

Katarzyna WAȦTOR
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,
WGGiOŚ, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: katarzyna.wator@agh.edu.pl

Technika Poszukiwań Geologicznych
Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 2/2015

OCENA LECZNICZEGO CHARAKTERU WÓD Z WYKORZYSTANIEM NIEPEWNOŚCI POMIARU W WODACH UZDROWISKA BUSKO-ZDRÓJ

STRESZCZENIE

Wody lecznicze, jako kopaliny, podlegają ustawie Prawo geologiczne i górnicze z dnia 9 czerwca 2011 roku (Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981 – PGG, 2011). Wody podziemne niezanieczyszczone pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, charakteryzujące się naturalną zmiennością parametrów fizykochemicznych, mogą zostać uznane za lecznicze, jeżeli spełniają przynajmniej jeden z wymienionych w tym akcie prawnym warunków dotyczących minimalnych stężeń składników swoistych. Ocena leczniczego charakteru wód może być dokonana metodą deterministyczną poprzez odniesienie wprost uzyskanych wartości stężeń wskaźników swoistych do obowiązujących wartości progowych. Popularna jest również metoda zaproponowana przez Ciężkowskiego (red. 2007), zgodnie z którą do wartości progowej odnoszone są średnie stężenia składników swoistych pomniejszone o dwa odchylenia standardowe. Jest to jeden z możliwych wariantów metody probabilistycznej. W niniejszej pracy przedstawiono przykład oceny leczniczego charakteru wód poziomu kredowego występujących w rejonie Buska-Zdroju na podstawie wyników oznaczenia składników swoistych tych wód: stężenia związków siarki(II) oraz jonów jodkowych metodą probabilistyczną, z wykorzystaniem niepewności pomiaru.

SŁOWA KLUCZOWE

Wody lecznicze, ocena właściwości, metoda paraboliczna

* * *

WPROWADZENIE

Wody lecznicze, jako kopaliny, podlegają ustawie *Prawo geologiczne i górnicze* z dnia 9 czerwca 2011 roku (Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981 – PGG, 2011). Wody podziemne niezanieczyszczone pod względem chemicznym i mikrobiologicznym charakteryzujące się naturalną

zmiennością parametrów fizykochemicznych mogą zostać uznane za lecznicze, jeżeli spełniają przynajmniej jeden z wymienionych w tym akcie prawnym warunków dotyczących minimalnych stężeń składników swoistych.

Ocena leczniczych właściwości wód podziemnych może być przeprowadzona na podstawie udokumentowanych badań trwających co najmniej trzy lata (Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565 – RMZ, 2006).

Ocena ta najczęściej wykonywana jest metodą deterministyczną, w której uzyskane wartości stężeń wskaźników swoistych bezpośrednio porównuje się z obowiązującymi wartościami progowymi. Popularna jest również metoda zaproponowana przez Ciężkowskiego (red. 2007), zgodnie z którą do wartości progowej odnoszone są średnie stężenia składników swoistych pomniejszone o dwa odchylenia standardowe. Jest to jeden z możliwych wariantów metody probabilistycznej.

Coraz częściej jednak w sprawozdaniu z badań, wraz z wynikiem badania uzyskujemy informację o niepewności, z jaką został on wyznaczony. Jest to między innymi skutek posiadania przez laboratoria wykonujące analizy fizykochemiczne wód systemu jakości zgodnego z normą *PN-EN ISO/IEC 17025:2005: Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących* (ISO 2005). Norma ta narzuca na laboratoria obowiązek podawania niepewności wyniku pomiaru zawsze wtedy, gdy ma on być wykorzystany w ocenie zgodności z wymaganiami prawa, bądź na jego podstawie podejmowane są ważne decyzje.

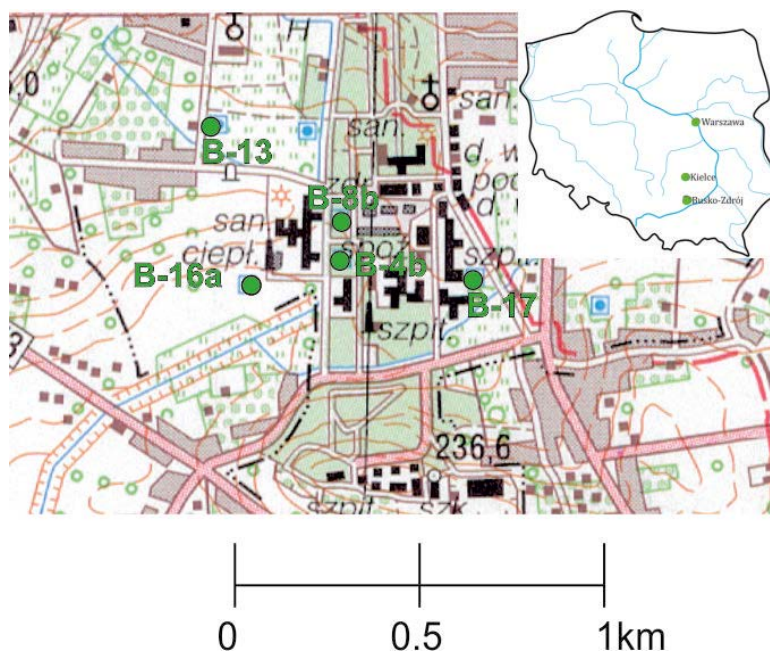
Niepewność jest definiowana przez ISO, jako *parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący się rozrzutem wartości, które można w sposób uzasadniony przypisać wielkości mierzonej* (ISO 1993). Definicja metrologiczna wykazuje, że niepewność wyraża *rozrzut wartości, które mogą być rozsądnie przypisane do wielkości mierzonej* (Eurachem 2006). Niepewność szacowana w laboratorium obejmuje wszystkie etapy postępowania analitycznego. Wykorzystuje się tu różne metody szacowania niepewności, które pozwalają na uwzględnienie zarówno efektów przypadkowych (np. analiza próbek dublowanych), jak i systematycznych (np. badania biegłości, analiza Certyfikowanych Materiałów Referencyjnych lub próbek znaczonych) (Eurachem 2006). Pozwala to na zastosowanie przy ocenie leczniczego charakteru wód innego wariantu metody probabilistycznej, wykorzystującej niepewność oznaczeń zaproponowanego przez Wątor (2013) i opartego na publikacjach (Eurachem 2007; ISO 2008; ISO 2006; Kmiecik 2011).

W niniejszej pracy przedstawiono przykład oceny leczniczego charakteru wód poziomu kredowego występujących w rejonie Buska-Zdroju na podstawie wyników oznaczeń stężenia związków siarki(II) oraz jonów jodkowych metodą probabilistyczną z wykorzystaniem niepewności pomiaru. Są to składniki swoiste badanych wód. Wody te są szeroko wykorzystywane w balneologii. Kąpiele siarczkowe zalecane są przede wszystkim osobom z chorobami skórnymi (m.in. łuszczyca), reumatycznymi, chorobą zwyrodnieniową stawów czy miażdżycą naczyń tętniczych. Wody siarczkowe działają również odtruwająco w przypadku zatrucia metalami ciężkimi (m.in. ołowiem, arsenem, rtęcią). Ponadto mają korzystny wpływ na gospodarkę tłuszczową w organizmie (Goszcz i in. 1997; Kucharski,

Śliwińska 2006; Legwant i in. 2013). Jod natomiast jest ważnym pierwiastkiem regulującym funkcje działania tarczycy oraz układu nerwowego. Niedobór tego mikroelementu jest przyczyną występowania różnych osłabień funkcji metabolicznych. Nadmiar jodu również jest niekorzystny dla człowieka. Wywołuje nadczynność tarczycy i szereg innych niekorzystnych zmian (Selinus i in. 2005).

1. OBSZAR BADAŃ

Badaniami objęto wody lecznicze z ujęć zlokalizowanych w Busku-Zdroju. Miejscowość ta położona jest w województwie świętokrzyskim, w powiecie buskim, w gminie Busko-Zdrój. Leży ona w odległości około 50 km na południe od Kielc oraz 230 km od Warszawy (rys. 1).



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań (Szczęśniak-Szlagowska i in. 2011 ze zmianami)

Fig. 1. Location of Busko-Zdrój (Szczęśniak-Szlagowska i in. 2011 with changes)

2. CHARAKTERYSTYKA BADANYCH WÓD

W rejonie Buska-Zdroju występują m.in. złoża wód leczniczych chlorkowo-sodowych, siarczkowych, jodkowych (Cl-Na, H₂S, I), związanych głównie z utworami kredy (piaskowce cenomanu i margle santonu). Analizie poddano wody z ujęć leżących w miejscowości Busko-Zdrój: B-4b Aleksander, B-8b Michał, B-13 Anna, B-16a-Wiesława i B-17-Ignacy

(rys. 1). Wody te charakteryzują się stabilnym składem chemicznym (Wątor, Kmiecik 2015). W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę wód z badanych ujęć.

Tabela 1

Charakterystyka chemiczna wód z badanych ujęć poziomu kredowego

Table 1

Chemical characteristic of waters from the tested intakes

Nazwa ujęcia (lokalizacja na rys. 2)	Charakterystyka składu chemicznego wg formuły Kurlowa I, F, Fe, H ₂ S [mg/L] M [g/L] (rok analizy)	Typ wody wg RMZ, 2006	Typ wody leczniczej
B-4b Aleksander	$I^{2,4}F^{0,6}H_2S^{28,6}$ $M_{13,8} \frac{Cl^{81}SO_4^{14}}{Na^{80}} T^{12,2}$ (2010)	1,40% Cl-Na, H ₂ S, I	woda chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa
B-8b Michał	$I^{1,9}F^{1,2}H_2S^{45,2}$ $M_{13,2} \frac{Cl^{79}SO_4^{17}}{Na^{81}} T^{12,4}$ (2002)	1,32% Cl-Na, H ₂ S, I	woda chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa
B-13 Anna	$I^{1,7}F^{0,9}H_2S^{40,4}$ $M_{12,4} \frac{Cl^{79}SO_4^{17}}{Na^{80}} T^{11,2}$ (2000)	1,24% Cl-Na, H ₂ S, I	woda chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa
B-16a Wiesława	$I^{1,9}F^{1,1}H_2S^{35,9}$ $M_{13,9} \frac{Cl^{80}SO_4^{17}}{Na^{79}} T^{15,9}$ (1999)	1,39% Cl-Na, H ₂ S, I	woda chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa
B-17 Ignacy	$I^{2,0}F^{1,1}H_2S^{53,2}$ $M_{14,3} \frac{Cl^{78}SO_4^{19}}{Na^{80}} T^{12,2}$ (2003)	1,43% Cl-Na, H ₂ S, I	woda chlorkowo-sodowa, siarczkowa, jodkowa

3. METODYKA BADAŃ

Oceny leczniczego charakteru analizowanych wód poziomu kredowego dokonano na podstawie wyników analiz stężenia związków siarki(II) oraz jonów jodkowych z lat 2005–2015.

Próbki wody z ujęć pobierane były przez jednego akredytowanego próbobiorcę z Laboratorium Hydrogeochemicznego Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050). Przy poborze stosowano wytyczne zawarte w polskiej normie PN-ISO 5667-11:2004, Katalogu wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania (Witeczak i in. 2013) oraz praktycznych wskazówek opisanych przez Zdechlika i in. (2013).

W przypadku obu analizowanych składników swoistych wód leczniczych niezwykle istotne jest właściwe pobranie próbki. Przed poborem należy upewnić się, że nastąpiło właściwe przepłukanie ujęcia i woda charakteryzuje się stabilnym składem chemicznym. W tym celu wykonuje się terenowe pomiary wybranych wskaźników (m.in. pH, PEW, T) w kilku-

minutowych odstępach. Jeżeli są stabilne i zmieniają się tylko w dopuszczalnych zakresach wartości, wówczas można przystąpić do właściwego poboru próbki. Zaleca się stosować naczynia szklane, umożliwiające pobór bez dostępu powietrza. W przypadku oznaczania związków siarki(II) próbkę należy odpowiednio utrwalić. W metodzie tiometrykometrycznej stosuje się diwersenian sodu jako substancję konserwującą. Tak utrwalona próbka jest trwała przez około 5 dni.

Oznaczenia stężenia związków siarki(II) oraz jonów jodkowych wykonywane były w akredytowanych laboratoriach, odpowiednio Laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie (AB 176) oraz w laboratorium hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Oba laboratoria stosują metody referencyjne, zalecane do badań składu chemicznego wód podziemnych (Standard Methods 2011; Witczak i in. 2013), zwalidowane pod kątem oznaczania wybranych wskaźników w wodach leczniczych. Podstawowe parametry metod oznaczania związków siarki(II) oraz jonów jodkowych w wodach zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Charakterystyka metod wykorzystanych do oznaczania stężenia składników swoistych badanych wód

Table 2

Characteristics of the method used in the determination of specific compounds of tested waters

Analizowany wskaźnik	Metoda analityczna	Numer normy/procedury	Granica oznaczalności [mg/L]	Ulab* [%]
Związki siarki (II)	miareczkowa (tiometrykometryczna)	PN-82/C-04566/03 (ISO, 1982)	0,04	20,0
Jony jodkowe	spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS)	PN-EN ISO 17294-1:2007 (ISO, 2007) PN-EN ISO 17294-2:2006 (ISO, 2006a))	0,01	24,7

* Względna niepewność pomiaru deklarowana przez laboratorium (poziom prawdopodobieństwa 95%, współczynnik rozszerzenia $k = 2$). Podana niepewność obejmuje proces poboru próbek.

Oznaczanie związków siarki(II) w wodach jest utrudnione, gdyż w zetknięciu z powietrzem ulegają one łatwemu i szybkiemu utlenieniu. Dlatego zaleca się wykonywać analizy w terenie, bezpośrednio po poborze próbki. W przypadku przewożenia próbek do laboratorium istotne jest zastosowanie właściwych substancji utralających oraz pobranie próbek bez dostępu powietrza. Należy jednak pamiętać, że wyniki te będą charakteryzować się gorszą precyzją i dokładnością (Witczak i in. 2013).

Również oznaczanie stężeń jodków w badanych próbkach jest utrudnione, z uwagi na wysokie zawartości jonów chlorkowych. W takim przypadku zastosowanie metod z użyciem elektrod jonoselektywnych, a nawet chromatografii jonowej nie jest możliwe, gdyż interferencje są zbyt duże, a uzyskane wyniki charakteryzują się zbyt małą dokładnością i precyzją.

4. ANALIZA DANYCH

Opierając się na uzyskanych wynikach analiz stężeń związków siarki(II) oraz jonów jodkowych dokonano oceny leczniczego charakteru badanych ujęć wód podziemnych z wykorzystaniem niepewności pomiaru. Podstawowe statystyki opisowe stężeń związków siarki(II) oraz jonów jodkowych w wodach z poszczególnych ujęć przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Podsumowanie wyników analiz związków siarki(II) oraz jonów jodkowych

Table 3

Summary of analysis results

Nazwa ujęcia	Wartość średnia [mg/L]	Odchylenie standardowe [mg/L]	Min [mg/L]	Max [mg/L]
związki siarki(II)				
B-4b Aleksander	23,64	3,77	18,00	31,36
B-8b Michał	38,07	5,11	31,00	46,40
B-13 Anna	42,84	7,18	34,00	59,20
B-16a Wiesława	38,80	8,32	19,89	55,20
B-17 Ignacy	47,12	10,42	29,68	67,20
jony jodkowe				
B-4b Aleksander	1,57	0,57	0,57	2,43
B-8b Michał	1,51	0,91	0,33	3,57
B-13 Anna	1,50	0,95	0,34	3,20
B-16a Wiesława	1,75	1,38	0,58	6,04
B-17 Ignacy	1,63	0,75	0,60	2,89

Stosując metodę deterministyczną oceny leczniczego charakteru badanych wód, do wartości progowej odniesiono bezpośrednio średnie stężenie tego wskaźnika. Zarówno w przypadku związków siarki(II), jak i jonów jodkowych uzyskane wartości średnie stężeń (tab. 3) przekraczają wartość progową określoną w aktach prawnych na poziomie 1 mg/L, co pozwala stwierdzić, że są to wody siarczkowe, jodkowe. Jednakże w przypadku odniesienia do wartości progowej pojedynczych wyników powoduje, że okresowo stężenie jonów jodkowych nie osiąga wartości progowej (min w tab. 3).

W metodzie probabilistycznej w celu oceny leczniczego charakteru wód do wartości progowej określonej w PGG, 2011 i RMZ, 2006 odniesiono wartość średniej pomniejszoną o niepewność wartości średniej ($\bar{x} - U_{\text{średniej_lab}}$) według metodyki zaproponowanej w pracy Wątor (2013) (tab. 4). Uwzględniono niepewność deklarowaną przez laboratorium:

$$U_{\text{średniej_lab}} = \frac{U_{\text{lab}}}{\sqrt{n}}$$

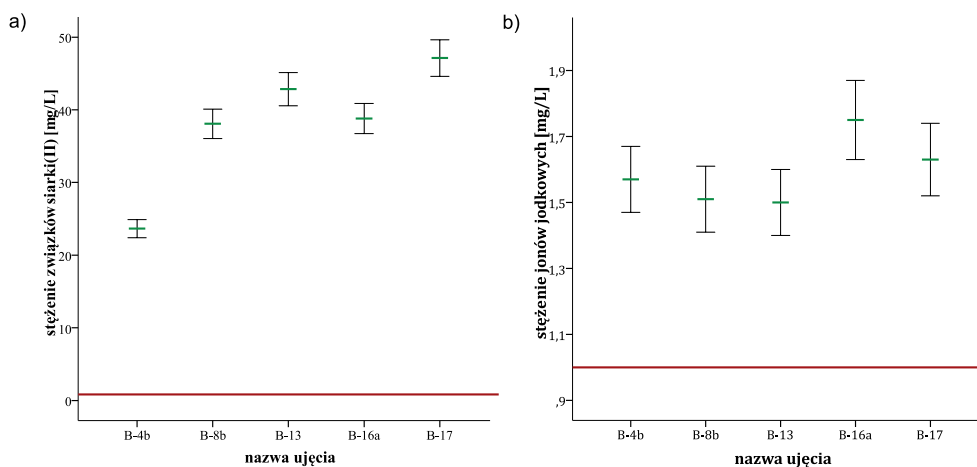
gdzie:

- U_{lab} – wartość niepewności oznaczeń deklarowana przez laboratorium (uwzględniająca niepewność związaną z poborem próbek),
- n – liczba próbek.

Uwzględnienie niepewności oznaczeń w badaniach zgodności nabiera szczególnego znaczenia, kiedy wyniki analiz znajdują się blisko wartości progowych, decydujących o zaklasyfikowaniu wód podziemnych do wód leczniczych (Kmieciak 2011). Wszędzie tam, gdzie niepewność ma być wykorzystana w procesie podejmowania decyzji należy wcześniej określić odpowiednie reguły (Eurachem 2007), które pozwolą stwierdzić, czy wartość progowa została osiągnięta, czy też nie (tzw. reguły decyzyjne).

Na potrzeby prezentowanej pracy reguła ta została zdefiniowana w następujący sposób – parametr może zostać uznany za składnik swoisty świadczący o leczniczym charakterze wód z analizowanych ujęć wówczas, gdy wartość średnia jego oznaczeń pomniejszona o wartość niepewności leży powyżej obowiązującej wartości progowej. Innymi słowy jest to taka wartość stężeń składnika swoistego, przy której możemy z poziomem ufności równym 95% stwierdzić, że wartość progowa została osiągnięta.

Wyniki oceny charakteru leczniczego wód z uwzględnieniem niepewności pomiaru zestawiono w tabeli 4 i na rysunku 2.



Rys. 2. Odniesienie wyników analizy do wartości progowych (linia ciągła) dla średniego stężenia związków siarki(II) (a) oraz jonów jodkowych (b) w wodach leczniczych ujęć poziomu kredowego z uwzględnieniem niepewności pomiaru

Fig. 2. Comparison of analysis results to threshold values (solid line) for mean concentration of sulphur(II) compounds (a) and iodide ions (b) in the curative waters from Cretaceous aquifer intakes with measurement uncertainty application

Po zastosowaniu metody probabilistycznej do oceny leczniczego charakteru wód poziomu kredowego występujących w rejonie Buska-Zdroju, zgodnie ze zdefiniowaną wyżej re-

Tabela 4

Odniesienie wyników analizy do wartości progowych dla związków siarki(II) oraz jonów jodkowych w wodach leczniczych ujęć poziomu kredowego w metodzie probabilistycznej

Table 4

Comparison of analysis results to threshold values for sulphur (II) compounds and iodide ions in curative waters from Cretaceous level intakes, probabilistic method

Wskaźnik	Wartość progowa wg RMZ, 2006 PGG, 2011 [mg/L]	\bar{x} – $U_{\text{średniej lab}}$ [mg/L]				
		B-4b Aleksander	B-8b Michał	B-13 Anna	B-16a Wiesława	B-17 Ignacy
Jony jodkowe [mg/L]	1	1,47	1,41	1,40	1,63	1,52
Związki siarki(II) [mg/L]	1	22,38	36,04	40,55	36,73	44,60
Typ hydrogeochemiczny z uwagi na zawartość składników swoistych		woda siarczkowa, jodkowa				

gułą decyzyjną (*granica decyzji to taka wartość stężeń składnika swoistego, przy której możemy z poziomem ufności równym 95% stwierdzić, że wartość progowa została osiągnięta*) możemy zauważyć, że dla stężeń związków siarki(II) wartość progowa została osiągnięta. Analogiczną sytuację obserwujemy dla stężenia jonów jodkowych. Dla każdego z pięciu badanych ujęć wyznaczone dolne granice przedziałów niepewności leżą zdecydowanie powyżej wartości progowych obowiązujących w aktualnych przepisach prawnych (tab. 4, rys. 2).

WNIOSKI

Ocena leczniczego charakteru wód z ujęć B-4b Aleksander, B-8b Michał, B-13 Anna, B-16a Wiesława i B-17 Ignacy została oparta na wynikach stężeń związków siarki(II) oraz jonów jodkowych z lat 2005–2015. W ocenie tej zastosowano podejście probabilistyczne z wykorzystaniem laboratoryjnej niepewności pomiaru. Ocena taka jest możliwa, gdyż wszystkie oznaczenia były wykonywane przez to samo akredytowane laboratorium (Laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie – w przypadku związków siarki (II) oraz Laboratorium Hydrogeochemiczne katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie dla jonów jodkowych), a próbki do analiz pobierał za każdym razem ten sam akredytowany próbobiorca, z wykorzystaniem takiej samej procedury poboru. Dla wszystkich badanych ujęć eksploatujących wody poziomu kredowego wartość progowa została osiągnięta. Na tej podstawie wody te uznano za wody siarczkowe, jodkowe.

Zastosowanie w metodzie probabilistycznej niepewności oznaczeń pozwala uwzględnić w ocenie zmienności nie tylko efekty przypadkowe związane z rozrzutem wyników, ale także udziały wynikające z błędów systematycznych. Efekty te mogą się wzajemnie niwelować, dając w rezultacie mniejsze przedziały zmienności niż uzyskuje się wyznaczając jedynie wartość odchylenia standardowego serii pomiarów. Ponadto zastosowanie niepewności po-

miaru pozwala na zastosowanie metody probabilistycznej w ocenie leczniczego charakteru wód już dla pojedynczego wyniku pomiaru.

LITERATURA

- CIEŹKOWSKI W. red., 2007 — Dopuszczalne wahania eksploatacyjnych i fizyczno-chemicznych parametrów wód leczniczych. Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- EURACHEM, 2006 — Estimation of measurement uncertainty arising from sampling. EURACHEM.
- EURACHEM, 2007 — Use of uncertainty information in compliance assessment. EURACHEM.
- GOSZCZ A., KOSTKA-TRĄBKA E., GRODZIŃSKA L., SŁAWIŃSKI M., BIEROŃ K., JACHYM R., KUCHARSKI K., GRYGLEWSKI R.J., 1997 — Wpływ kuracji pitnej wodą siarczkową ze źródła Wiesława z uzdrowiska Busko-Zdrój na gospodarkę lipidową, układ fibrynolityczny i trombogenezę płytkową u pacjentów z miażdżycą. *Polski Merkuriusz Lekarski*, TIII, nr 13.
- ISO, 1982 — PN-C-04566-03:1982 – Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą tiomerkurytryczną.
- ISO, 1993 — International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology.
- ISO, 2005 — PN-EN ISO/IEC 17025:2005: Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorujących.
- ISO, 2006 — PN-ISO 10576-1: 2006 – Metody statystyczne – Wytyczne oceny zgodności z określonymi wymaganiami – Część 1: Zasady ogólne.
- ISO, 2006a — PN-EN ISO 17294-2:2006 – Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków.
- ISO, 2007 — PN-EN ISO 17294-1:2007 – Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne.
- ISO, 2008 — PN-ISO 5667-1:2008, Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 1: Wytyczne opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania.
- KMIECIK E., 2011 — Metodyczne aspekty oceny stanu chemicznego wód podziemnych. Wydawnictwo AGH, Kraków.
- KUCHARSKI K., ŚLIWIŃSKA J., 2006 — Poszukiwania badawcze z ostatniego 40-lecia nad działaniem leczniczym wód siarczkowych w Busku-Zdroju (1965–2005). *Balneologia Polska* XLVIII, 3, s. 142–149.
- LEGWANT Z., GAWĘDA J., LEGWANT-WÓJCICKA M., KORNECKI W., 2013 — Ocena skuteczności kompleksowego leczenia uzdrowiskowego choroby zwyrodnieniowej stawu kolanowego w Sanatorium „Włókniarz” w Busku-Zdroju. *Studia Medyczne*, 29 (2), s. 167–170.
- PGG, 2011 — Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981 – Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. – Prawo geologiczne i górnicze.
- RMZ, 2006 — Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565 – 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.
- 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 Water and Wastewater 21st edition.
Editors: Clocseri L. S., Greenberg A. E., Eaton A. D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation.
- SZCZĘŚNIAK-SZLAGOWSKA A., KASELA T., LISIK R., GRZEGORZEWSKI G., GRZEGORZEWSKA I., MYŚLIWIEC A., BAŁ M., RABIEJ L., 2011 — Dodatek nr 1 do dokumentacji hydrogeologicznej ustalającej zasoby eksploatacyjne ujęcia wód leczniczych Las Winiarski z utworów górnej kredy. Przedsiębiorstwo Geologiczne Sp. z o. o. Kielc.
- WĄTOR K., 2013 — Przeszrenno-czasowa analiza zmienności składu chemicznego wód leczniczych rejonu Buska-Zdroju, rozprawa doktorska, niepublikowana.
- WITCZAK S., KANIA J., KMIECIK E., 2013 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- WĄTOR K., KMIECIK E., 2015 — Analiza trendów zmian składu chemicznego wód leczniczych z ujęcia B-13 w Busku-Zdroju z wykorzystaniem programu GWSDAT. Przegląd Geologiczny vol. 63, nr 10/2, 1125–1130.
- ZDECHLIK R., DWORNIK M., WĄTOR K., 2013 — Praktyczne aspekty opróbowania wód w systemie monitoringu wód podziemnych. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 456, 659–664.

ASSESSMENT OF CURATIVE WATER CHARACTER WITH THE USE OF MEASUREMENT UNCERTAINTY IN WATER FROM BUSKO SPA

ABSTRACT

Curative water, as minerals, are subject to the Geological and Mining Law (Journal of Laws [Dz. U.] No. 163/2011 item 981 – GML 2011). Groundwaters uncontaminated by chemical and microbiological agents, which exhibit a natural variability of physicochemical parameters can be considered as to be curative when they meet at least one of the conditions set forth in the Law concerning the minimum concentrations of the specific components. An assessment of curative water properties can be conducted using the deterministic method comparing the individual measurement values of specific parameters against threshold values. Another method of assessment for curative water character is the methodology described by Ciężkowski (red. 2007). In this method, threshold values are compared with the mean concentrations of specific components minus two standard deviation. It is a probabilistic approach. In this paper, the assessment of curative water properties is present from the Busko-Zdrój area analyzed for a sulphur(II) compound as well as for iodide ions using the probabilistic method with measurement uncertainty.

KEYWORDS

Curative water, curative character assessment, probabilistic method