

Maria Wons¹, Sławomir Szymczyk², Katarzyna Glińska-Lewczuk²

EKOLOGICZNE PODEJŚCIE DO MONITOROWANIA TWARDOŚCI WÓD PODZIEMNYCH

Streszczenie. W przyrodzie obserwuje się duże zróżnicowanie twardości wód, która zależy głównie od obecności w wodzie metali ziem alkalicznych, zwłaszcza wapnia i magnezu. Pierwiastki te występuwać mogą jako wodorowęglany, inne sole lub wodorotlenki, wywołując tzw. twardość węglanową. Wiele badań ekologicznych i epidemiologicznych wskazuje na zależność pomiędzy twardością wody do spożycia a chorobami układu krążenia. Celem badań było określenie twardości wody z różnych ujęć wód podziemnych położonych w czterech regionach (Dolina Dolnej Wisły, Żuławy Wiślane, Pojezierze Starogardzkie i Pojezierze Iławskie) o zróżnicowanych warunkach hydrogeologicznych na przestrzeni lat 1990-2004. Największą, średnią twardość wykazały wody regionu Pojezierza Iławskiego ($292 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$), mniejszą Doliny Dolnej Wisły ($203 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$), jednak mieściły się w zakresie od $46 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$ do $385 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$.

Słowa kluczowe: wody gruntowe, twardość wody, piętro wodonośne.

WSTĘP

Jednym z najistotniejszych problemów środowiska przyrodniczego, związanych z bytem człowieka jest kwestia wody, zwłaszcza słodkiej. Woda jest podstawą życia, a jej jakość stanowi ważny czynnik określający jej przydatność, jak i sposób wykorzystania przez człowieka. Twardość wody jest jednym z czynników określających jej jakość oraz stanowi jednocześnie cechę sanitarną i techniczną, powszechnie oznaczaną w monitoringu jakości wody do spożycia.

Twardość wody zależy głównie od obecności w wodzie metali ziem alkalicznych, zwłaszcza wapnia i magnezu, a ponadto żelaza i manganu oraz innych mikrośkładników [Koc i in. 2006].

Wapń i magnez są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego i są znacznie łatwiej przyswajalne z wody, niż z pożywienia. Z kolei woda miękka – pozbawiona obu pierwiastków, może być większym zagrożeniem dla organizmu, niż woda twarda.

Wapń bierze udział w budowaniu kości oraz zębów a jego niedobór może być przyczyną osteoporozy [Bohmer i in. 2000]. Wpływa on również na pracę mięśni i przesyłanie sygnałów nerwowych, na koagulację krwi oraz reguluje pracę serca.

¹ Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Tczewie, Obrońców Westerplatte 10, 83-100 Tczew, mariawons@wp.pl

² Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Pl. Łódzki 2, 10-718 Olsztyn; e-mail: szymek@uwm.edu.pl; kaga@uwm.edu.pl

Magnez z kolei bierze udział w ponad trzystu procesach biochemicznych i dlatego decyduje o prawidłowej czynności układu immunologicznego i nerwowo mięśniowego. Poza tym jego obecność jest niezbędna w budowie kości oraz komórek, zwłaszcza komórek mięśni. Pomaga zachować równowagę systemu nerwowego i uczestniczy w działaniu wielu enzymów. Niedobór magnezu powoduje rozdrażnienie, nerwowość oraz skurcze [Aleksandrowicz, Skotnicki 1989, Miyake, Iki 2003, Angielski 1990, Mason i in. 1997; WHO 1998; WHO 2004]. Magnez występujący w wodach podziemnych jest głównie pochodzenia mineralnego, a większych ilościach do wód podziemnych dostarczać mogą go minerały skał osadowych, głównie dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [Macioszczyk, Dobrzyński 2002].

Dolomit jest bardziej odporny na wietrzenie niż kalcyt, jednak obecność agresywnego CO_2 może przyspieszyć proces rozpuszczania, doprowadzając do wód Mg^{2+} i Ca^{2+} , wskutek czego powstają wody wodorowęglanowo-wapniowo-magnezowe. Głównym źródłem jonów wapnia w wodach podziemnych są procesy wietrzenia chemicznego powszechnie występujących minerałów skał osadowych zawierających wapń: kalcytu i aragonitu CaCO_3 , dolomitu $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i anhydrytu CaSO_4 . Zawierają one również inne minerały, np. zeolity, smektyty czy fluoryt CaF_2 . Zawartość i proporcje podstawowych jonów zależą głównie od składu chemicznego skał i gleb, przez które przepływa woda, a wpływ zanieczyszczeń doprowadzonych do wód w wyniku działalności człowieka może znacznie zmienić ten skład [Macioszczyk, Dobrzyński 2002].

Wody podziemne, w zależności od długości okresu kontaktowania się ich ze środowiskiem skalnym, nabierają coraz większej twardości. Zwykle wody czwartorzędowe są wodami miękkimi, bądź średnio twardymi. Szczelinowe wody maszywów wapiennych mają zazwyczaj wyższą twardość. Klasyfikacja wód według twardości węglanowej ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCO}_3$) wyróżnia: bardzo miękką < 75 , miękką $75-150$, średnio twardą $150-300$, twardą $300-500$, bardzo twardą > 500 . Wysoka twardość może być również wskaźnikiem zanieczyszczeń antropogenicznych wód podziemnych, dlatego oznaczanie tego parametru ma duże znaczenie praktyczne. Według WHO twardość wody ma także wpływ na korozję w wymiennikach ciepła, czy tworzeniu tzw. kamienia kotłowego, a stopień twardości wody może wpływać na jej akceptację przez konsumenta ze względu na smak i odkładanie się osadów [Macioszczyk, Dobrzyński 2002]. Z tego względu wyznacza się dopuszczalne wartości twardości. W Polsce do 1999 roku norma w przeliczeniu na węglan wapnia wynosiła $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, od 2000 roku wynosi od $60 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Rozporządzenie Ministra Zdrowia 1990, 2000; 2002, 2007]. Jest to wartość zalecana ze względów zdrowotnych, jednakże obowiązujące Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2007 roku nie nakłada obowiązku uzupełnienia podanej minimalnej zawartości przez producenta wody.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Badania twardości węglanowej przeprowadzono w wodach podziemnych pobranych z obszaru północnej Polski z ujęć położonych w czterech regionach (Dolina Dolnej Wisły, Żuławy Wiślane, Pojezierze Starogardzkie i Pojezierze Iławskie).

Cechą charakterystyczną obszaru, na którym położone były badane ujęcia wód podziemnych jest duże zróżnicowanie, wynikające z położenia geograficznego w obrębie czterech regionów.

Próbki wody do analiz z wyznaczonych punktów monitoringowych ujęć powyższych regionów pobrano w latach 1990-2004. Wybrane do badań ujęcia charakteryzowały się zróżnicowanymi warunkami ujmowania wody pod względem wieku i głębokości zalegania pięt wodonośnych. Z kolei budowa geologiczna ograniczała się do formacji czwartorzędowej, trzeciorzędowej i kredy. Połowa ujęć czerpała wodę z utworów czwartorzędowych z głębokości 35-80 m, a najgłębsze wiercenia (piętro kredy) na tym obszarze osiągnęły głębokość 260 m. Rozpoznanie budowy geologicznej przeprowadzono na podstawie opracowań hydrogeologicznych zasobów wód podziemnych Państwowego Instytutu Geologicznego oraz operatów wodnoprawnych udostępnionych przez producentów wody. Próbki wody do badań pobrano z 12 ujęć zgodnie z obowiązującymi normami.

Twardość węglanową wody oznaczono metodą wersenianową wobec czerni eriochromowej za pomocą EDTA wiążącym jony wapnia i magnezu. Matematyczno-statystycznego opracowania wyników analiz dokonano korzystając z pakietu procedur statystycznych zawartych w programie Statistica 7.1 firmy StatSoft.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki badań dowodzą, że we wszystkich regionach badane wody mieściły się w obowiązującej w Polsce normie, chociaż przy pewnych zróżnicowaniach między regionami i punktami monitoringowymi. Największą, średnią twardością charakteryzowały się wody regionu Pojezierza Iławskiego ($292 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$), mniejszą Doliny Dolnej Wisły ($203 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$), mieszcząc się w zakresie od $46 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$ do $385 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$ (tab. 1).

Twardość węglanowa wód kształtowana była w różnym stopniu warunkami fizycznymi i chemicznymi. Szczególnie duży i istotny wpływ miała barwa ($r = 0,44$) i mętność ($r = 0,58$) (tab. 2). Jest to zrozumiałe, bowiem oba wskaźniki kształtowane są przez te same związki chemiczne, w tym między innymi przez chlorki, siarczany, żelazo, fluorki, mangan, wodorowęglany i dwutlenek węgla [Pazdro, Kozerski, 1990]. Spośród związków nieorganicznych uwagę zwraca istotnie dodatni wpływ żelaza ($r = 0,55$) i manganu ($r = 0,47$) na twardość wód surowych. Wykazano również, że wraz z upływem lat zmniejszała się twardość wód, co potwierdza istotnie ujemna zależność korelacyjna ($r = -0,28$) między tymi parametrami (tab. 2).

Różnice międzyregionalne potwierdzono za pomocą analizy statystycznej wykonanej testem Duncana przy poziomie istotności $p < 0,05$, z którego wynika, że wody surowe w regionie Żuław Wiślanych posiadały statystycznie istotnie najniższą twardość (a) w porównaniu do wód regionu Doliny Dolnej Wisły i Pojezierza Iławskiego (b). Pośrednie wartości w stosunku do wyżej omówionych grup różniących się między sobą (ab) reprezentowały wody Pojezierza Starogardzkiego (rys. 1a).

Tabela 1. Statystyczna charakterystyka twardości węglanowej ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ CaCO_3) wód surowych w latach 1990-2004**Table 1.** Statistical characterization of carbonate hardness ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ CaCO_3) raw water in 1990-2004

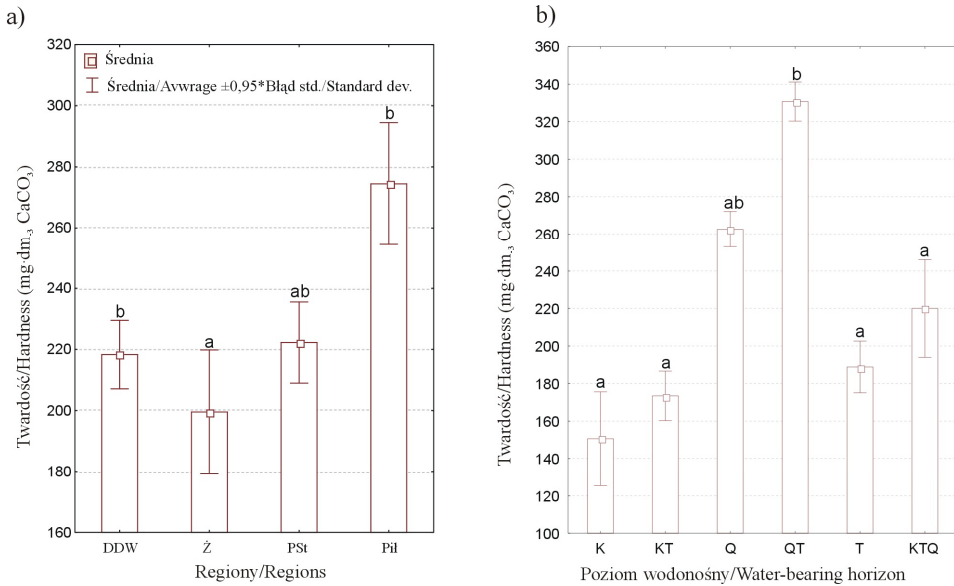
Regiony Regions	Punkty monitoringowe Monitoring point	X	Min	Max	SD	V (%)
Pojezierze Iławskie Iława Lake- land	Dzierżgoń	223	180	235	30	14
	Sztum	360	340	385	74	21
Pojezierze Starogardzkie Starogard Lakeland	Starogard Gdański	260	220	292	25	10
	Tczew	237	221	260	26	11
	Tczewskie Łąki	256	135	295	1	0
Żuławy	Malbork	127	46	185	52	41
	CWŻ	303	241	363	46	0
Dolina Dolnej Wisły Lower Vistula Valley	Gardeja	259	188	295	38	15
	Gniew	283	264	300	13	4
	Kwidzyn	192	148	283	38	20
	Małe Walichnowy	93	90	95	4	0
	Wielkie Walichnowy	189	148	220	37	20

Min – wartość minimalna/minimum value; Max – wartość maksymalna/ maximum value X – średnia/average; SD – odchylenie standardowe/standard deviation; V-współczynnik zmienności/ the coefficient of changeability; CWŻ – Centralny Wodociąg Żuławski/ Central Waterworks Żuławski

Tabela 2. Współczynniki korelacji prostej (r) Pearsona przy poziomie istotności $p < 0,05$ między badanymi czynnikami a twardością węglanową wód surowych**Table 2.** Simple correlation coefficients (r) Pearsona at a significance level of $p < 0.05$ for the raw water alkalinity relative to selected environmental factors and their physico-chemical properties

Czynnik Factor	Region	Punkt monitoringowy Monitoring point	Lata/Years	Piętro wodonośne Water-bearing horizon	Barwa/Colour	Mętność/Dimness	Żelazo/Iron	Mangan/Manganese	Chlorki/Chlorides	Fluorki/Fluorides
Współczynnik korelacji Coefficients of correlation	0,23*	0,18	-0,28*	0,24*	0,44*	0,58*	0,55*	0,47*	-0,23*	-0,77*

* Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p \leq 0,05$ /Designated correlations are significant from $p \leq 0.05$



DDW - Dolina Dolnej Wisły/Lover Vistula Valley; Ż - Żuławy/Żulawy; PSt - Pojezierze Starogardzkie/Starogard Lakeland; Pil - Pojezierze Iławskie/Iława Lakeland; K - kreda/ Cretaceous; KT - kreda-trzeciorzęd/cretaceous-tertiary, Q - czwartorzęd/quaternary; QT - czwartorzęd-trzeciorzęd/quaternary-tertiary, T - trzeciorzęd/- tertiary, KTQ - kreda-trzeciorzęd-czwartorzęd/cretaceous-tertiary-czwartorzęd. Jednakowe symbole literowe oznaczają średnie nie różniące się istotnie statystycznie w teście Duncana dla $p \leq 0,05$

Rys. 1. Grupy jednorodności twardości węglanowej wody (mg·dm⁻³ CaCO₃) w badanych ujęciach wód podziemnych oraz średnie brzegowe w zależności od a) regionów geograficznych, b) pięter wodonośnych

Fig. 1. Homogeneous groups of water carbonate hardness (mg·dm⁻³ CaCO₃) in the test shots and average groundwater boundary depending on a) the geographical regions, b) water-bearing horizon

Różnice te wynikały z odmiennych składów chemicznych wód, jak i różnic geologicznych regionów. Na udział regionów wskazują między innymi wyniki analizy statystycznej testem Duncana, która wykazała istotnie dodatnią zależność korelacyjną między regionami a twardością węglanową (tab. 2). Wartość współczynnika korelacji ($r = 0,23$) wskazuje na stosunkowo małą siłę zależności między tymi czynnikami, ale jednocześnie dowodzi określonej tendencji. Z tym pewien związek mogą mieć piętra wodonośne związane z układami geologicznymi regionów. Tym bardziej, że stwierdzono także istotnie dodatnią korelację między piętrami a twardością węglanową ($r = 0,24$). Na zróżnicowanie między piętrami wodonośnymi wskazują wyniki analizy statystycznej (rys. 1b). Wykazano, że najlepsze właściwości pod względem omawianego czynnika posiadały wody piętra kredowego, kredowo-trzeciorzędowego, trzeciorzędowego oraz kredowo-trzecio-czwartorzędowego, stanowiące tę samą grupę średnich jednorodnych (a) o twardości wody mieszczących się w granicach od 166 mg·dm⁻³ CaCO₃ do 220 mg·dm⁻³ CaCO₃.

Wspólne piętro czwarto-trzeciorzędowe (QT) to wody surowe o wyższej twardości węglanowej stanowiące podobną grupę jednorodną średnich (c), o najwyższej średniej twardości, wynoszącej 342 mg·dm⁻³ CaCO₃. Wody te zasilają głównie wo-

dociągi w CWŻ (Centralny Wodociąg Żuławski) oraz w Sztumie (tab. 1). Z kolei wody piętra wód czwartorzędowych (Q), zasilające wodociągi m.in. w Gardeji i w Starogardzie Gdańskim stanowiły grupę charakteryzującą się wartościami pośrednimi (ab) między wcześniej opisanymi grupami (rys. 1b). Można przyjąć, że różnice to niewątpliwie wynik wahań wartości charakteryzujących twardość wód w poszczególnych punktach monitoringowych (tab. 1). O wielkości i różnorodności tych różnic świadczą wyniki analizy statystycznej testu Duncana, według którego wydzielono aż kilka grup jednorodnych różniących się stopniem istotności między sobą. Największą statystycznie istotną różnicę wykazały wody z Małe Walichnowy i Sztumu. Tak duża ilość grup jednorodnych świadczy o wpływie układów geologicznych na twardość węglanową wody. Można zatem uważać, że jest to kwestia składu chemicznego i głębokości zalegania poszczególnych pięter wód.

WNIOSKI

1. Jakość wód surowych uwarunkowana jest głównie cechami hydrogeologicznymi złoże, takimi jak: wiek i głębokość zalegania. Wykazano, że wraz z głębokością, wzrasta twardość wody, a zjawisko to uznać należy za niekorzystne z punktu widzenia gospodarstwa domowego.
2. Największą średnią twardością, charakteryzowały się wody regionu Pojezierza Iławskiego ($292 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), mniejszą Doliny Dolnej Wisły ($203 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), w zakresie wahań od 46 do $425 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Różnice te wynikały z odmiennych składów chemicznych wód, jak i różnic geologicznych regionów.
3. Na wartość użytkową wód surowych wpływ miały głównie: mętność, barwa, twardość, chlorki, żelazo, mangan i fluorki, a ich wartości były wzajemnie powiązane.

BIBLIOGRAFIA

- Aleksandrowicz J., Skotnicki A. 1989. Wpływ magnezu na układ immunologiczny, Ekologizm w ochronie zdrowia, Ossolineum.
- Angielski S. 1990. Biochemia kliniczna i analityka. PZWL. Warszawa,
- Bohmer H., Muller H., Resch K.L. 2000. Calcium supplementation with calcium-rich mineral waters: a systemic review and metaanalysis of its bioavailability. *Osteoporosis Int.*, 11: 938-943.
- Koc J., Wons M., Glińska-Lewczuk K., Szymczyk S. 2006. Content of iron, manganese and fluorine in groundwater and after its purification to potable water. *Polish J. Environ. Stud.* T. 15(2A), Part II: 364-370.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D. 2002. *Hydrogeochemia*. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa: 213-219, 294-299.
- Mason W.P., Shalala D., Friedman D. 1977. Water and health. *Comm. of the Nat. Acad. of Scien*: 440-447.
- Miyake Y., Iki M. 2003. Ecologic of water hardness and cerebrovascular mortality in Japan. *Arch Environ Health*, 58(3): 163-166.
- Puzdro Z., Kozerski B. 1990. *Hydrogeologia*, Wyd. Geol., Warszawa.

- Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze (Dz. U. Nr 35 poz. 205).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli wody przez organy Inspekcji Sanitarnej (Dz. U. Nr 82 poz. 937).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia (Dz. U. Nr 2003 poz. 1718).
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 61, poz.417 z późn.zm).
- WHO 1998. Wytyczne WHO dotyczące wody do picia. T.I Zalecenia, Zarząd Główny Polskiego Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa.
- WHO 2004. Guidelines for drinking water quality. Genewa (wyd. 3) www.who.int/water_sanitation_health.

ECOLOGICAL APPROACH TO MONITORING THE HARDNESS OF THE GROUNDWATER

Abstract. In nature, there is a big variation of hardness of water, which is mainly dependent on the presence of water, alkaline earth metals, especially calcium and magnesium. These elements may be present as bicarbonates, or hydroxides of other salts, resulting in the so-called. carbonate hardness. Many ecological and epidemiological studies indicates a correlation between drinking water hardness and cardiovascular diseases. The aim of the study was to determine the hardness of different groundwater water intakes located in four regions (Lower Vistula Valley, Żuławy Vistula, Starogard Lakelans and Iława Lakeland) with diverse hydrogeological conditions in the years 1990-2004. The largest, the average hardness of the water showed Iława Lakeland region ($292 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$), less the Lower Vistula Valley ($203 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ CaCO}_3$), but ranged from $46 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ to $385 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ of CaCO_3 .

Keywords: groundwater, hardness of water, water-bearing horizon.