
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 31
(październik–grudzień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

AGNIESZKA CYGAN*
EWELINA ŚLĘZAK**

Wieloparametryczna ocena wód zdrojowych ujmowanych z terenów południowo-zachodniej Polski

Słowa kluczowe: analiza wielopierwiastkowa, wody zdrojowe, chromatografia jonowa.

Wody zdrojowe występują w różnych miejscach na ziemi, jednak Polska to kraj bogaty w ich źródła. Skład chemiczny wód podziemnych zależy od sposobu ich zasilania, właściwości hydrodynamicznych warstwy wodonośnej oraz oddziaływań antropogenicznych. Wody lecznicze mają podwyższony poziom charakterystycznych składników mineralnych, przez co ich odpowiednie proporcje mogą wspomagać leczenie lub eliminować różnego rodzaju schorzenia. W pracy zaprezentowano charakterystykę, skład chemiczny oraz właściwości wybranych wód zdrojowych pochodzących z różnych części południowo-zachodniej Polski. W próbkach wód pobranych z sześciu punktów przeprowadzono ocenę zawartości metali oraz jonów. Otrzymane wyniki porównano do wartości maksymalnych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [12]. Przekroczone wartości maksymalne zanotowano dla zawartości manganu oraz jonów azotynowych w wodzie pobranej z uzdrowiska Świeradów Zdrój. Analiza wód z pozostałych uzdrowisk nie wykazała przekroczeń maksymalnych wartości określonych przez Ministra Środowiska, ale stężenia wybranych analitów są podwyższone.

1. Wstęp

Na terenie Polski znajduje się wiele źródeł wód mineralnych o właściwościach leczniczych. Wody te powstają wskutek wypłukiwania się ze skał składników mineralnych, tworząc pokłady wzbogaconej naturalnie wody [1]. Wody lecznicze charakteryzują się czystością pod względem chemicznym i mikrobiolo-

* Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, a.szewczyk@icimb.pl

** Mgr, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu, Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, e.slezak@icimb.pl

gicznym Eraz wykazują działanie lecznicze w stEsEwaniu zewnętrznym Eraz we-
wnętrznym, pEtwierdzEne badaniami medycznymi.

Najczęściej w wEdach mineralnych występują jEny, takie jak: magnez, wapń,
sód, chlErki, siarczany Eraz wEdErEwęglany. Dieta wzbEgacEna w Eptymalną
zawartEścią składników mineralnych jest niezbędnym elementem prawidłEwegoE
żywienia, które Edgrywa istotną rolę w zachEwaniu zdrEwia [2].

Wapń i magnez są jednymi z pierwiastków niezbędnych dE prawidłEwegoE rEz-
wEju Erganizmów rEślinnych, zwierzęcych Eraz człEwieka. Dlatego Eptymalna
ich zawartEść w wEdzie ma duże znaczenie. Nadmierne ich stężenie nie jest jed-
nak kErzystne, mEże bEwitem np. Egraniczać przyswajanie innych niezbędnych
ErganizmEwi pierwiastków. Wapń (Ca^{2+}) jest katiEnem pEzakEmórkEwym. Przy
jegE niskiej zawartEści w diecie wchłanianie Edbywa się głównie na drEdze trans-
pErtu aktywnegoE, w którym istotną rolę Edgrywa witamina D. Wapń, wchEdząc
w skład kEści i zębów, spełnia funkcję budulcEwą. Wapń jest aktywatErem wielu
enzymów Eraz uczestniczy w krzepnięciu krwi. Magnez EbEk pEtasu jest naj-
ważniejszym katiEnem wewnątrzKEmórkEwym, aktywującym działanie Ek. 300
enzymów.

Sód (Na^+), chlEr (Cl^-) i pEtas (K^+), tE pierwiastki, które występują w Ergani-
zmie głównie w fErmie jEnEwej. WiększEść zasEbów tych pierwiastków jest
łatwE wymienialna. Sód jest głównym katiEnem, a chlEr aniEnem przestrzeni
pEzakEmórkEwych, pEtas natomiast znajduje się głównie wewnątrz kEmórek.
Od prawidłEwej zawartEści tych pierwiastków w Erganizmie Eraz ich rEzmiesz-
czenia wewnątrz kEmórek i w przestrzeni pEzakEmórkEwej zależą: gEspEdarka
wEdna i równEwaga kwasEwe-zasadEwa, a także czynnEść kEmórek nerwEwych
i mięśniEwych, w tym mięśnia sercEwegoE [3].

Celem niniejszej pracy była analiza wielEpierwiastkEwa Eraz jEnEwa wód zdrE-
jEwych pEbranych z wybranych uzdrEwisk pEłudniEwe-zachEdniej PElski,
Ecena ich Eraz pErównanie dE wartEści zawartych w REzpErządzeniu Ministra
ŚrEdEwiska [12].

2. Materiał do badań oraz metodologia

WEda zdrEjEwa – naturalna wEda zawierająca cE najmniej 1000 mg/dm³ rEz-
puszczEnych składników stałych w pEstacji jEnów. Oprócz tegE mEże zawierać
rEzpuszczEne gazy pEchEdzenia naturalnegoE.

Źródła Świeradów Zdrój – najbEgatsze na DElnym Śląsku w naturalny dwutle-
nek węgla szczawy, tEnizujące układ krążenia i system nerwEwy, rewitalizujące
Erganizm. WykErzystywane w uzdrEwisku wEdy pEchEdzą z własnych Edwier-
tów [4–6].

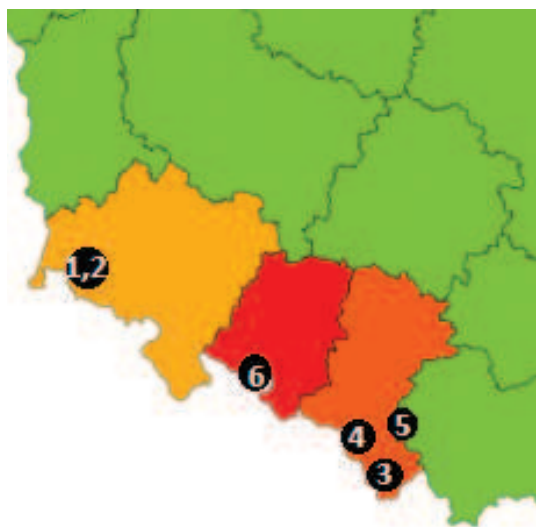
Źródło Karola – to według legendy źródło o niebywalej mocy leczniczej. Źródło znajduje się w Ustroniu, jest to jednak spory kawałek drogi od centrum miasteczka, na końcu „szlaku źródłanego” w głębi lasu.

Źródło Ustroń (żelaziste) – znajduje się przy malowniczym potoku Gościeradowiec. Zostało odkryte w 1883 r. Przeprowadzane badania wody pobranej ze źródła wykazały, że woda to zawiera m.in. jony żelaza, sól, potas i wapń.

Wykapy Czarna Wiselka – potok źródłowy rzeki Wisły o długości ok. 9 km w Beskidzie Śląskim ze źródłami w postaci wykapów, czyli małych oczek wodnych na mokradłach południowo-zachodniego stoku Baraniej Góry. Rezerwat pstrąga potokowego [7].

Źródło Zlaté Hory – Maria Hilf (Kościół Matki Boskiej Pomocnej) – kościół i miejsce odpustowe, zlokalizowane w czeskiej części Gór Opawskich, na południe od Zlatych Hor. Poniżej samej świątyni bije źródło, którego woda uchodzi za cudowną lub leczniczą.

Wody do badań pobierano z sześciu punktów zlokalizowanych na terenie południowo-zachodniej Polski i w Republice Czeskiej w pobliżu granicy; miejsca pobierania próbek wód przedstawiono na mapie (ryc. 1).



1, 2	Świeradów Zdrój
3	Źródło Karola
4	Źródło Ustroń
5	Czarna Wiselka
6	Zlaté Hory

Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1 Mapa z zaznaczonymi miejscami pobierania próbek

Próbki do badań zostały pobrane w maju 2017 r. z ujęć wód zdrojowych na terenie południowo-zachodniej Polski i Czech, zgodnie z normą dotyczącą pobierania próbek [8]. Pobrane próbki przewieziono do laboratorium, gdzie doprowadzono je do temperatury pokojowej oraz przesączono przez sączonek o wielkości

porów 45 μm , a następnie przekazano do dalszych badań. Do analizy jonowej wykorzystano chromatograf jonowy Metrohm 850 Professional IC z wysoko-sprawną supresją sekwencyjną, wyposażony w automatyczny podajnik próbek 858 Professional Sample Processor. W metodzie oznaczania anionów używano kolumny Metrosep A Supp 5 150/4 wraz z kolumną ochronną C4 Guard 4.0 oraz stosowano eluent w postaci mieszaniny 3,2 mmol Na_2CO_3 i 1,0 mmol NaHCO_3 . W metodzie oznaczania kationów używano kolumny Metrosep C4 150/4 wraz z kolumną ochronną C4 Guard. Stosowano eluent w postaci mieszaniny 1,7 mmol HNO_3 i 0,7 mmol kwasu dipikolinowego. W obu metodach stężenie jonów w próbkach wyznaczono opierając się na wynikach pomiaru przewodności elektrolitycznej. W wodzie oznaczano jony nieorganiczne, aniony: F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} i kationy: Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} . Jony oznaczano zgodnie z normą dla oznaczeń wykonywanych techniką chromatografii jonowej [9–10].

Analizę wielopierwiastkową wykonano za pomocą spektrometru mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną firmy Agilent, zgodnie z odpowiednią normą [11]. Metoda ICP-MS wykorzystuje plazmę jako źródło jonizacji oraz spektrometr mas jako analizator wygenerowanych w plazmie jonów. Analizowana próbka ulega jonizacji w plazmie, która polega na wprowadzeniu aerozolu roztworu próbki do plazmy, gdzie następuje odparowanie rozpuszczalnika i jonizacja cząsteczek. Powstałe jony są transportowane do spektrometru masowego, w którym następuje rozdzielanie jonów, a następnie formowane są one w wiązkę i kierowane do analizatora jonów, którego zadaniem jest rozdzielnie wiązki jonów według stosunku masy do ładunku. Za pomocą spektrometru mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną oznaczono pierwiastki: chrom, mangan, nikiel, miedź, arsen, kadm, antymon, bar i ołów. Dodatkowo, podczas pobierania próbek zmierzono temperaturę powietrza oraz temperaturę wody. Wszystkie analizy przeprowadzono w akredytowanym laboratorium, zgodnie z harmonogramem jakości, każdą próbkę analizowano dwukrotnie, dodatkowo analizowano próbkę ślepa, próbkę powtórzoną oraz wzorzec sprawdzający serię pomiarową.

3. Wyniki badań

Wyniki analizy wielopierwiastkowej badanych wód zamieszczono w tabeli 1 (punkty poboru w odniesieniu do mapy oznaczono numerami od 1 do 6). Rezultaty przyrównano do wartości maksymalnych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód stołowych. Zarówno najwyższe, jak i przekroczone wartości zanotowano w przypadku manganu (Mn) dla wody radonowej pobranej z uzdrowiska Świeradów Zdrój (0,773 i 0,795 mg/dm^3). Te same wody wykazują podwyższone stężenie chromu (0,00884 mg/dm^3 oraz 0,00941 mg/dm^3), niklu (0,0102 mg/dm^3

i 0,0102 mg/dm³) i arsenu (0,0108 mg/dm³ oraz 0,00132 mg/dm³). W przypadku pozostałych próbek wód stężenia analitów mieszczą się w dopuszczalnych i określonych przez rozporządzenie [12] granicach lub są poniżej zakresu oznaczalności metody. We wszystkich oznaczanych próbkach zawartość antymonu jest poniżej zakresu oznaczalności, podobnie jest w przypadku kadmu dla wszystkich próbek, poza próbką pobraną z punktu Czarna Wisielka (0,00034 mg/dm³), odnotowano stężenia poniżej zakresu oznaczalności. Oznaczane stężenia baru zawierały się w zakresie od 0,0247 do 0,213 mg/dm³ i mieszczą się one w dopuszczalnych stężeniach wyznaczonych przez ministra środowiska.

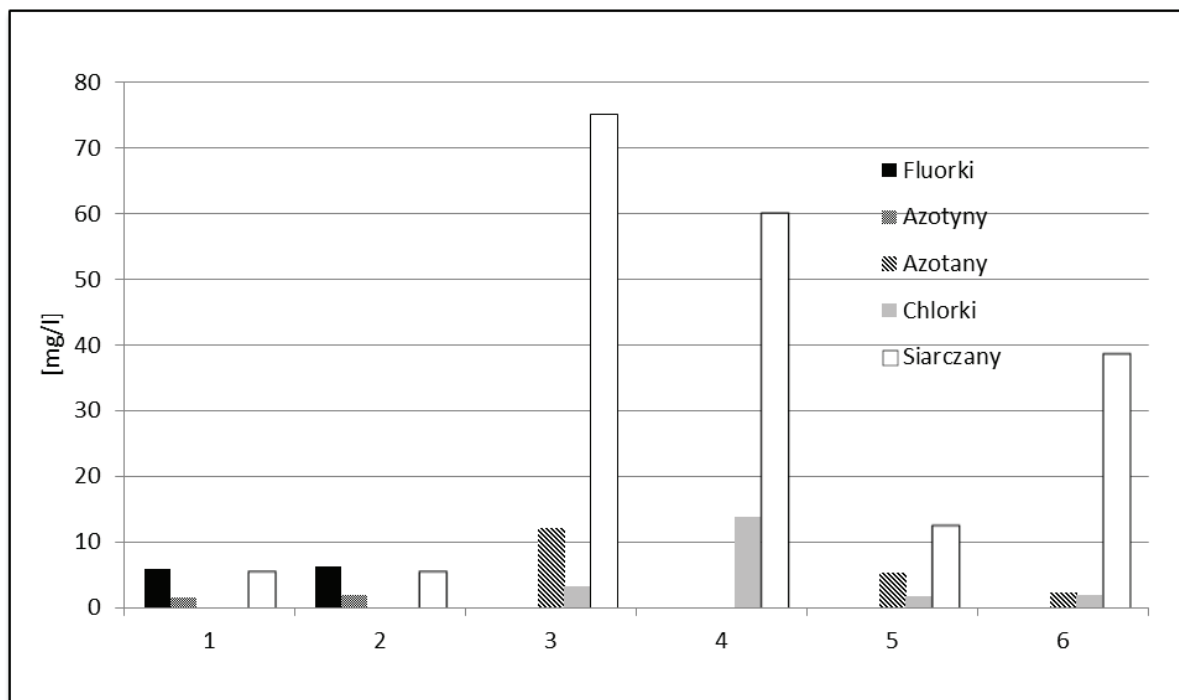
T a b e l a 1

Wyniki analizy wielopierwiastkowej badanych wód

Metale	Cr	Mn	Ni	Cu	As	Cd	Sb	Ba	Pb
Nr	mg/dm ³	mg/dm ³	mg/ dm ³	mg/ dm ³	mg/ dm ³	mg/ dm ³	mg/ dm ³	mg/ dm ³	mg/ dm ³
466 RMZ	0,05	0,5	0,02	1,0	0,01	0,003	0,005	1,0	0,01
1	0,00884	0,773	0,0102	0,00704	< 0,00108	< 0,00005	< 0,00005	0,071	0,00018
2	0,00941	0,795	0,0102	0,0102	< 0,00132	< 0,00005	< 0,00005	0,0746	0,00017
3	0,00088	0,119	0,00055	0,00395	< 0,00005	< 0,00005	< 0,00005	0,213	< 0,00005
4	0,00085	0,0001	0,00062	0,0049	< 0,00005	< 0,00005	< 0,00005	0,0247	< 0,00005
5	0,00083	0,0374	0,00535	0,00431	< 0,00005	0,00034	< 0,00005	0,0762	0,00008
6	0,000145	< 0,00005	0,00109	0,0173	0,00016	< 0,00005	< 0,00005	0,112	< 0,00005

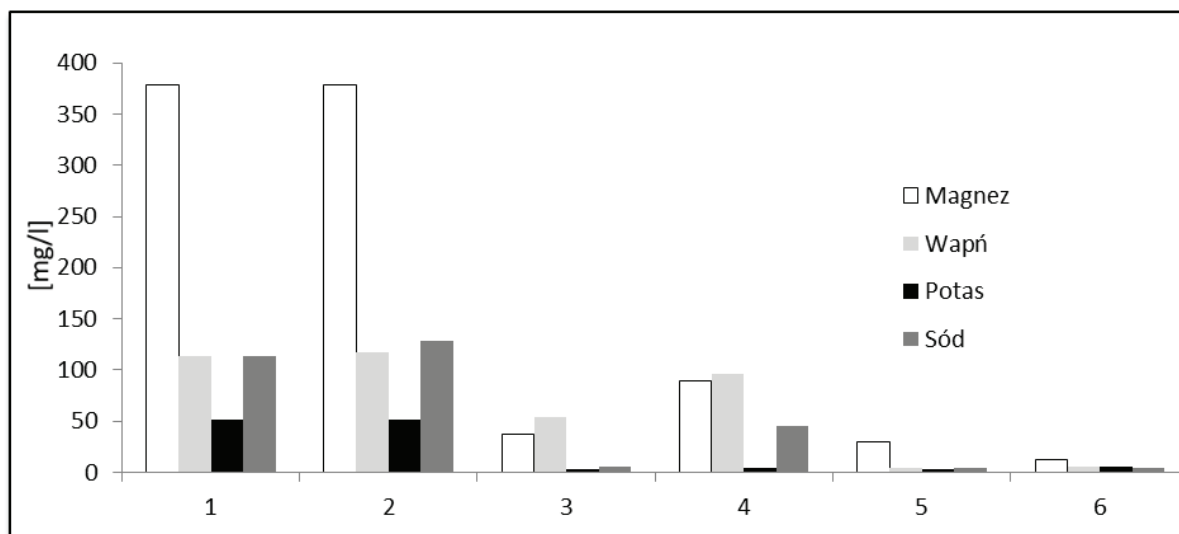
Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

Wyniki badań otrzymane za pomocą chromatografu jonowego zaprezentowano w postaci wykresów (ryc. 2 i 3). W przypadku stężenia kationów najwyższą zawartość jonów odnotowano dla próbek pobranych w uzdrowisku Świeradów Zdrój, woda radonowa z tego rejonu charakteryzuje się wysoką zawartością wapnia, magnezu, sodu oraz potasu w porównaniu do pozostałych wód. Woda zdrojowa z uzdrowiska Świeradów Zdrój także charakteryzuje się wysoką zawartością azotynów, ich stężenie wynosi ok. 2 mg/dm³ i znacznie przekracza dopuszczalne w rozporządzeniu wartości (maksymalne dopuszczalne stężenie to 0,1 mg/l). Przekroczenia zanotowano również dla stężenia fluorków (ok. 6 mg/dm³). Wody te wykazują natomiast bardzo niskie stężenie chlorków (< 0,05 mg/dm³) oraz siarczanów (ok 6 mg/dm³) w porównaniu do pozostałych przeanalizowanych próbek, w których dominują jony siarczanowe (Źródło Karola – 75,2 mg/dm³).



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 2. Stężenie anionów w wodach zdrojowych



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Stężenie kationów w wodach zdrojowych

4. Podsumowanie

Najbardziej specyficzne zawartości badanych analitów odnotowano w wodach pochodzących z ujęć uzdrowiska w Świeradowie Zdroju. W przypadku analizy wielopierwiastkowej stężenie manganu jest stosunkowo wysokie i przekracza zawartą w rozporządzeniu wartość maksymalną, podobnie jest w przypadku stężenia

nia jonów fluorkowych, azotynowych oraz jonów magnezu. Natomiast wody te wykazują zadziwiająco niskie stężenie jonów chlorkowych oraz siarczanowych, które zwykle dominują w wodach podziemnych i powierzchniowych. Warto nadmienić, że wody te pochodzą z własnych odwiertów, a ich radoczynność związana jest z rozpadem substancji promieniotwórczych, wody te mają nieco wyższą temperaturę oraz zawierają rozpuszczony gaz szlachetny – radon, który nadaje im specyficzne właściwości lecznicze. Analiza wód z pozostałych uzdrowisk nie wykazała żadnych przekroczeń, natomiast odnotowano podwyższone stężenie składników mineralnych, co związane jest z ich leczniczymi właściwościami. Wody lecznicze zawdzięczają swoje specyficzne właściwości dużej zawartości niektórych składników mineralnych lub związane są z zawartością tzw. składników swoistych albo też odpowiednią ich proporcją. Mają one silne działanie farmakologiczne, dlatego mogą być stosowane tylko według wskazań lekarskich. Pamiętać należy, że wody lecznicze działają tak jak lekarstwo i nie można ich przedawkować, konieczne jest rzetelne informowanie konsumentów o ograniczeniach dotyczących maksymalnej dziennej ilości spożywanej naturalnej wody leczniczej, która często traktowana jest jako woda codziennego użytku*.

Literatura

- [1] A d a m o w i c z A.F., *O wodach mineralnych w guberni kowieńskiej*, „Pamiętnik Towarzystwa Lekarskiego Warszawskiego” Ser. W 1851, nr 2, s. 75–84.
- [2] B r u s z e w s k a B., *Warunki geotermiczne Dolnego Śląska*, „Przegląd Geologiczny” 2000, nr 7, s. 639–643.
- [3] O r z e p o w s k i W., P u l i k o w s k i K., *Magnesium, calcium, potassium, and sodium content in groundwater and surface water in arable lands in the commune Kąty Wrocławskie*, „Journal of Elementology” 2008, Vol. 13, No. 4, s. 605–614.
- [4] C i ę ż k o w s k i W., *Jednostka hydrogeologiczna szczaw Gór Izerskich*, „Kwartalnik Geologiczny” 1983, nr 3, s. 595–604.
- [5] C i ę ż k o w s k i W., *Szczawy i wody radonowe bloku karkonosko-izerskiego*, [w:] *Sudety Zachodnie od wendu do czwartorzędu*, red. W. Ciężkowski, J. Wojewoda, A. Żelaźniewicz, Wind, Wrocław 2003, s. 225–236.
- [6] F i s t e k J., *Wody mineralne Świeradowa Zdroju*, [w:] *Przewodnik 40 Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Zgorzelec 24–27.08.1967*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1967, s. 76–78.
- [7] M i c h a l i k A., *Pionowa strefowość wód chlorkowych (solanek) w rejonie Ustronia*, „Biuletyn Instytut Geologicznego” 1978, [nr] 312, s. 5–25.
- [8] PN-ISO 5667-4: 2017-10 – Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 4: Wytyczne pobierania próbek z jezior naturalnych i sztucznych zbiorników zaporowych.

* Praca została sfinansowana ze środków własnych Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych.

- [9] PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012 – Jakość wody. Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej. Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów.
- [10] 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.
- [11] PN-EN ISO 17294-2:2016-11 – Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS). Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków.
- [12] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód stołowych, Dz.U. z 2011 r. nr 85, poz. 466.

*AGNIESZKA CYGAN
EWELINA ŚLĘZAK*

MULTI-PARAMETRIC EVALUATION OF SPA WATERS CAPTURED FROM THE SOUTH-WEST OF POLAND

Keywords: multielemental analysis, spa waters, ion chromatography.

Spring water waters are found in various places on earth, but Poland is a country rich in their sources. The chemical composition of groundwater depends on the method of their supply, hydrodynamic properties of the aquifer and anthropogenic interactions. Healing waters have an elevated level of characteristic minerals, which allows their proper proportions to support treatment or eliminate various diseases. The work presents the characteristics, chemical composition and properties of selected spa waters from different parts of south-western Poland. In water samples taken from six points, the content of metals and ions was assessed. The obtained results were compared to the maximum values contained in the Regulation of the Minister of the Environment [12]. Exceeded maximum values were noted for the content of manganese and nitrite ions in water taken from the spa Świeradów Zdrój. Analysis of waters from other spas did not show exceedances of the maximum values set by the Minister of the Environment, but the concentrations of selected analytes are increased.