfo.org, stan 2013.01.20.

Parker L. V., 1994: *The Effects of Ground Water Sampling Devices on Water Quality: A Literature Review*. Ground Water Monitoring and Remediation. s. 130–141.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999: *User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 97–4259.

Pawłow, 1977: *Geologiczeskij krugoworot wody na zemle*. Nedra, Leningrad.

Pawłowski L., 1990: *Chemia środowiska, cz. I*. 182 s. Wyd. Polit. Lubelskiej.

Payne T.E., ItakuraT., Comarmond M.J., Harrison J.J., 2009: *Environmental mobility of cobalt–Influence of solid phase characteristics*. Applied Radiation and Isotopes 67, 1269–1276.

Pazdro Z., Kozerski B., 1990: *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa, 624 s.

Perelman A.I., 1971: *Geochemia krajobrazu*. Wyd. PWN. Warszawa.

Perlmutter N.M., Lieber M., Frauentahal H.L., 1963: *Movement of waterborne kadmium and hexavalent chromium wastes in South Farmingdale, Nassau County, Long Island, New York*. Geol. Survey Prof. Pap., 475C, p. 179–184. Washington D.C.

Pfaender F.K., 1990: *Biological transformations of volatile organic compounds in groundwater*. [W] Ram i in., op. cit. p. 205–226.

Phare, 1991–1994: *The Groundwater Quality Monitoring (GQM) of the Upper Vistula River Basin (UVRB)*. PHARE Regional Environmental Sector Programme 1991. Techn. Serv. Contract no P-UV/2

Piechowska M., Kmiecik E., Burmistrz P., 2006: *Interlaboratory studies – important tool in the method validation*. [W:] Chemometrics: methods and applications / eds. Dariusz Zuba, Andrzej Parczewski. Kraków, Institute of Forensic Research Publisher.

Pietras J., Ślęzak A., Witczak S., 1985: *Rozkład zawartości fluoru w wodach gruntowych w otoczeniu byłej Huty Aluminium w Skawinie*. Mat. III Symp. „Aktualne problemy hydrogeologii" Kraków - Karniowice, s. 453–463. Wyd. AGH Kraków.

PIG-PIB, 2010: *Ocena stanu chemicznego i ilościowego jednolitych części wód podziemnych w 2010 r.*. Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.

Pinder G.F., 1973: *A Galerkin finite element simulation of groundwater contamination on Long Island.* Water Resources Res., no 9, p. 1657–1669.

Pinowski J., 1987: *Effect of liquid manure on environment. A Review*. Polish Ecol. Stud. vol. 12 p. 7–18.

PIOŚ, 1991: *Wskazówki metodyczne dotyczące tworzenia regionalnych i lokalnych monitoringów wód podziemnych*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 20 s.

PIOŚ, 1992: *Stan czystości rzek jezior i Bałtyku*. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa. 113 s.

PIOŚ, 1993: *Klasyfikacja zwykłych wód podziemnych dla potrzeb monitoringu środowiska*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 12 s.

PIOŚ, 1993b: *Glin, nowa trucizna środowiska*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, nr 14, Wyd. PIOŚ Warszawa.

PPDB, 2011: *Pesticide Properties Database*. University of Hertfordshire, UK , funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704) http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/pl/index.htm.

Pluta I., 2005: *Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania*. Prace naukowe GIG, nr 865, Katowice.

Pluta I., 2011: *Hydrogeochemia utworów karbonu obszarów górniczych południowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. Wyd. Głównego Instytutu Górnictwa, Katowice. 171 s.

Płochniewski Z., 1965: *Wpływ rur stalowych i konserwacji próbek na zawartość żelaza w wodzie*. Przegl. Geol. nr 5.

Płochniewski Z., 1973: *Występowanie żelaza i manganu w wodach podziemnych utworów czwartorzędowych (na przykładzie obszarów północnej i centralnej Polski)*. Biul. Inst. Geolog., nr 277. Wyd. Geolog. Warszawa.

Płochniewski Z., Bidzińska W., 1970: *Występowanie potasu w wodach podziemnych Polski*. Kwart. Geolog. T.14, z.2.

PMŚ, 2013: *Program Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 2013–2015*. http://www.gios.gov.pl//zalaczniki/artykuly/PPMS2013-2015_str.int.pdf

POLLAB, 2001: *Walidacja metod badawczych. Referaty*. Materiały VII Sympozjum Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych. Zakopane, POLLAB.

Pocock S.J., Shaper A.G., Packham R.F., 1981: *Studies of water quality and cardiovascular disease in the United Kingdom*. [In:] Lelyveld, Zoetman, 1981 Sud Environ. Sci., vol. 12 p. 25–34. Elsevier. Amsterdam.

Postawa A., Witczak S. (red.), 2011: *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce.* Kraków : Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, 2011. – 363 s. ISBN 978-83-88927-22-5.

Postma D., Boesen C., Kristansen H., Larsen F., 1991: *Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes and geochemical modeling*. Water Resour. Res. 27: 2027–2045.

Powell R.M., Puls R.W., 1993: *Passive sampling of ground-water monitoring wells without purging: multilevel well chemistry and tracer disappearance*. Journal of Contaminant Hydrology 12, s. 51–77.

Prichard E., 2004: *QUACHA Training Course Book QUality Assurance for CHemical Analysis.* SWIFT-WFD. Screening methods for Water data InFormaTion in support of the implementation of the Water Framework Directive. http://www.ema.fr/infos_recherche/i_recherche_LGEI-Swift.html.

Pujing Pan, Susak N.J., 1991: *The speciation of cobalt in seawater and fresh waters at 25°C*. Geochemical Journal, 25 (6), pp. 411–420.

Puls R.W., Barcelona M.J., 1996: *Low-Flow (Minimal Drawdown) Ground Water Sampling Procedures*. EPA Ground Water Issue: EPA/540/S-95/504. U.S. Environmental Protection Agency, 12 s.

Puls R.W., Paul C.J., 1997: *Multi-layer sampling in conventional monitoring wells for improved estimation of vertical contaminant distributions and mass*. Journal of Contaminant Hydrology 25, s. 85–111.

Quevauviller Ph., 1995: *Quality Assurance in Environmental Monitoring-Sampling and Sample Pre-treatment*. [red.] p. Quevauviller. VCH Publishers, Weinheim: 335.

Quevauviller Ph., 2002: *Quality Assurance for Water Analysis*. West Sussex, England, John Wiley & Sons Ltd.

Quevauviller P., 2005: *Groundwater monitoring in the context of EU legislation: reality and integration needs*. Journal of Environmental Monitoring 7, s. 89–102.

Rahman M.M., Sengupta M.K. i in., 2005: *The magnitude of arsenic contamination in groundwater and ist health effects to the inhabitants of the Jalangi-one of the 85 arsenic affected blocks in West Bengal, India*. Science of the Total Environment 338, pp. 189–200.

Rajchel B., 2008: *Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska*. Praca doktorska, AGH, Kraków, 158 s.

Rajchel L., RajchelJ., Wołowski K., 2002: *Microorganisms in selected sulphuric springs of the Polish Carpathians.* Geological Quarterly; vol. 46 no. 2 s. 189–198.

Rajpolt B., Tomaszewska B., 2011: *Zanieczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego fluorem na przykładzie Huty Aluminium w Skawinie*. Studia, Rozprawy, Monografie IGSMiE PAN, Nr 172.

Ram N.M., Christman R.F., Cantor K.P., 1990: *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*. Lewis Publ. Chelsea 558 p.

Ramsey M.H., Thompson M., Hale M., 1992: *Objective evaluation of the precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance*. Journal of Geochemical Exploration 44, s. 23–36.

Ramsey M. H., 1998: *Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 13, s. 97–104.

Rapantowa N., Liebinska M., Babka O., Grmela A., Pospisil P., 2012: *Impact of uraniom mines closure and abandonment on groundwater quality*. Environ. Sci. Pollut. Res. DOI10.1007/s11356-012-1340-z.

Ratajczak T., Witczak S., 1983: *Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia 29, 229 s.

RDW, 2000: *Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej*. Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich L 327, Tom 43, 22 grudnia 2000.

Reed M.H., Spycher N.F., 2001: *SOLVEQ – A computer program for computing aqueous-mineral-gas equilibria. Revised edition*. Department of Geological Sciences, University of Oregon, Eugene.

Reimann C., Birke M. (red.), 2010: *Geochemistry of European Bottled Water*. Borntraeger Science Publisher. 268 p.

Reimann C., de Caritat P., 1998: *Chemical elements in the environments – factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Springer Verlag, Berlin, 398 pp.

Reimann C., Filzmoser P., 2000: *Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data*. Environmental Geology 39(9), s. 1001–1014.

Rejman W., 2000: *Zagrożenie wrocławskiego ujęcia infiltracyjnego przez WWA*. PZiTS Częstochowa, Vol. 13, s. 30–35

Remmler F., 1990: *Einflusse von Messtellenausbau und Pumpen materialen auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe*. Mitt.Deutch. Verb.fur Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) Heft 20, 153 s.

Rittman B.E., McCarthy P.L., Roberts P.V., 1980: *Trace-organic biodegradation in aquifer recharge*. Ground Water vol. 18 p. 236–243.

RMR, 2006: *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi zmieniające rozporządzenie w sprawie zakresu badań, informacji i danych dotyczących środka ochrony roślin i substancji aktywnej oraz zasad sporządzania ich oceny*. (Dz.U. 2006,133.0937).

RMR, 2010: *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie wykazu substancji aktywnych, których stosowanie w środkach ochrony roślin jest zabronione*. (Dz.U. 2010,235.1547).

RMŚ, 2002: *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2002 r. w sprawie zakresu, czasu, sposobu oraz warunków prowadzenia monitoringu składowisk odpadów*. (Dz.U. 2002 nr 220 poz. 1858) zmieniające je Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 8 grudnia 2010 r.– Dz.U. 2010 nr 238 poz. 1588)

RMŚ, 2008: *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu chemicznego wód podziemnych*. Warszawa.

RMŚ, 2009: *Rozporządzenie Ministra Środowiska zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz.U. 2009.27.169).

RMŚ, 2011a: *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych*. Dz.U. 2011.258.1550.

RMŚ, 2011b: *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych*. Dz.U. 2011.257.1545.

RMŚ, 2011c: *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej*. Dz.U. 2011 nr 254 poz. 1528.

RMŚ, 2011d: *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 grudnia 2011 r. w sprawie podziemnych składowisk odpadów*. Dz.U. 2011 nr 298 poz. 1771)

RMŚ, 2011e: *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia monitoringu obiektu unieszkodliwiania odpadów wydobywczych* (Dz.U. 2011 nr 92 poz. 535).

RMZ, 2006: *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 13.04.2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości*. (Dz.U.2006.80.565).

RMZ, 2007: *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*. (Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417).

RMZ, 2010: *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*. (Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466).

RMZ, 2011: *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych*. (Dz.U. 2011 nr 85 poz. 466).

RRM, 2005: *Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 stycznia 2005 r. w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego*. Dz.U. 2005 nr 20 poz. 168.

Roberts P.V., Valocchi A.J., 1981: *Principles of organic contaminant behaviour during artificial recharge*. [W:] Studies in Environmental Science, v. l7. Elsevier, Amsterdam, s. 161–172.

Roberts P.V., Goltz M.N., Mackay D.M., 1986: *A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 3: Retardation estimates and mass balances for organic solutes*. Water Resources Res. vol. 22 p. 2047–2058.

Robertson W.D. i in., 1989: *Impact of a domestic septic system on an unconfined sand aguifer*. [W] Kobus and Kinzelbach [Eds]. Contaminant Transport in Groundwater. Rotterdam Balkema.

Robertson D.E., Schilk A.J., Abel K.H., Lepel E.A., Thomas C.W., Pratt S.L., Cooper E.L., Hartwig P., Killey R.W.D., 1995: *Chemical speciation of radionuclides migrating in groundwaters*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 194, 237–252.

Rodzoch A., 2005: *Stan i praktyka ustanawiania stref ochronnych ujęć wód podziemnych w Polsce*. [W:] Krawiec A., Sadurski A. (red.) Współczesne problemy hydrogeologii, T. XII, s. 603–608.

Roman J., 1978: *Pierwiastki śladowe jako wskaźniki zanieczyszczenia wód podziemnych*. [W] „Rozpoznanie wód podziemnych dla potrzeb gospodarki narodowej". Mat. Konf. SITG Warszawa.

Ronen D., Magaritz M., Levy L., 1986: *A multi-layer sampler for the study of detailed hydrochemical profiles in groundwater*. Water Research 20, s. 311–315.

Ronen D., Magaritz M., Graitzman M., Gardner H., 1989: *Microscale chemical heterogeneity in groundwater*. Journal of Hydrology 92, s. 173–178.

Roszak W., 1990: *Sorpcja, a proces migracji metali ciężkich w wodach podziemnych*. Zesz. Nauk. AGH. Ser. Sozologia i Sozotechnika z. 31.

Roszak W., 1991: *Kształtowanie się składu chemicznego płytkich wód podziemnych w pradolinie Odry w rejonie Wrocławia*. Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego. Wrocław. 174 s.

Roux C., 2004: *Analytical method detection limits: how low can you go?* Environmental Review. 2004, T. 9, 5, s. 2–4. http://www.rouxinc.com/sites/default/files/attachments/ER_v9_i5.pdf.

Roy S., Fouillac A.M., 2004: *Uncertainties related to sampling and their impact on the chemical analysis of groundwater*. Trends in Analytical Chemistry 23, s. 185–193.

Różański L., 1992: *Przemiany Pestycydów w Organizmach Żywych i Środowisku*. PWRiL, Warszawa, 274 ss.

Różkowski A., Wilk Z. (red.), 1989: *Warunki hydrogeologiczne Lubelskiego Zagłębia Węglowego*. Prace IG t. CXXV. Warszawa.

Rubio F.M. i in., 1991: *Evaluation of a rapid atrazine immunoassay*. An. Int. Meeting and Exposition, Phoenix, 13 August 91.

Rump H.H., Krist H., 1988: *Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste Water and Soil*. VCH Ed. Weinheim 190 p.

RUE, 2009: *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (We) Nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin*. (Dz. Urz. UE L309/1. z 24.11.2009).

RWE, 2004: *Rozporządzenie (WE) Nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów*. (Dz.U. L 104 z 8.4.2004, str. 1). Tekst jednolity wg stanu na 19.04.2012.

Sadurski A., 1989: *Górnokredowy system wód podziemnych Pomorza Wschodniego*. Zesz. Nauk. AGH, Geologia 46, 140 s.

Salminen R. (red.), 2005: *FOREGS Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, methodology and maps*. Geological Survey of Finland, Espoo, 525 pp., 36 figures, 362 maps.

Samarina W.S., 1977: *Gidrogeochimija*. Izdat. Leningradskovo Universiteta.

Sapek A., 1991: *Wykorzystanie modelu CREAMS do prognozowania wymywania azotanów z gleb użytków zielonych*. W: Geologiczne aspekty ochrony środowiska. Kraków: Wydaw. AGH s. 144–148.

Sapek A., Sapek B., 2011: *Fosfor w opadzie atmosferycznym*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych nr 50, s. 122–133.

Sara M.N., Gibbons R., 1991: *Organization and Analysis of Water Quality Data*. [W:] Nielsen D.M. (red.) Practical Handbook of Ground Water Quality. Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, s. 541–588.

Scheringer M., 2008: *Nanoecotoxicology: Environmental risks of nanomaterials*. Nature Nanotechnology 3, 322 – 323.

Schulmeister M.K., Healey J.M., Butler Jr. J.J., McCall G.W., 2004: *Direct-push geochemical profiling for assessment of inorganic chemical heterogeneity in aquifers*. Journal of Contaminant Hydrology 69, s. 215–232.

Schwarzenbach R.P., Giger W., 1985: *Behaviour and fate of halogenated hydrocarbons in groundwater*. [W:] Ward C.H. i in. Ground Water Quality. Wiley, New York, s. 446–471.

Scism C.D., 2005: *Sorption/desorption behavior of uranium in transport studies using Yucca mountain alluvium*. The University of New Mexico Albuquerque, New Mexico. available electronically on the Web (http://www.doe.gov/bridge).

SDWA, 2012: *US Safe Drinking Water Act 1974–2004 – Electronic Code of Federal Regulations* http://www.ecfr.gov/cgi-bin/ECFR?page$=$browse. Current as of October 25, 2012.

Seby F., Potin-Gautier M., Giffaut E., Borge G., Donard O.F.X., 2001: *A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C*. Chem. Geol. 171, s. 173–194.

Selinus O., Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U., Smedley P., (red.), 2005: *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*. Elsevier Inc., Amsterdam. 812 p.

Seńczuk W., 2005: *Toksykologia współczesna*. Wyd. Lekarskie PZWL. Warszawa. 996s.

Serafin-Radlicz J., 1963: *Problemy metalonośności wód wgłębnych z rejonu Bolesławia*. Kwart. geol. T. 7, z. 1.

Sevee J.E., White C.A., Maher D.J., 2000: *An analysis of low-flow ground water sampling methodology*. Ground Water Monitoring & Remediation, s. 87–93.

Shand P., Edmunds W.M., Ellis J., 1998: *The hydrogeochemistry of thallium in natural waters*. [W:] Arehart G.B., Hulston J.R. (red.) Water-Rock Interaction 9, Balkema, Rotterdam, s. 75–78.

Shand P., Edmunds W.M., 2008: *The Baseline Inorganic Chemistry of European Groundwaters*. [W:] Edmunds W.M., Shand P. (red.) Natural Groundwater Quality. Blackwell Publishing Ltd, s. 22–58.

Shotyk W., Krachler M., 2009: *Determination of trace element concentrations in natural freshwaters: How low is low, and how low do we need to go?* Journal of Environmental Monitoring. 11, s. 1747–1753.

Siepak J., 2003: *Kierunki i tendencje rozwoju współczesnej analityki próbek środowiskowych*. W: Ogólnopolska konferencja naukowa na temat „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska". Ustronie Morskie, 2003.

Siepak M., 2005: *Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem.* Geologos 7(2005). UAM, Instytut Geologii. ISBN 83-89290-97-9.

Sitek S., Kowalczyk A., 2011: *Występowanie trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodach podziemnych w rejonie Tarnowskich Gór*. WPH, vol. XV, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 445: 633–642.

Skalski A.W., 1993: *Organizmy zwierzęce wód podziemnych i ich wykorzystanie w bioindykacji i monitoringu*. [W:] Biologia i monitoring wód. Mat. na X Symp. nauk. techn. „Problemy wykorzystania wód podziemnych w gospodarce komunalnej" PZITS Częstochowa, s. 7–17.

Smith R.L., Duff J.H., 1988: *Denitrification in a sand and gravel aquifer*. Appl. Environ. Microb. V. 54, p. 1071–1078.

Smoczyński S., Amarowicz R., 1988: *Chemiczne skażenia żywności*. Warszawa WNT 268 s.

Snap Samplers, 2011: *Standard Operating Procedure for the Snap Sampler*. (http://www.snapsampler.com).

Soniassy R.D., 1992: *Analiza środowiska. Techniki instrumentalne*. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 92 s.

Spitz K., Moreno J., 1996: *A Practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modeling*. John Wiley & Sons Inc. New York. 461 p.

Sprawozdanie WE, 2007: *Sprawozdanie Komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady na mocy art. 16 rozporządzenia (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów, dotyczące użycia fosforanów*. Bruksela, dnia 4.5.2007 KOM(2007) 234 wersja ostateczna.

Sprawozdanie WE, 2009: *Sprawozdanie Komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady na mocy art. 16 rozporządzenia (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów, dotyczące biodegradacji beztlenowej*. Bruksela, dnia 26.5.2009 KOM(2009) 230 wersja ostateczna.

Srnkova J., Zbiral J., 2009: *Comparison of different approaches to the statistical evaluation of proficiency tests*. Accreditation and Quality Assurance. 14, s. 467–471.

Standard Methods, 1989: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Publ. APHA, AWWA and WPCF, 17th ed.

Standard Methods, 2012: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition*. Editors: Closceri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Staśko S., Tarka R., 1995: *Some Examples of Groundwater Acidification in the Polish Sudetes*. Internationales Symp.: Groundwater Acidification by atmospheric Deposition Causes – Effects – Rehabilitation Strategies. 26–28 Oct.1994, Bayreuth. [W:] Informationsberichte des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft. Heft 3/95 s. 329–332.

Stilmark V.V., 1938: *Kratkij oczerk gidrochimiczeskich polej mineralnych wod Evropejskoj czaski RSFSR*. Sbornik trudov Gorkowskogo Fiziko-terapevticzeskogo Instituta. Vypusk II. Gorkij.

Stockmarr J., 2001: *Grudvandsovervagning 2001*. (Rezultaty monitoringu wód podziemnych za 2001 rok). GEUS (Duńsko–Grenlandzki Instytut Geologiczny). Kopenhaga.

Stoeckel J.A., Morris J., Ames E., Glover D.C., Vanni M.J., Renwick W., Gonzalez M.J., 2012: *Exposure times to the spring atrazine flush along a stream-reservoir system*. JAWRA Journal of the American Water Resources Association, 48: 616–634.

Stumm W., Morgan J.J., 1996: *Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd ed*. Wiley and Sons, New York, 1024 s.

Stuyfzand P.J., 1999: *Patterns in groundwater chemistry resulting from groundwater flow*. Hydrogeology Journal 7, s. 15–27.

Suarez M.P., Rifai, H.S., 1999: *Biodegradation rates for fuel hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater*. Biorem. J.3: pp 337–362.

Sun G., 2004: *Arsenic contamination and arsenicosis in China*. Toxicology and Applied Pharmacology, 198, pp. 272–282.

Suszek M., 2007: *Oznaczanie wybranych węglowodorów aromatycznych (WWA) przy zastosowaniu chromatografii gazowej z detekcją mas (GC/MS) i wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych z detekcją fluorescencyjną (RP-HPLC-FLD)*. Rozprawa doktorska, Akademia Podlaska. http://dach.ich.uph.edu.pl/archiwum/stara/pdf/PM{%}20MONIKA{%}20SUSZEK.pdf

SWAT, 2012: *Soil and Water Assessment Tool*, http://swat.tamu.edu/.

Szczepaniak W., 1997: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. wyd. 2. PWN, Warszawa.

Szczepaniak W., 2010: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. wyd. 5. PWN, Warszawa.

Szczepańska J., Kmiecik E., 1998a: *Ocena precyzji oznaczeń cynku metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej AAS w wodzie podziemnej ze zdroju Królewskiego w Krakowie*. [W:] Wiatr I. [Ed.], II Forum Inżynierii Ekologicznej. Lublin–Nałęczów, 1998.

Szczepańska J., Kmiecik E., 1998b: *Ocena precyzji oznaczeń cynku w próbkach wody w warunkach powtarzalności i odtwarzalności*. Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach Nr 1718. Katowice.

Szczepańska J., Kmiecik E., 1998c: *Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych*. Kraków, Wyd. AGH.

Szczepańska J., Kmiecik E., 2005: *Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 278 s.

Szczepańska J., Twardowska I., 2004: *Mining waste.* W: Solid waste: assessment, monitoring and remediation. (red.) Twardowska I. [i in.].Amsterdam [etc.]: Elsevier, 2004. Waste Management Series; vol. 4, p. 319–385.

Szpadt R. [Red.], 1994: *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Wyd. PIOŚ Warszawa. 120 s.

Szpakiewicz M., 1980: *Problemy badań pierwiastków śladowych w wodach mineralnych Karpat fliszowych*. Mat. Symp.: Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej. Jachranka.

Szwarcew S., 1998: *Gidrogeochimija zony gipergeneza*. Izd. Nedra. Moskwa. 366 p.

Szymanko J., Witczak S., 1991: *Matematyczne modelowanie migracji zanieczyszczeń w wodach podziemnych*. [W:] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Publikacje CPBP 04.10, z.56, Wyd. SGGW AR, Warszawa, s. 201–215.

Święcicka D., Garboś S., 2008: *Ocena narażenia zdrowia ludzkiego związanego ze spożywaniem wody o podwyższonym poziomie stężenia srebra wymywanego z systemów filtrów dzbankowych*. Roczn. PZH 2010, tom 61, Nr 2. s. 145–150.

Taylor R., i in., 1992: *Rolnicze zanieczyszczenia obszarowe w wodach powierzchniowych*. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Nr 13. Warszawa. 27 s.

Thompson M., 1999: *Sampling: the uncertainty that dares not speak its name*. Journal of Environmental Monitoring. 1, s. 19N–21N.

Thompson M., Howarth R. J., 1976: *Duplicate analysis in practice – Part 1. Theoretical approach and estimation of analytical reproducibility. Part 2. Examination of proposed methods and examples of its use*. Analyst. 101.

Thompson M., Coles B. J., Douglas J. K., 2002a: *Quality control of sampling: Proof of concept*. Analyst. 2002, 127, s. 174–177.

Thomson M., Ellison S. L. R., Wood R., 2002b: *IUPAC Technical Report. Harmonised Guidelines for single- laboratory validation of methods of analysis*. IUPAC.

Thurman E.M., 1985: *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht, Martinus Nijhoff. 497 p.

Toczyłowska B., 1994: *Wpływ procesów korozyjnych w instalacjach wodnych na jakość wody do picia*. [W:] Sozański M.M. [Ed.] Mat. Konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi", Poznań, s. 45–54. PZITS Poznań.

Tomaszewska B., 2009: *Transformations of soil and aquatic environment under the impact of anthropogenic factors – examples from the selected area in Skawina*. Przeobrażenia środowiska wodnogruntowego Skawiny pod wpływem czynników antropogenicznych. Studia, Rozprawy, Monografie IGSMiE PAN, SIR Nr 158, ISBN 978-83-60195-97-0.

Tomaszewska B., 2010: *Bor w wodach podziemnych i odciekach składowiskowych*. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1–2/2010.

Toran L., Grandstaff D., 2002: *PHREEQC and PHREEQCI: Geochemical Modeling with an Interactive Interface*. Ground Water 40, s. 462–464.

Toth J., 2009: *Gravitational systems of groundwater flow*. Cambridge University Press, ISBN 978-0-521-88638-3, 297 s.

Trouwborst T., 1981: *Groundwater pollution by volatile halogenated hydrocarbons, sources of pollution and methods to estimate their relevance*. [W:] Stud. in Environmental Sciences, v. l7. Elsevier, Amsterdam, s. 193–198.

Turzański K.P., 1991: *Zanieczyszczenie wód opadowych południowej Polski. Kwaśne deszcze i ich monitoring*. Zeszt. Nauk. AGH Sozologia i Sozotechnika nr 34, 106 s. Kraków.

Twardowska I., Szczepańska J., Witczak S., 1988: *Wpływ odpadów górnictwa węgla kamiennego na środowisko wodne. Ocena zagrożenia, prognozowanie, zapobieganie*. PAN, Inst. Podstaw Inż. Środ. Prace i Studia 35. Wyd. Ossolineum Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Łódź, 251 s.

Twardowska I. i in., 1989: *Charakterystyka wybranych odpadów stałych jako ognisk zanieczyszczeń oraz zbadanie mechanizmu i dynamiki ługowania substancji toksycznych zdolnych przeniknąć do środowiska wodnego*. Spraw. z zad. 09.02.03 w CPBP 04.10.09. Archiwum Instytut Podst. Inż. Środ. PAN, Zabrze.

Twardowska I., 1991: *Składowisko odpadów odlewniczych Schodnia Stara Huty Mała Panew w Ozimku (Monoklina Krakowsko-Śląska GZWP 334*. [W] Ochrona wód podziemnych w Polsce. Stan i kierunki badań. Warszawa SGGW-AR. Prace CPBP 04.10, z. 56, s. 177–179. Wyd. SGGW-AR Warszawa.

USEPA, 1991: *Methods for the determination of organic compounds in drinking water*. US Env. Protection Agency. Office of Res. and Devel. EPA/600/4-88/039. Revised July 1991. Washington.

USEPA, 1999: *Anaerobic biodegradation rates of organic chemicals in groundwater, a summary of field and laboratory studies*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste Washington, DC 20460, 182p.

USEPA, 2007: *Triazine Herbicides as Atrazine in Water by Quantitative Immunoassay*. http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/4670.pdf, accessed August 2011.

van der Grift B., Gerritse J., 2006: *Occurrence and behaviour of organic substances in European groundwater*. [In]: Griffioen J. et al. - BRIDGE EU Project - Deliverable 7: State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. Final reference report.Chapter 6,

van Helvoort PJ., Edmunds M., Griffioen J., 2006: *Behaviour and occurrence of inorganic substances in European groundwater*. [in] Griffionen J. i in., State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. BRIDGE, Deliverable 7 Chpt 5. Pp 5-1–5-72. available electronically on the Web (2013) www.wfd-bridge.net.

van Lelyveld H., Zoeteman B. C. J. (red.), 1981: *Water Supply and Health*. Proc. of Intern. Symp., Noordwijkerhout 27–29 August 1980, Studies in Environm. Science. v. 12, 397p. Elsevier Amsterdam-Oxford-New York.

Varljen M.D., Barcelona M.J., Obereiner J., Kaminski D., 2006: *Numerical simulations to assess the monitoring zone achieved during low-flow purging and sampling*. Ground Water Monitoring & Remediation 26, s. 44–52.

Verreydt G., Bronders J., Van Keer I., Diels L., Vanderauwera P., 2010: *Passive Samplers for Monitoring VOCs in Groundwater and the Prospects Related to Mass Flux Measurements*. Ground Water Monitoring & Remediation 30, s. 114–126.

Vink B.W., 1993: *The behaviour of thallium in the (sub)surface in terms of Eh and pH*. Chem. Geol. 19, s. 119–123.

Vitale R.J., Braids O., Schuller R., 1991: *Ground-Water Sample Analysis*. [W:] Nielsen D.M. (red.) Practical handbook of groundwater monitoring. Lewis Publ., Chelsea, s. 501–539.

Voigt H.-J., Hannappel S., Kunkel R., Wendland F., 2005: *Assessment of natural groundwater concentrations of hydrogeological structures in Germany*. Geologija 50, s. 35–47.

Vogel T.M., McCarthy P.L., 1983: *Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride and carbon dioxide under methanogenic conditions*. Appl. Environ. Microbiol. vol. 49 p. 1080–1083.

Vrba J., Romijn E., 1986: *Impact of Agricultural Activities on Ground Water*. Intern. Assoc. of Hydrogeologist, Intern. Contrib. to Hydrogeology, vol. 5, 332 p. Verl. Heinz Heisse Hannover.

Vroblesky D.A., Campbell T.R., 2001: *Equilibration times, stability, and compound selectivity and stability of diffusion samplers for collection of groundwater VOC concentrations*. Advances in Environmental Research 5, s. 1–12.

Walas S., 2007: *Atomowa spektrometria fluorescencyjna (ASF)*. W: Bulska E., Pyrzyńska K. [red.] „Spektrometria atomowa – Możliwości analityczne". Wydawnictwo Malamut, 978-83-925269-1-9.

Waliaszko M.G., 1954: *Ob nekotorich obszczich zakonomienostjach formirowanija chimiczeskogo sostawa prirodnych wod*. Gidrochimiczeskije mat., t. XXX, Moskwa.

Wall Z.E., Holden J., 2010: *Spatial and temporal variability in the relationship between water colour and dissolved organic carbon in blanket peat pore waters*. Science of the Total Environment 408 6235–6242.

Walraevens K. i in., 2003: *Baseline Trends*. [W:] Edmunds W.M., Shand P. (red.) Natural Baseline Quality in European Aquifers: A Basis for Aquifer Management. Final Contract Report FP5 BASELINE EVK1-CT1999-0006.

Walter T., Beer A., Brose D., Budziak D., Clos P., Dreher T., Fritsche H.-G., Hübschmann M., Marczinek S., Peters A., Poeser H., Schuster H.-J., Wagner B., Wagner F., Wirsing G., Wolter R., 2013: *Determining natural background values with probability plots*. [W:] Maloszewski P., Witczak S., Malina G. (red.) Groundwater Quality Sustainability. IAH – Selected Papers on Hydrogeology 17, CRC Press, s. 331–341.

Walton C.W., 1989a: *Analytical groundwater modelling. Flow and contaminant migration*. Lewis Publ. Inc., Chelsea, 172 s.

Walton C.W., 1989b: *Numerical groundwater modelling. Flow and contaminant migration*. Lewis Publ.Inc., Chelsea, 272 s.

Wang H., Campiglia A.D., 2010: *Direct determination of benzo[a]pyrene in water samples by a gold nanoparticle-based solid phase extraction method and laser-excited time-resolved Shpol'skii spektrometry*. Talanta 83 (2010) 233–240.

Watanabe C., i in. 2004: *Water intake in an Asian population living in arsenic-contaminated area*. Toxicology and Applied Pharmacology, 198, pp. 272–282.

Wątor K., Kmiecik E., Postawa A., 2010: *Wybrane problemy kontroli jakości w monitoringu wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi*. [W:] Problemy wykorzystania wód podziemnych w gospodarce komunalnej. Częstochowa.

Weaver J.W., Charbenau R.J., Tauxe J.D., Lien B.K., Provost J.B., 1994: *The hydrocarbon spill screaning model (HSSM). Vol. 1: Users Guide*. Roberts Kerr Env. Res. Lab.; U.S. Env. Prot. Agency Ada, Oklahoma 74820.

Wershaw R.L., Fishman M.J., Grabbe R.R., Lowe L.E., 1987: *Methods for the determination of organic substances in water and fluvial sediments*. U.S. Geological Survey, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 5, Ch. A3, Washington DC, 80 s.

Werner P., 1989: *Experiences in the use of microorganisms in soil and aquifer decontamination*. [W:] Kobus, Kinzelbach (red.) Contaminant Transport in Groundwater. Balkema, Rotterdam, s. 59–63.

Weth D., Pielke M., 1989: *Studies for calculating the transport of volatile chlorinated hydrocarbons by suction of subsoil air to clean contaminated soils*. [W] Contaminant transport in groundwater. Symp. Proc. Stuttgart. p. 429–435. Kobus H. E., Kinzelbach W. [Eds] Rotterdam Balkema.

WFD CIS Guidance Document No. 7, 2003: *Monitoring under the Water Framework Directive*. Produced by Working Group 2.7 – Monitoring. European Communities.

WFD CIS Guidance Document 16, 2007: *Guidance on Groundwater in Drinking Water Protected Areas*. European Commision.

WFD CIS Guidance Document 27, 2011: *Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards*. European Commision.

WHO, 2003a: *Benzene in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/24).

WHO, 2003b: *Ethylbenzene in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/26).

WHO, 2003c: *Toluene in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/116).

WHO, 2003d: *Xylenes in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/25).

WHO, 2003e: *Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/59)

WHO, 2004: *Hydrogen cyanide and cyanides: Human health aspects.* Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (Concise International Chemical Assessment.

WHO, 2009: *Cyanide in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. World Health Organization (WHO/HSE/ WSH/09.01/3). Genewa. 18 p.

WHO, 2011: *Guidelines for drinking-water quality – 4th ed. 1. Potable water – standards. 2. Water – standards. 3. Water quality – standards. 4. Guidelines*. World Health Organization. Genewa. 541p. ISBN 978 92 4 154815 1.

WHO, 2011b: *Uranium in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality*. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE).

Wietecha R., Kościelniak P., Lech T., Rymanowski M., 2002: *Atomowa spektrometria fluorescencyjna w badaniach toksykologicznych*. Poster, Wydział Chemii UJ. http://www.chemia.uj.edu.pl/~wozniaki/posters/poznan.pdf.

Wijata A., Witkowski S., 1995: *Błędy metodyczne w przygotowaniu próbek środowiskowych metodą ekstrakcji ciecz-ciało stałe (SPE)*. [W:] Mat. Symp. Jachranka 8–12 maja 1995: „Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania". s. 86–102. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Wyd. PIOŚ Warszawa.

Wikipedia, 2012: *Benzen*. http://en.wikipedia.org/wiki/BTX_(chemistry) (styczeń 2013).

Wilk J., Piróg W., Żero K., Skalny W., 1988: *Przykłady działań zapobiegawczych zanieczyszczeniom wód czwartorzędowych w rejonie zakładu petrochemicznego*. WPH, T.IV

Winter T.C., Harvey J.W., Franke O.L., Alley W.M., 1998: *Ground Water and Surface Water: A Single Resource*. USGS Circular, 1139.

Witczak S., 1984: *Ocena laboratoryjnych metod określania parametrów migracji zanieczyszczeń*. [W:] Mat. Symp. Metody badania wód podziemnych, ich użytkowania i ochrony. Tuczno, 8–10 maja 1984, IG CAG, Warszawa, s. 156–171.

Witczak S. (red.), 2011: *Mapa wrażliwości wód podziemnych na zanieczyszczenie. Plansza 1, Podatność wód podziemnych pierwszego poziomu wodonośnego na zanieczyszczenia z powierzchni terenu. 1:500 000*. Ministerstwo Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie.

Witczak S., Adamczyk A., 1994: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Tom I*. Biblioteka Monitoringu Środowiska Wyd. PIOŚ, Warszawa, 111 s.

Witczak S., Adamczyk A., 1995: *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Tom II*. Biblioteka Monitoringu Środowiska Wyd. PIOŚ, Warszawa, 579 s.

Witczak S. i in., 1990: *Ocena podstawowych parametrów migracji niezbędnych przy wyznaczaniu obszarów i stref ochronnych. Etap V*. Prace CPBP 04.10.09, Zad.09.02.04.01. Arch. ZHGIiG AGH Kraków.

Witczak S. i in., 1993: *Regionalny monitoring jakości wód podziemnych zlewni górnej Wisły. Spraw. kwartalne za III kw. 1993*. Praca niepubl. Zakład Hydrogeologii, Geologii Inżynierskiej i Górniczej AGH, Kraków.

Witczak S. i in., 1994: *Monitoring jakości wód podziemnych w dorzeczu górnej Wisły – obszar wschodni (badania w zakresie kontroli QA/QC)*. Kraków, AGH.

Witczak S., Kania J., Rozanski K., 2006: *Sampling and monitoring practices*. [W]: Griffioen J. i in. BRIDGE EU Project – Deliverable 7: State-of-the-art knowledge on behaviour and effects of natural and anthropogenic groundwater pollutants relevant for the determination of groundwater threshold values. Final reference report. Ch. 10.

Witczak S., Pietras J., 1978: *Prognozowanie ruchu zanieczyszczeń w zmiennym polu hydrodynamicznym na przykładzie dużego zbiornika odpadów poflotacyjnych. Cz. l: Wyniki dziesięcioletnich badań migracji wód zanieczyszczonych*. Zesz. Nauk. AGH, XXXVIII Sesja Nauk., Kraków, s. 221–237.

Witczak S., Postawa A., 1993: *The kinetics of sulphides oxidation in the coal mine spoils of the Upper Silesian Coal Basin, pilot scale test.* [W:] Skarżyńska K.M. [Edit.] Proc. 4-th Intern. Symp. on the Reclamation, Treatment and Utilization of Coal Mining Wastes, Kraków, 6–10 September 1993. p. 37–43, Univ. of Agriculture Kraków.

Witczak S., Duda R., Karlikowska J., Żurek A., 2005: *Możliwość wykorzystania mapy podatności do weryfikacji stref wrażliwych na zanieczyszczenia azotanami*. W: Współczesne problemy hydrogeologii, 6–9 września 2005, Toruń.

Witczak S., Szklarczyk T., Kmiecik E., Szczepańska J., Zuber A., Różański K., Duliński M., 2007: *Hydrodynamic modelling, environmental tracers and hydrochemistry of a confined sandy aquifer (Kędzierzyn-Głubczyce Subtrough, SW Poland)*. Geol. Quart. 51(1), s. 1–16.

Witczak S., Zuber A., Kmiecik E., Kania J., Szczepanska J., Rozanski K., 2008: *Tracer Based Study of the Badenian Bogucice Sands Aquifer, Poland*. [W:] Edmunds W.M., Shand P. (red.) Natural Groundwater Quality. Blackwell Publishing. Malden, MA, USA, s. 335–352.

Witczak S., Szczepański A., Mikołajków J., Skrzypczyk L., 2010: *Protection of groundwater quality and quantity of strategic groundwater resources of the Major Groundwater Basins*. Przegląd Geologiczny, vol. 58 no. 9/1 s. 754–761.

Witczak S., Żurek A., 1993: *Wskazówki dotyczące wykorzystania informacji zawartych na mapach glebowo-rolniczych do oceny ochronnej roli profilu glebowego w stosunku do wód podziemnych*. [W:] Metodyczne podstawy ochrony wód podziemnych. Prace grantu 06159101 (nie publ.). Zakład Hydrogeologii, Geologii Inżynierskiej i Górniczej AGH, Kraków.

Witczak S., Żurek A., 2008: *Problemy związane z uwzględnieniem przepływu nienaruszalnego przy ocenie dyspozycyjnych zasobów wodnych*. W: Problemy wykorzystania wód podziemnych w gospodarce komunalnej : materiały na XVII sympozjum naukowo-techniczne pt. Zrównoważone gospodarowanie zasobami wód podziemnych na terenach przekształconych antropogenicznie: Częstochowa 17–18 kwietnia 2008 r. S. 38–48. ISBN 83-904408-6-5

Wolery T.J., 1992: *EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide (Version 7.0)*. Lawrence Livermore Natl. Laboratory Report UCRL-MA-110662 Pt. I.

Wróbel S., 1993: *Aluminium in some surface waters in Poland*. Rocznik PZH, t. XLIV, Nr 1, s. 65–72.

WTW, 2012: *Pomiar potencjału redox*. http://wtw.pl/oferta

Xiao T., Yang F., Li S., Zheng B., Ning Z., 2012: *Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective*. Science of the Total Environment 421–422, s. 51–58.

Yoshida T., Yamauchi H., Sun G.F., 2004: *Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationship in review*. Toxicology and Applied Pharmacology, 198, pp. 243–252.

Zabiegała B., Kot-Wasik A., Urbanowicz M., Namieśnik J., 2010: *Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 396: 273–296.

Zogorski J.S., Carter J.M., Ivahnenko T., Lapham W.W., Moran M.J., Rowe B.L., Squillace P.J., Toccalino P.L., 2006: *The quality of our Nation's waters–Volatile organic compounds in the Nation's ground water and drinking-water supply wells*. U.S. Geological Survey Circular 1292, 101 p.

Zajcew I.K., Tolstichin N.I., 1972: *Zakonomernosti rozprostranenija i formirovanija mineralnych (promyszlennych i leczebnych) podzemnych vod na territorii SSSR*, Moskwa.

Zitko V., Carson W.V., Carson W.G., 1975: *Thallium: Occurrence in the Environment and Toxicity to Fish*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13, s. 23–30.

Zhou Y., 1996: *Sampling frequency for monitoring the actual state of groundwater systems*. Journal of Hydrology 180, s. 301–318.

Zhu C., Anderson G., 2002: *Environmental Applications of Geochemical Modelling*. Cambridge University Press. Cambridge, UK, 284 s.

Zoeteman B.C.J., Greef de E., Brinkman F.J.J., 1981: *Persistency of organic contaminants in groundwater, lessons from soil pollution incidents in the Netherlands*. [W:] Stud. in Environmental Sciences, v. l7. Elsevier, Amsterdam, s. 465–480.

Zuber A., Kozerski B., Sadurski A., Kwaterkiewicz A., Grabczak J., 1990: *Origin of brackish waters in the quaternary aquifer of the Vistula delta*. Proc. 11th Salt Water Intrusion Meeting. Gdańsk 1990, p. 249–262.

Zuber A., Różański K., Ciężkowski W. (red.), 2007: *Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych, Poradnik metodyczny*. Ministerstwo Środowiska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 402 s.

Żabiński W., 1960: *Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu*. Pr. Kom. Nauk Geol. PAN, Kraków T. 19.

Żabowski J., Szperliński Z., 1987: *Physico-chemical composition of liquid manure*. Polish Ecol. Stud. Vol. 12 no 1–2 p. 29–36.

Żelechowska A., Makowski Z., 1993: *Monitoring pestycydów w wodach powierzchniowych*. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Nr 50. Warszawa.

Żurek A., 1993: *Zastosowanie próbników z błon półprzepuszczalnych do strefowego opróbowania wód podziemnych w głębokich otworach hydrogeologicznych*. [W:] Współczesne problemy hydrogeologii, T. VI, s. 427–432.

Żurek A., 2002: *Azotany w wodach podziemnych*. Biuletyn PIG, Nr 400, 115–141.

Żurek A., Duda R., Witczak S., 2004: *Realizacja zaleceń dyrektywy „azotanowej" w Polsce na tle innych krajów Unii Europejskiej*. W: Problemy wykorzystania wód podziemnych w gospodarce komunalnej : materiały na XV sympozjum naukowo-techniczne pt. Gospodarowanie wodami podziemnymi w Unii Europejskiej, : Częstochowa 104–113.

Żurek A., Wątor K., 2010: *Możliwości wykorzystania danych o składzie izotopowym azotanów dla potrzeb wskazań ochronnych w obszarach spływu wód do ujęć*. Gaz, Woda, Technika Sanitarna, t. 84 nr 10, 5–9.

Żurek A., Różański K., Mochalski P., Kuc T., 2010: *Assessment of denitrification rates in fissured-karstic aquifer near Opole (southwest Poland): combined use of gaseous and isotope tracers*. Biuletyn PIG nr 441, 209–216.

Żurek A., Witczak S., Kania J., Duliński M., Różański K., Wachniew P., Mizera J., 2013: *Problemy z jednoznaczną oceną stanu ilościowego i chemicznego w szczelinowo-krasowym zbiorniku wód podziemnych o znacznej miąższości.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, t. 87, Nr 3.

PN-C-04540-01:1990: *Woda i ścieki – Badania* pH*, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie* pH *wód i ścieków o przewodności elektrolitycznej właściwej 10 mikrosimensów/cm i powyżej metodą elektrometryczną.* PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04540-02:1990: *Woda i ścieki – Badania pH, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania potencjometrycznego*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN ISO 9963-1:2001).

PN-C-04540-03:1990: *Woda i ścieki – Badania pH, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie kwasowości i zasadowości mineralnej i ogólnej metodą miareczkowania wobec wskaźników*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN ISO 9963-1:2001).

PN-C-04540-04:1991: *Woda i ścieki – Badania pH, kwasowości i zasadowości – Oznaczanie pH, kwasowości i zasadowości ogólnej w ściekach zawierających duże ilości żelaza i glinu*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04541:1978: *Woda i ścieki – Oznaczanie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz substancji rozpuszczonych, substancji rozpuszczonych mineralnych i substancji rozpuszczonych lotnych.* PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04549-1:1999: *Woda i ścieki – Badania zawartości chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Oznaczanie dichlorometanu, trichlorometanu, tetrachlorometanu, bromodichlorometanu, dibromochlorometanu, tribromometanu, trichloroetylenu, tetrachloroetylenu, 1,1,1-trichloroetanu oraz 1,1,2,2-tetrachloroetanu w wodzie metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem bezpośredniego dozowania próbki*. PKN, Warszawa.

PN-C-04549-2:1999: *Woda i ścieki – Badania zawartości chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Oznaczanie 1,1-dichloroetylenu, trichloroetylenu, tetrachloroetylenu i tetrachlorometanu metodą chromatografii gazowej po ekstrakcji n-pentanem*. PKN, Warszawa.

PN-C-04557:1972: *Woda i ścieki – Oznaczanie zapachu, smaku i posmaku*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN 1622:2002).

PN-C-04558:1974: *Oznaczanie barwy*. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-EN ISO 7887:2002).

PN-C-04559-01:1972: *Woda i ścieki – Badania zawartości zawiesin – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04559-02:1972: *Woda i ścieki – Badania zawartości zawiesin – Oznaczanie zawiesin ogólnych, mineralnych i lotnych metodą wagową*. PKN, Warszawa (norma wycofana zastąpiona przez PN-EN 872:2002).

PN-C-04559-03:1972: *Woda i ścieki – Badania zawartości zawiesin – Oznaczanie zawiesin łatwoopadających metodą objętościową*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04560-01:1991: *Oznaczanie kadmu metodą ditizonową*. PKN, Warszawa (wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04560-04:1991: *Oznaczanie kadmu metodą woltamperometryczną*. PKN, Warszawa (wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04563-01:1975: *Oznaczenie boru metodą kolorymetryczną z kwasem karminowym*. PKN, Warszawa (wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04566-02:1982: *Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą kolorymetryczną z tiofluoresceiną i kwasem o-hydroksyrtęciobenzoesowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04566-03:1982: *Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą tiomerkurymetryczną*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04566-05:1981: *Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie sumy siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych z użyciem elektrody jonoselektywnej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04566-10:1979: *Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarczanów metodą turbidymetryczną*. PKN, Warszawa.

PN-C-04566-13:1985: *Woda i ścieki – Badanie zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą merkurymetryczną ze wstępnym zagęszczaniem w postaci siarczku tributylocynowego*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04567-02:1971: *Oznaczanie krzemionki zdysocjowanej metodą kolorymetryczną z molibdenianem amonowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04567-08:1971: *Oznaczanie krzemionki ogólnej metodami kolorymetrycznymi*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04567-09:1989. *Woda i ścieki – Badania zawartości krzemionki – Oznaczanie krzemionki ogólnej zdysocjowanej i niezdysocjowanej w zakresie 0,01 do 5,0 mg/l metodą spektrofotometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-C-04572:1984: *Woda i ścieki – Oznaczanie zawartości rozpuszczonych związków organicznych w wodzie metodą spektrofotometrii w nadfiolecie*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-07:1987: *Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną po redukcji w kolumnie kadmowej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-08:1982: *Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-09:1982: *Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z p-fluorofenolem*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-10:1986: *Oznaczanie azotu azotanowego metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-12:1973: *Woda i ścieki – Badania zawartości związków azotu – Oznaczanie azotu ogólnego Kjeldahla*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04576-13:1973: *Woda i ścieki – Badania zawartości związków azotu – Oznaczanie azotu albuminowego*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04584:1977: *Woda i ścieki – Pomiar temperatury*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04588-01:1975: *Oznaczanie fluorków metodą kolorymetryczną z odczynnikiem SPADNS*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04588-03:1978: *Woda i ścieki – Badania zawartości związków fluoru – Oznaczanie fluorków metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej*. PKN, Warszawa.

PN-C-04599-00:1975: *Woda i ścieki – Badania zawartości jodków – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04599-01:1975: *Woda i ścieki – Badania zawartości jodków – Oznaczanie jodków metodą katalityczno-kolorymetryczną*. PKN Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04590-02:1992: *Woda i ścieki – Badania zawartości manganu – Oznaczanie manganu metodą nadmanganianową*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04590-03:1992: *Woda i ścieki – Badania zawartości manganu – Oznaczanie manganu metodą formaldoksynową*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04547-00:1974: *Woda i ścieki – Badania zawartości dwutlenku węgla – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia)

PN-C-04547-01:1974: *Woda i ścieki – Badania zawartości dwutlenku węgla – Oznaczanie wolnego dwutlenku węgla w wodzie*. PKN, Warszawa.

PN-C-04547-03:1974: *Woda i ścieki – Badania zawartości dwutlenku węgla – Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie*. PKN, Warszawa.

Woda i ścieki – Badania twardości – Postanowienia ogólne i zakres normy. PKN, Warszawa (norma wycofana, zastąpiona przez PN-ISO 6059:1999).

PN-C-04602-05:1989: *Woda i ścieki – Badania zawartości fenoli – Oznaczanie fenolu, krezoli i ksylenoli w wodzie metodą chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04605-02:1992: *Woda i ścieki – Badania zawartości glinu – Oznaczanie glinu metodą z eriochromocyjaniną R*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04611-03:1979: *Woda i ścieki – Badania zawartości miedzi – Oznaczanie miedzi metodą ekstrakcyjno-miareczkową z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04611-2:1994: *Woda i ścieki – Badania zawartości miedzi – Oznaczanie miedzi w zakresie 0,001-2,0* mg/L *metodą kolorymetryczną z dwuetylodwutiokarbaminianem sodowym*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04611-06:1992: *Woda i ścieki – Badania zawartości miedzi – Oznaczanie miedzi metodą woltamperometryczną*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04617-03:1978: *Oznaczanie chlorków w wodzie i ściekach metodą merkurymetrycznego miareczkowania*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04617-04:1980: *Oznaczanie chlorków bezpośrednią metodą potencjometryczną z użyciem elektrody jonoselektywnej*. PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04618-03:1975: *Woda i ścieki – Nazwy i określenia – Analiza fizyczna i chemiczna.* PKN, Warszawa (norma wycofana zastąpiona przez wycofaną również normę PN-ISO 6107-1:2001,Jakość wody – Terminologia – Lista 1).

PN-C-04633-02:1987: *Woda i ścieki – Badanie zawartości węgla – Oznaczanie ogólnego węgla nieorganicznego i organicznego metodą chromatografii gazowej.* PKN, Warszawa (norma wycofana bez zastąpienia).

PN-C-04635:1984: *Woda do nawadniania roślin na użytkach rolnych oraz do ich opryskiwania chemicznymi środkami ochrony roślin*. PKN, Warszawa.

PN-C-04638-01:1988: *Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Postanowienia ogólne i zakres normy*. PKN, Warszawa.

PN-C-04638-02:1989: *Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Sposób obliczania bilansu jonowego wody*. PKN, Warszawa.

PN-EN 872:2007: *Jakość wody – Oznaczanie zawiesin – Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączki z włókna szklanego*. + PN-EN 872:2007/Ap1:2007. PKN, Warszawa.

PN-EN 903:2002: *Jakość wody – Oznaczanie surfaktantów anionowych przez pomiar indeksu błękitu metylenowego MBAS*. PKN, Warszawa.

PN-EN 1233:2000: *Jakość wody – Oznaczanie chromu – Metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN 12338:2001: *Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metody ze wzbogaceniem przez amalgamację*. PKN, Warszawa.

PN-EN 1483:2007: *Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metoda z zastosowaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-EN 1484:1999: *Analiza wody – Wytyczne oznaczania ogólnego węgla organicznego (OWO) i rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 3696:1999: *Woda stosowana w laboratoriach analitycznych. Wymagania i metody badań*. PKN, Warszawa. Z poprawką PN-EN ISO 3696:1999/AP1 z grudnia 2004 r.

PN-ISO 5725-1:2002: *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów – Część 1: Ogólne zasady i definicje*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 5725-2:2002: *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów – Część 2: Podstawowa metoda określania powtarzalności i odtwarzalności standardowej metody pomiarowej*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 5725-3:2002: *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów – Część 3: Pośrednie miary precyzji standardowej metody pomiarowej*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 5725-4:2002: *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów – Część 4: Podstawowe metody wyznaczania poprawności standardowej metody pomiarowej*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 5725-5:2002: *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów – Część 5: Alternatywne metody wyznaczania precyzji standardowej metody pomiarowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17294-1:2007: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne*. PKN, Warszawa

PN-EN ISO 17294-2:2006: *Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO/IEC 17025:2005: *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*. PN-EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2007, PN-EN ISO/IEC 17025:2005/Ap1:2007. PKN, Warszawa.

PN-ISO 5664:2002: *Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Metoda destylacyjna z miareczkowaniem*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-1:2008: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 1: Wytyczne dotyczące opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania próbek.* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-3:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-4:2003: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 4: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z jezior naturalnych i sztucznych zbiorników zaporowych.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-5:2003: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 5: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wody do picia i wody używanej do produkcji żywności i napojów.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-6:2003: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 6: Wytyczne dotyczące pobierania próbek z rzek i strumieni.* PKN, Warszawa.

ISO 5667-7:1993: *Part 7: Guidance on sampling of water and steam in boiler plants.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-8:2003: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 8: Wytyczne dotyczące pobierania próbek opadu mokrego.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-9:2005: *Jakość wody – Pobieranie próbek –Część 9: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód morskich.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-10:1997: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 10: Wytyczne pobierania próbek ścieków.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-11:2004: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych.* PKN, Warszawa.

ISO 5667-12:1995: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Part 12: Guidancex on sampling of bottom sediments.* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-13:2011: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-14:2004: *Jakość wody – Pobieranie próbek – – Część 14: Wytyczne dotyczące zapewnienia jakości podczas pobierania próbek wód środowiskowych i postępowania z nimi. 23 września 2004.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-15:2009: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 15: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami osadów ściekowych i osadów dennych.* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-16:2004: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 16: Wytyczne dotyczące postępowania z próbkami do biotestów.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-17:2004: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 17: Wytyczne dotyczące pobierania próbek zawiesin.* PKN, Warszawa.

PN-ISO 5667-18:2004: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 18: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych w miejscach zanieczyszczonych.* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5667-19:2006: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 19: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów morskich.* PKN, Warszawa.

ISO 5667-20:2008: *Water quality – Sampling – Part 20: Guidance on the use of sampling data for decision making – Compliance with thresholds and classification systems.* PKN, Warszawa.

ISO 5667-21:2010: *Water quality – Sampling – Part 21: Guidance on sampling of drinking water distributed by tankers or means other than distribution pipes.* PKN, Warszawa.

ISO 5667-22:2010: *Water quality – Sampling – Part 22: Guidance on the design and installation of groundwater monitoring points*. www.iso.org.

ISO 5667-23: *Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 23: Wytyczne dotyczące pasywnego pobierania próbek wód powierzchniowych.* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 5961:2001: *Jakość wody – Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 6058:1999: *Jakość wody – Oznaczanie zawartości wapnia – Metoda miareczkowa z EDTA*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 6060:2006: *Jakość wody – Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 6059:1999: *Jakość wody – Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu – Metoda miareczkowa z EDTA*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 6332:2001: *Jakość wody – Oznaczanie żelaza – Metoda spektrometryczna z 1,10-fenantroliną*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 6439:1994: *Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 6468:2002: *akość wody – Oznaczanie wybranych chloroorganicznych insektycydów, polichlorowanych bifenyli i chlorobenzenów – Metoda chromatografii gazowej po ekstrakcji ciecz-ciecz*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 6878:2006: *Jakość wody – Oznaczanie fosforu – Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu* + PN-EN ISO 6878:2006/Ap1:2010 + PN-EN ISO 6878:2006/Ap2:2010. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7027:2003: *Jakość wody – Oznaczanie mętności*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 7150-1:2002: *Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Część 1: Manualna metoda spektrometryczna*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7827:2001: *Jakość wody – Oznaczanie "całkowitej" tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym – Metoda z oznaczaniem rozpuszczonego węgla organicznego (RWO)*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 7875-2:2002: *Jakość wody – Oznaczanie surfaktantów – Część 2: Oznaczanie surfaktantów niejonowych z zastosowaniem odczynnika Dragendorffa*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7887:2012: *Jakość wody – Badanie i oznaczanie barwy (oryg.)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 7980:2002: *Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 8288:2002: *Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 8467:2001: *Jakość wody – Oznaczanie indeksu nadmanganianowego*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 9280:2002: *Jakość wody – Oznaczanie siarczanów(VI) – Metoda grawimetryczna z chlorkiem baru*. PKN, Warszawa.

PN-ISO 9297:1994: *Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 9377-2:2003: *Jakość wody – Oznaczanie indeksu oleju mineralnego – Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 9562:2007: *Jakość wody – Oznaczanie adsorbowalnych, organicznie związanych chlorowców (AOX)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 9963-1:2001: *Jakość wody – Oznaczanie zasadowości – Część 1: Oznaczanie zasadowości ogólnej i zasadowości wobec fenoloftaleiny* + PN-EN ISO 9963-1:2001/Ap1:2004. PKN, Warszawa.

PN-ISO 9964-2:1994 *Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie potasu w ściekach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej* + PN-ISO 9964-2/Ak:1997. PKN, Warszawa.

PN-ISO 9965:2001: *Jakość wody – Oznaczanie selenu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (technika wodorkowa)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10301:2002: *Jakość wody – Oznaczanie łatwo lotnych chlorowcowych pochodnych węglowodorów – Metody z zastosowaniem chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-1:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów* + PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10304-3:2001: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą cieczowej chromatografii jonowej – Część 3: Oznaczanie chromianów, jodków, siarczynów, tiocyjanków i tiosiarczanów*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11732:2007: *Jakość wody – Oznaczanie azotu amonowego – Metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 13395:2001: *Jakość wody – Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN 13577:2008: *Agresja chemiczna na beton – Oznaczanie zawartości agresywnego dwutlenku węgla w wodzie*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14911:2002: *Jakość wody – Oznaczanie* Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} *i* Ba^{2+} *za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków*. PKN, Warszawa.

PN-EN 1622:2006: *Jakość wody – Oznaczanie liczby progowej zapachu (TON) i liczby progowej smaku (TFN)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 10523:2012: *Jakość wody – Oznaczanie* pH. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11369:2002: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych środków ochrony roślin – Metoda z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją UV po ekstrakcji ciało stałe-ciecz*. PKN, Warszawa

PN-ISO 11423-1:2002: *Jakość wody – Oznaczanie benzenu i niektórych pochodnych – Część 1: Metoda analizy fazy nadpowierzchniowej z zastosowaniem chromatografii gazowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11885:2009: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 11969:1999: *Jakość wody – Oznaczanie arsenu – Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (technika wodorkowa)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14402:2004: *Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego za pomocą analizy przepływowej (FIA i CFA)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15586:2005: *Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15680:2008: *Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wypłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 16264:2006: *Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczalnych krzemianów metodą analizy przepływowej (FIA i CFA) z detekcją fotometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 12020:2002: *Jakość wody – Oznaczanie glinu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-EN 12338:2001: *Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metody ze wzbogaceniem przez amalgamację*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14403:2004: *Jakość wody – Oznaczanie cyjanków ogólnych oraz cyjanków wolnych metodą ciągłej analizy przepływowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14403-1:2012: *Jakość wody – Oznaczanie cyjanków ogólnych i wolnych przy zastosowaniu analizy przepływowej (FIA i CFA) – Część 1: Metoda wstrzykowej analizy przepływowej (FIA)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 14403-2:2012: *Jakość wody – Oznaczanie cyjanków ogólnych i wolnych przy zastosowaniu analizy przepływowej (FIA i CFA) – Część 2: Metoda analizy przepływowej ciągłej (CFA)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15681-2:2006: *Jakość wody – Oznaczanie ortofosforanów i fosforu ogólnego metodą analizy przepływowej (FIA i CFA) – Cz. 2: Metoda ciągłej analizy przepływowej (CFA)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 15682:2004: *Jakość wody – Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17852:2009: *Jakość wody – Oznaczanie rtęci – Metoda atomowej spektrometrii fluorescencyjnej*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 17993:2005: *Jakość wody. Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz.* PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 18412:2007: *Jakość wody – Oznaczanie chromu(VI) – Metoda fotometryczna dla wód słabo zanieczyszczonych*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 23631:2009: *Jakość wody – Oznaczanie dalaponu, kwasu trichlorooctowego i wybranych kwasów halogenooctowych – Metoda z zastosowaniem chromatografii gazowej (z detekcją GC-ECD i/lub GC-MS)*. PKN, Warszawa.

PN-EN ISO 23913:2009: *Jakość wody – Oznaczanie chromu (VI) – Metoda z zastosowaniem analizy przepływowej (FIA i CFA) i detekcji spektrometrycznej*. PKN, Warszawa.

PN-EN 25663:2001: *Jakość wody – Oznaczanie azotu Kjeldahla – Metoda po mineralizacji z selenem*. PKN, Warszawa.

PN-EN 25813:1997: *Jakość wody – Oznaczanie tlenu rozpuszczonego – Metoda jodometryczna*. PKN, Warszawa.

PN-EN 25814:1999: *Jakość wody – Oznaczanie tlenu rozpuszczonego – Metoda z czujnikiem elektrochemicznym*. PKN, Warszawa.

PN-EN 26595:1999: *Jakość wody – Oznaczanie arsenu ogólnego – Metoda spektrofotometryczna z dietyloditiokarbaminianem srebra*. PKN, Warszawa.

PN-EN 26777:1999: *Jakość wody – Oznaczanie azotynów – Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej*. PKN, Warszawa.

PN-EN 27888:1999: *Jakość wody – Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej*. PKN, Warszawa.

DIN 38404-10:2012-12: *German standard methods for the examination of water, waste water and sludge – Physical and physico-chemical parameters (group C) – Part 10: Calculation of the calcit saturation of water (C 10)*. Niemcy.

ISO/DIS 15923-1: *Water quality – Determination of selected parameters by discrete analysis systems – Part 1: Ammonium, nitrate, nitrite, chloride, orthophosphate, sulfate and silicate with photometric detection*. www.iso.org.

ISO/DIS 17378-1: *Water quality – Determination of arsenic and antimony – Part 1: Method using hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)*. www.iso.org.

ISO/CD 17690: *Water quality - Determination of free cyanide using flow injection analysis (FIA), gas-diffusion and amperometric detection*. www.iso.org.

ISO.6265:2009: *Water quality – Determination of the methylene blue active substances (MBAS) index – Method using continuous flow analysis (CFA)*. www.iso.org.

AB 145: *zakres akredytacji laboratorium GIG*. www.pca.gov.pl (stan na styczeń 2013 r.).

AB 176: *zakres akredytacji laboratorium WIOŚ Kraków*. www.pca.gov.pl (stan na styczeń 2013 r.).

AB 283: *zakres akredytacji laboratorium PIG-PIB Warszawa*. www.pca.gov.pl (stan na styczeń 2013 r.).

AB 918: *zakres akredytacji laboratorum Wessling Kraków*. www.pca.gov.pl (stan na styczeń 2013 r.).

AB 1050: *zakres akredytacji laboratorium hydrogeochemicznego KHGI AGH*. www.pca.gov.pl (stan na styczeń 2013 r.).

A
amonowy jon (azot amonowy NNH_4), 275–283
antymon, 336–342
AOX, 500–501
arsen, 343–351
azot organiczny, 502–507
azotany, 220–232
azotyny, 233–238

B
bar, 352–359
barwa, 134–138
benzen, 556–561
benzo-a-piren, 562–566
beryl, 360–365
bor, 366–372
BTX, lotne węglowodory aromatyczne, 508–513

C
chlorki, 239–245
chloroform, 567–574
chrom, 373–380
cyjanki wolne, 381–385
cyna, 386–390
cynk, 391–397

D
dwutlenek węgla agresywny, 139–142

F
fenole, 514–520
fluor, 398–403
fosforany, 246–251

G
glin, 404–410

J
jod, 411–416

K
kadm, 417–424
kobalt, 425–430
krzemiany, 252–257
kwasowość, 143–147

M
magnez, 284–289
mangan, 290–297
mętność, 148–151
miedź, 431–437
molibden, 438–443

N
nikiel, 444–450

O
odczyn pH, 152–157
ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny, 521–528
ołów, 451–457
osad (zawiesiny łatwoopadające), 158–160
oznaczenie 7 anionów metodą chromatografii jonowej IC, 268–273
oznaczenie 35 pierwiastków metodą ICP-OES, 323–329
oznaczenie 62 pierwiastków metodą ICP-MS, 330–334

P
pestycydy, 575–592
potas, 298–302
potencjał redox Eh, 161–167
przewodność elektrolityczna właściwa, 168–174

R
rozpuszczony chlor organiczny, 529–532
rtęć, 458–464

S
selen, 465–471
siarczany, 258–266
siarkowodór, 175–179
sód, 303–308
srebro, 472–476
substancje ropopochodne, 540–545
sucha pozostałość, 202–208
suma pestycydów, 593–594

T
tal, 477–483
temperatura, 180–183
tetrachloroeten, 595–602
tlen rozpuszczony O_2, 184–189
trichloroeten, 603–609
twardość ogólna, 209–215
twardość węglanowa, 216–218
tytan, 484–487

U
uran, 488–492
utlenialność, 546–550

W
wanad, 493–498
wapń, 309–314
wodorowęglany,
współczynnik absorpcji UV, 551–554
WWA (benzo-a-piren), 610–617

Z
zapach, 190–193
zasadowość, 194–199

Ż
żelazo, 315–322