

ZMIANY SKŁADU FIZYKOCHEMICZNEGO W WODACH UJĘCIOWYCH NA TERENACH WIEJSKICH POWIATU KLUCZBORSKIEGO

Katarzyna Pawęska¹, Aleksandra Bawiec¹, Stanisław Włodek², Rafał Maras³

¹ Zakład Infrastruktury Techniki Sanitarnej, Instytut Inżynierii Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Plac Grunwaldzki 24, 50-363 Wrocław, e-mail: katarzyna.paweska@up.wroc.pl

² Zakład Herbolgii i Technik Uprawy Roli, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy w Puławach, ul. Czarторыskich 8, 24-100 Puławy

³ BASF Polska Spółka z o.o., Warszawa

STRESZCZENIE

Na terenach wiejskich, ze względu na brak sieci wodociągowej, głównym źródłem wody przeznaczonej na cele bytowe są płytko kopane studnie. Jakość wód ujmowanych w ten sposób nie podlega regulacjom prawnym obowiązującym w Polsce, a dotyczącym jakości wody ujmowanej do spożycia przez ludzi, przez co często nie odpowiadają standardom. Problemem stają się studnie, w których zaprzestano prowadzenie poborów wody na cele bytowe po podłączeniu budynku do powstałej sieci wodociągowej. W pracy przedstawiono wyniki badań składu fizykochemicznego wód uzyskiwanych z płytko kopanych studzien zlokalizowanych na terenach wiejskich powiatu kluczborskiego. Analizie poddano zawartość mineralnych form azotu tj. azotanów i azotynów, dodatkowo określono stężenia azotu amonowego oraz fosforanów. Badania uzupełniono zmianami wartości pH i przewodności elektrolitycznej. W przypadku azotanów i azotynów najwyższe stężenia i związane z tym przekroczenia norm zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia obserwowano w studni 1 i 3. W okresie badawczym zanotowano sezonową zmienność stężeń azotu amonowego przejawiającą się we wzroście tego parametru w miesiącach zimowych. Azot amonowy był także wskaźnikiem, którego przekroczenia zanotowano we wszystkich badanych studniach co najmniej jeden raz w okresie badawczym. Fosforany kształtowały się w analizowanych próbkach na poziomie od 0,12 do 0,17 mg PO₄/dm³.

Słowa kluczowe: wody ujęciowe, związki azotu, związki fosforu.

CHANGES OF THE PHYSICOCHEMICAL COMPOSITION IN THE WATER FROM WATER INTAKES ON RURAL AREAS OF KLUCZBORSKI COUNTY

ABSTRACT

Due to a lack of centralized water supply network on rural areas, the main source of water for household use are shallow dug wells. The quality of water taken in this way is not a subject of law regulations in Poland which are connected with quality of water taken for human consumption, which is the reason why this kind of water do not often meet the standards. Wells that are no longer exploited by taking water for living purposes because of households' connection to the central water supply, are becoming a problem. The paper presents the results of physicochemical composition of water samples taken from shallow dug wells located on the rural areas. The concentrations of mineral forms of nitrogen, i.e. nitrates, nitrites further the concentrations of ammonia nitrogen and phosphate were analysed. Additionally, changes of pH and conductivity were measured. In the case of nitrate and nitrite highest concentrations exceeding the standards contained in the Regulation of the Minister of Health were observed in wells 1 and 3. During the study period, seasonal variation of concentrations of ammonium nitrogen were observed as reflected in the increase of the parameter in winter months. Ammonium was also an indicator whose concentrations exceeded regulated norms at least once during the research period in each of the tested wells. Phosphates concentrations in the analyzed samples were at the level 0.12–0.17 mg PO₄/dm³.

Keywords: well water, nitrogen and phosphorus compounds.

WSTĘP

Na terenach bez centralnej sieci wodociągowej woda na cele spożywcze pozyskiwana jest z płytko kopanych studzien. Jakość wody pozyskiwanej z ujęć tego typu przeznaczonej na potrzeby własne domowników nie musi spełniać norm zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (Dz. U. nr 61, poz. 417). Wody pozyskiwane ze studzien często nie spełniają standardów, a po przyłączeniu budynku do lokalnej sieci wodociągowej ujęcia nie są likwidowane. Niezabezpieczone studnie stanowią mogą potencjalne zagrożenie dla wód podziemnych [Baumgart, Flizikowski 2010]. W roku 2012 z ujęć własnych w skali kraju pobrano 7697,1 hm³ wody [Rocznik Statystyczny RP 2013]. Ujęcia takie zlokalizowane były na terenach wiejskich w obrębie nowopowstających osiedli domków jednorodzinnych, nie wyposażonych w podstawowe media – takie jak kanalizacja. Ze względu na głębokość zalegania zwierciadła, wody te narażone są bardzo często na zanieczyszczenia pochodzące z nieszczelnych zbiorników przeznaczonych na gromadzenie nieczystości. Głównymi związkami mogącymi przedostawać się do wód na terenach wiejskich są przede wszystkim związki fosforu i azotu [Pietrzak 2012; Tałataj 2008; Jaszczyński, Sapek, Chrzanowski 2006; Raczuk, Biardzka, Charytoniuk 2008]. Głównym źródłem zanieczyszczeń tego typu mogą być zarówno nieszczelne instalacje do gromadzenia i oczyszczania ścieków jak również nieszczelne płyty gnojowe oraz spływy z pól. Powodować mogą one wzrost w wodach gruntowych między innymi stężeń azotanów, azotynów, siarczanów, fosforanów, chlorków [Czajkowska 2010]. Wysokie stężenia azotanów i azotynów w spożywanej wodzie stanowią zagrożenie dla człowieka [Raczuk, Biardzka, Michalczyk 2009]. Rezultatem spożywania wody bogatej w jony azotanowe może być methemoglobinemia, przejawiająca się problemem w transportowaniu tlenu w układzie krwionośnym. Szczególnie narażone na tę chorobę są małe dzieci, do 6-tego miesiąca życia. Standardy związane z zawartością azotanów w wodzie przeznaczonej na cele spożywcze są zmienne. Światowa Organizacja Zdrowia określa najwyższą dopuszczalną zawartość tych jonów w wodzie równą 44 mg NO₃/dm³ podczas gdy standardy europejskie dopuszczają wyższe stężenia (tab. 1). Jednakże problem jakości wody w studniach kopanych, a zwłaszcza zanieczyszczenia mineralnymi formami azotu dotyczy nie

Tabela 1. Normy zawartości azotanów w wodzie wykorzystywanej do celów zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do picia [Chmura 2008]

Table 1. Standards of nitrate in water used for public supply of water for drinking [Chmura 2008]

Organizacja, Urząd, Państwo	NO ₃ ⁻ [mg/dm ³]	N(NO ₃) [mg/dm ³]
WHO-ONZ Światowa Organizacja Zdrowia	44	10
USEPA Agencja Ochrony Środowiska	44	10
Dyrektywa Azotanowa (Unia Europejska)	50	11
Rozporządzenie Ministra Środowiska (Polska)	50	11

tylko Polski [Dozier i in. 2008; Manhokwe, Matiashe, Jombo 2013].

Celem prowadzonych badań było określenie zmian stężeń związków azotu i fosforu w wodach ujmowanych z płytko kopanych studni zlokalizowanych na terenach wiejskich.

MATERIAŁ I METODY

Monitoring składu fizykochemicznego wód ujmowanych z płytko kopanych studni przeprowadzono w dwóch miejscowościach zlokalizowanych w powiecie kluczborskim: Smardy Dolne i Krzywiczyny. Gminy, na terenie których znajdują się punkty badawcze użytkowane są rolniczo, natomiast obszar działek sklasyfikowany został jako obszar zabudowy zagrodowej i jednorodzinnej. Studnie pierwotnie przeznaczone były do poboru wody na cele bytowe, w chwili obecnej każda z nich zaopatruje pobliskie budynki w wodę gospodarczą (rys. 1). Każdy z obiektów zabezpieczony był od góry pokrywą, jednak nie we wszystkich przypadkach rozwiązano problem odprowadzania wód opadowych z otoczenia studni. Niezabezpieczone studnie narażone są na zanieczyszczenia, które mogą się dostać do wody wraz z opadem atmosferycznym [Piekutin 2011]. Zwierciadło wód gruntowych na obserwowanym terenie utrzymywało się na poziomie 1,5–4,0 m p.p.t.

Próbki wody z omawianych studni pobierane były w okresie od kwietnia 2012 roku do marca 2013 roku, z częstotliwością jednego miesiąca. W próbkach bezpośrednio po ich pobraniu do szczelnych pojemników polietylenowych o pojemności 1,5 dm³ oznaczano stężenia związków azotu i fosforu wg metodyki:

- azot amonowy: metoda bezpośredniej nessleryzacji,



Rys. 1. Punkty badawcze: 1, 2, 3 – Smardy Dolne, 4, 5 – Krzywiczyny (fot. Rafał Maras)

- azot azotanowy: metodą spektrometrii absorpcyjnej cząsteczkowej (fotokolorymetria) według normy PN-87/C-04576.07,
- azot azotynowy: metody spektrometrii absorpcyjnej cząsteczkowej (fotokolorymetria) według normy PN-EN 26777:1999,
- fosforany: metodą z molibdenianem amonu i chlorkiem cyny.

W każdej próbce oznaczano również wartość pH oraz przewodność elektrolityczną. Wyniki opracowano statystycznie przy użyciu pakietu Statistica 10 firmy Statsoft. Wykorzystując analizy korelacyjne określono siłę zależności pomiędzy wybranymi parametrami. Siłę korelacji określano w odniesieniu do współczynnika Pearsona przy założonym przedziale ufności 95%.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Stężenia azotu amonowego w przypadku wszystkich punktów kontrolnych kształtowały się na zbliżonym poziomie (tab. 2) i były niejednokrotnie wyższe od maksymalnej dopuszczalnej wartości przedstawionej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (Dz.U. 2010 nr 72, poz. 466). Podczas prowadzonej obserwacji widoczna była zmienność stężeń azotu amonowego w zależności od miesiąca, w którym nastąpił pobór próbek.

Wyższe stężenia obserwowano w miesiącach zimowych z wyjątkiem studni nr 4, dla której w sierpniu odnotowano maksymalne stężenie 1,95 mg NH_4/dm^3 . W okresie badawczym w czterech z badanych studzien (1, 2, 3, 5) odnotowano dwukrotnie przekroczenia maksymalnego dopuszczalnego stężenia azotu amonowego określonego w polskim prawie, które miały miejsce głównie w miesiącach zimowych (styczeń, marzec).

Najwyższe średnie stężenia azotu azotanowego wystąpiły dla próbek wody pobieranej ze studni nr 1 (tab. 3). W tym punkcie odnotowano również jedyne przekroczenie tego parametru dla wszystkich analizowanych przypadków. W pozostałych punktach badawczych stężenia azotanów nie przekraczały 10 mg NO_3/dm^3 . Dla obiektów nr 1 i 2, średnie stężenia azotanów w miesiącach zimowych były wyższe od wartości notowanych w miesiącach letnich, podczas gdy w pozostałych studniach tendencja ta była odwrotna.

Woda ujmowana ze studni nr 1 była w najwyższym stopniu zanieczyszczona azotynową formą azotu. W obserwowanych 3 przekroczeniach zanotowano maksymalną wartość równą 20,20 mg NO_2/dm^3 . Kolejne jednorazowe przekroczenie wystąpiło w próbce wody ze studni nr 3 pobranej w czerwcu; było ono wyższe od wartości podanej w RMZ o 0,18 mg NO_2/dm^3 (tab. 4). Zawartość fosforanów w płytce zalega-

Tabela 2. Tabełaryczne zestawienie zmian azotu amonowego w obserwowanych studniach**Table 2.** A tabular summary of ammonium nitrogen changes in the observed wells

Punkt badawczy	Jednostka	Studnia 1	Studnia 2	Studnia 3	Studnia 4	Studnia 5
Średnia	mg NH ₄ /dm ³	0,43	0,41	0,38	0,44	0,30
Min.	mg NH ₄ /dm ³	0,0	0,02	0,0	0,01	0,01
Max.	mg NH ₄ /dm ³	1,53	1,41	0,94	1,95	0,96
Odch. Stand.	–	0,56	0,55	0,38	0,75	0,41
Norma	mg NH ₄ /dm ³	0,5				
Liczba przekroczeń	–	2	2	2	1	2

Tabela 3. Tabełaryczne zestawienie zmian azotu azotanowego w obserwowanych studniach**Table 3.** A tabular summary of changes of nitrate nitrogen in the observed wells

Punkt badawczy	Jednostka	Studnia 1	Studnia 2	Studnia 3	Studnia 4	Studnia 5
Średnia	mg NO ₃ /dm ³	28,72	9,29	4,58	4,66	9,49
Min.	mg NO ₃ /dm ³	0,44	0,24	1,06	0,03	0,85
Max.	mg NO ₃ /dm ³	56,32	32,5	16,47	19,94	34,14
Odch. Stand.	–	20,71	12,72	5,96	7,71	13,70
Norma	mg NO ₃ /dm ³	50,0				
Liczba przekroczeń	–	1	0	0	0	0

Tabela 4. Tabełaryczne zestawienie zmian azotu azotynowego w obserwowanych studniach**Table 4.** A tabular summary of nitrite nitrogen changes in the observed wells

Punkt badawczy	Jednostka	Studnia 1	Studnia 2	Studnia 3	Studnia 4	Studnia 5
Średnia	mg NO ₂ /dm ³	3,77	0,10	0,13	0,02	0,02
Min.	mg NO ₂ /dm ³	0,002	0,003	0	0,002	0,00
Max.	mg NO ₂ /dm ³	20,20	0,31	0,68	0,05	0,05
Odch. Stand.	–	7,37	0,12	0,27	0,02	0,02
Norma	mg NO ₂ /dm ³	0,5				
Liczba przekroczeń	–	3	0	1	0	0

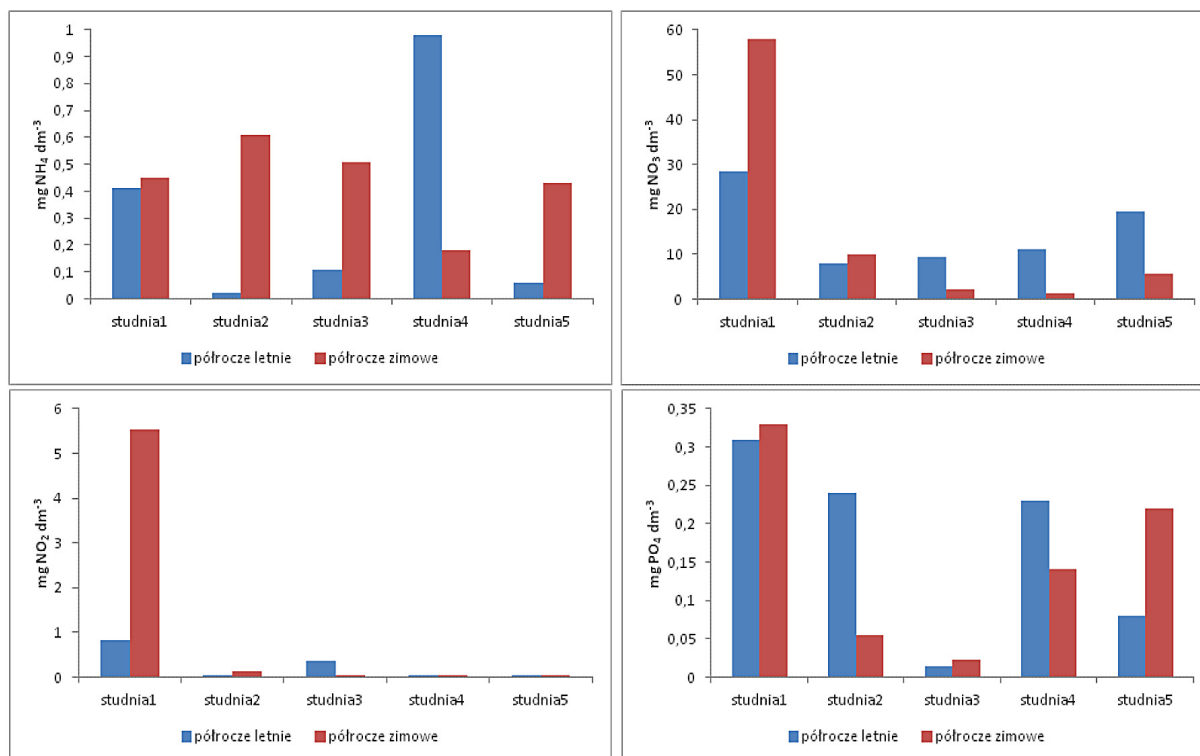
jących wodach podziemnych nie jest normowana przepisami zawartymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia. Ich wysokie stężenia w wodach studziennych mogą być wynikiem niewłaściwie zabezpieczonej powierzchni oraz brakiem odprowadzenia wód opadowych. Najwyższe średnie stężenie fosforanów w obserwowanym okresie badawczym wystąpiło w studni nr 1 (tab. 5). W pozostałych punktach badawczych (z wyjątkiem studni nr 3) średnie stężenia fosforanów utrzymywały się na porównywalnym poziomie. Stężenia fosforanów w wybranych punktach badawczych nie wykazały zmienności sezonowych. Jedynie dla studni nr 2 i 4 średnie stężenia w półroczu letnim były zdecydowanie wyższe od wartości obserwowanych w półroczu zimowym (rys. 2).

Obserwowane wartości pH, z wyjątkiem wód ujmowanych ze studni nr 1, mieściły się w zakresie normowanym w Rozporządzeniu Ministra

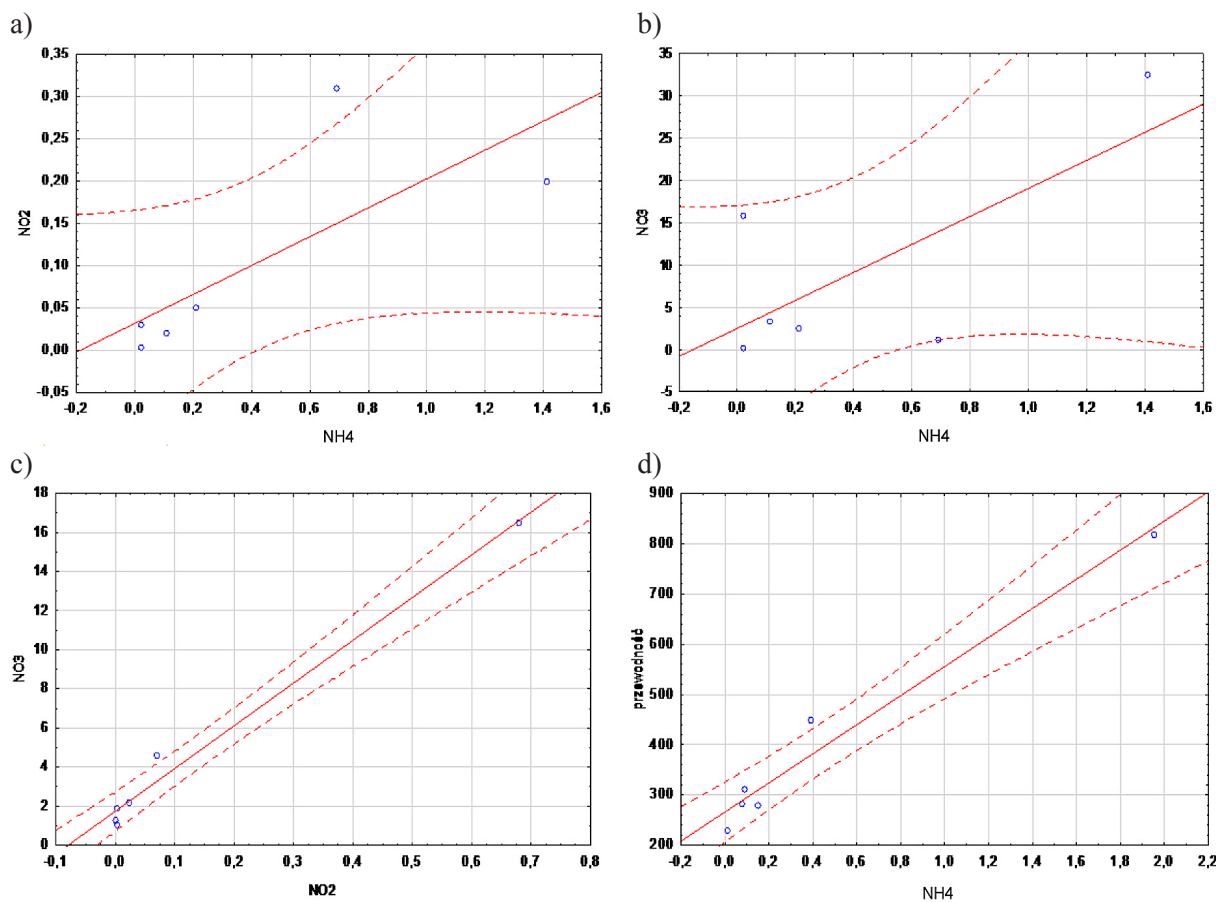
Zdrowia. Również wartości przewodności dla próbek wody z każdego obiektu nie przekroczyły maksymalnej wartości dopuszczalnej opisywanej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (Dz. U. nr 61, poz. 417; Dz. U. nr 72, poz. 466).

Pomierzone dane poddano podstawowej analizie statycznej w programie Statistica 10 firmy Statsoft. Analizowane parametry tylko w niektórych przypadkach wykazały dodatnie silne lub bardzo silne zależności korelacyjne (analizę przeprowadzono po sprawdzeniu normalności rozkładu analizowanych parametrów). W przypadku studni nr 1 współczynnik korelacji wskazywał na średnią zależność korelacyjną pomiędzy przewodnością a stężeniem form azotu zarówno azotanowego i azotynowego. Podobną zależność obserwowano również w przypadku stężeń fosforanów i mineralnych form azotu.

Silną korelację w przypadku studni nr 2 obserwowano pomiędzy stężeniami azotu amo-



Rys. 2. Zmiany składu fizykochemicznego wód pochodzących z płytko kopanych studzien w półroczu letnim i zimowym w okresie badawczym IV 2012 – III 2013



Rys. 3. Zależności korelacyjne pomiędzy wybranymi formami azotu w wodzie studziennej: a, b – studnia 2, c – studnia 3, d – studnia 4

Tabela 5. Tabelaaryczne zestawienie zmian fosforanów w obserwowanych studniach**Table 5.** A tabular summary of phosphate changes in the observed wells

Punkt badawczy	Jednostka	Studnia 1	Studnia 2	Studnia 3	Studnia 4	Studnia 5
Średnia	mg PO ₄ /dm ³	0,32	0,12	0,02	0,17	0,17
Min.	mg PO ₄ /dm ³	0,02	0,0	0,01	0,09	0,01
Max.	mg PO ₄ /dm ³	0,61	0,45	0,03	0,26	0,34
Odch. Stand.	–	0,22	0,18	0,01	0,07	0,11

nowego oraz azotanów i azotynów (rys. 3a, b). Stężenia mineralnych form azotu skorelowane były również z przewodnością (podobnie jak w przypadku studni nr 1).

W analizowanym okresie badawczym dla form mineralnych azotu w studni nr 3 stwierdzono bardzo silną korelację (współczynnik korelacji przy poziomie istotności $p < 0,05$) (rys. 3c); Współczynnik korelacji wynosił 0,99. Podobnie jak dla studni nr 2 silną korelacją charakteryzowały się stężenia azotynów i odczynu.

W przypadku próbek wody pobieranych ze studni nr 4 bardzo wysoką dodatnią korelację stwierdzono między stężeniami azotu amonowego oraz przewodnością (rys. 3d). Dla próbek wody ze studni nr 5 wartości przewodności skorelowane były dodatnio ze stężeniami azotu azotanowego.

WNIOSKI

Stężenia analizowanych form azotu oraz fosforu charakteryzowały się sezonową zmiennością. Wartości azotu amonowego dla wód pobieranych ze studni nr 1 miały wyższe wartości w miesiącach letnich. Inną sezonową zależność wskazała w swoich badaniach Czajkowska [2010]. W zależności od daty poboru próbek wody, zmienne były również wartości stężenia azotanów. Przekroczenia tego parametru obserwowano jedynie w wodzie pobieranej ze studni nr 1. Wody pobierane z tej samej studni cechowały się również największą liczbą przekroczeń stężeń azotynów. Dla próbek wody pochodzących ze studni nr 3 wystąpiło jednorazowe przekroczenie parametru (azot azotynowego) opisanego w RMZ z 2007 r. Stężenia fosforanów dla większości obiektów kształtowały się na zbliżonym poziomie (0,12–0,17 mg PO₄/dm³) za wyjątkiem studni nr 1, w której średnie stężenie fosforanów osiągnęło wartości najwyższe.

Jakość analizowanej wody pobieranej z płytko kopanych studni zlokalizowanych na terenach

wiejskich była niewątpliwie związana ze sposobem użytkowania terenu w pobliżu ujęcia oraz z samą konstrukcją studni (np. brakiem odprowadzenia wód deszczowych).

LITERATURA

- Baumgart E., Flizikowski J., 2010. Nieużytkowane studnie – recykulacja zagrożeń. Inż. Ap. Chem. 49, 5, 18–19.
- Chmura W., 2008. Badania składu izotopowego azotanów w wodach podziemnych i powierzchniowych – aspekty metodyczne i zastosowania. Praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.
- Czajkowska A., 2010. Stopień zanieczyszczenia związkami biogennymi płytkich wód podziemnych w zagospodarowanej rolniczo części zlewni Bierawki. *Górnictwo i Ekologia*, 5, 4, 91–104.
- Dozier M., Melton K., Hare M., Hopkins J., Lesikar B.J., 2008. Drinking Water Problems: Nitrates. Available electronically from <http://hdl.handle.net/1969.1/87342>.
- Jaszczyński J., Sapek A., Chrzanowski S., 2006. Wskaźniki chemiczne wody do picia z ujęć własnych w gospodarstwach wiejskich w otulinie Biebrzańskiego Parku Narodowego. *Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie*, 6, 2 (18), 129–142.
- Manhokwe S., Matiashe I., Jombo T.Z., 2013. An analysis of the water quality of groundwater sources in selected high density areas in Gweru Urban, Zimbabwe. *Journal of Environmental Science and Water Resource*, 2 (9), 302–309.
- Piekutin J., 2011. Zanieczyszczenia wody gruntowej związkami organicznymi. *Inżynieria Ekologiczna*, 26, 95–102.
- Pietrzak S., 2012. Azotany w wodach gruntowych na terenach zajmowanych przez użytki zielone w Polsce. *Polish Journal of Agronomy*, 11, 34–40.
- Raczuk E., Biardzka E., Michalczyk M., 2009. Związki azotu w wodzie studziennej w świetle ryzyka zdrowotnego mieszkańców gminy Wodynie (woj. mazowieckie) *Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie*, 9, 1 (25), 87–97.
- Raczuk J., Biardzka E., Charytoniuk B. 2008.

- Związki azotu w wodach studziennych powiatu łosickiego. *Gospodarka Wodna* 2, 69–72.
11. Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2013. Główny Urząd Statystyczny.
 12. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. Nr 61, poz. 417.
 13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. Nr 72, poz. 466.
 14. Tałataj I.A., 2008. Jakość wód podziemnych na terenach skanalizowanych w gminie Tykocin. *Infrastrukt. i Ekologia Terenów Wiejskich*, 5, 99–107.



Opublikowanie pracy dofinansowano ze środków Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Lublinie.