

OCENA DYSTRYBUCJI ARSENU W WYBRANYCH WODACH LECZNICZYCH SUDETÓW NA PODSTAWIE FILTRACJI MEMBRANOWEJ I MODELOWANIA SPECJACYJNEGO

EVALUATION OF ARSENIC DISTRIBUTION IN SELECTED CURATIVE MINERAL WATERS FROM THE SUDETES MTS. BASED ON MEMBRANE FILTRATION AND SPECIATION MODELLING

DARIUSZ DOBRZYŃSKI¹, MARCIN STĘPIEŃ¹

Abstrakt. Filtracja membranowa wybranych sudeckich wód leczniczych przez filtry o różnych rozmiarach porów (od 0,1 do 180 μm) pozwoliła zilustrować dystrybucję arsenu w wodzie wywołaną obecnością faz (roztwór, koloidy, zawiesiny) o różnych rozmiarach cząstek. Modelowanie specjacyjne wskazuje, że w większości wód specjacje arsenu (V) przeważają nad specjacjami arsenu (III). Badane wody lecznicze są zwykle w widocznej równowadze redoks dla pary As(V) / As(III).

Słowa kluczowe: arsen, wody podziemne, wody lecznicze, filtracja membranowa, modelowanie specjacyjne, potencjał redoks.

Abstract. Membrane filtration of selected curative mineral waters (Sudetes Mts., SW Poland) by filters of various (from 0.1 to 180 μm) pore size allowed illustrating distribution of arsenic in water which is related to size of forms (solutes, colloids, particulate matter) occurred. Speciation geochemical modelling showed that in most of curative waters, species of As(V) prevails over As(III) species. Studied curative waters are usually in apparent redox equilibrium in terms of As(V) / As(III) redox species pair.

Key words: arsenic, groundwater, curative water, membrane filtration, speciation modelling, redox potential.

WSTĘP

Arsen należy do składników niepożądanych w wodach pitnych z uwagi na właściwości toksyczne i kancerogenne (np. IPCS, 2001; USNRC, 2001; Toxicological Profile for Arsenic, 2007), przy czym uznaje się, że większą toksyczność wykazują specjacje arsenu (III). Światowa Organizacja Zdrowia ustanawiała stopniowo coraz niższe dopuszczalne stężenie arsenu w wodach pitnych, w 1958 r. – 200 ppb, w 1963 r. – 50 ppb. W 1993 r. zaproponowano tymczasowe, dopuszczalne stężenie arsenu w wodach pitnych na poziomie 10 ppb (WHO, 1993), odpowiadające przypuszczalnemu ryzyku wystąpienia raka skóry na poziomie prawdopodobieństwa $6 \cdot 10^{-4}$, i jak dotąd podtrzymano tę wartość

(WHO, 2008) z zastrzeżeniem, że z uwagi na poważne niepewności w ocenie faktycznego ryzyka dla zdrowia przy niskich stężeniach arsenu w wodzie pitnej wartość ta ma charakter prowizoryczny (WHO, 2003). Stężenie 10 ppb As zostało dość powszechnie i automatycznie zaadaptowane, w tym także w Polsce, jako standard jakości wód pitnych i wód butelkowanych. Obniżenie w wielu krajach dopuszczalnego stężenia arsenu w wodach pitnych z 50 do 10 ppb pociągnęło za sobą znaczne koszty i wywołało, szczególnie w USA, poważną dyskusję co do naukowych podstaw nowego standardu.

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: dardob@uw.edu.pl; stempel@uw.edu.pl

Rozwój badań nad wpływem arsenu na organizm człowieka wpłynął także na stosunek do jego ewentualnych właściwości leczniczych. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia (2006) arsen nie znajduje się już wśród składników swoistych nadających wodom potencjalne właściwości lecznicze.

Substancje chemiczne transportowane są w wodach podziemnych w postaci różnych faz i form (roztwór rzeczywisty, koloidy, zawiesiny). Metodyka pobierania próbek ma poważny wpływ na wyniki analizy chemicznej. Poprawna ocena jakości wody w odniesieniu do niektórych parametrów wymaga oddzielenia fazy stałej (zawiesiny). Zwykle dokonuje się tego na drodze filtrowania. Standardową procedurą, przyjmowaną szczególnie przy analizie składników nieorganicznych, jest najczęściej filtrowanie wód przez filtry membranowe o porach wielkości 0,45 μm (np. Witeczak, Adamczyk, 1995; Wilde i in., red., 2002). W przypadku analizy metali zaleca się natychmiastowe filtrowanie próbek wody w terenie i ich zakwaszenie ultraczystym HNO_3 do pH poniżej 2 (APHA, 1999). Na potrzebę filtrowania wskazuje polska norma dotycząca metod utrwalania i postępowania z próbkami wody (PN-EN ISO 5667-3:2005) oraz normy dotyczące wytycznych pobierania próbek różnych rodzajów wód, w tym także próbek wód podziemnych (PN-ISO 5667-11:2004, PN-ISO 5667-18:2004). Na wykorzystywanie norm ISO przy ustalaniu metodyki programu opróbowania

wód pitnych wskazuje również Światowa Organizacja Zdrowia (WHO, 2006).

Polskie rozporządzenia ministra zdrowia dotyczące jakości wód pitnych (2007), wód butelkowanych (2004), czy też badań niezbędnych do ustalenia właściwości wód leczniczych (2006) nie stawiają wymogu filtrowania wód przed poddaniem ich analizie chemicznej, nie odsyłają również w tym względzie do metod zalecanych przez normy. Analizy niefiltrowanych próbek mogą prowadzić do uzyskiwania dalece niemiarodajnych wyników, szczególnie w przypadku oznaczeń metali wykonywanych powszechnie metodami spektrometrycznymi (np. GFAAS, ICP-AES, ICP-MS), w których to metodach standardem jest zakwaszanie próbek wód.

Na ładunek substancji trafiający do organizmu człowieka z wodami pitnymi wpływa stężenie substancji we wszystkich formach, tak rozpuszczonych w wodzie, jak i zawartych w fazie stałej. W celu oceny dystrybucji arsenu w formach o różnej wielkości cząstek przeprowadzono badania składu chemicznego wybranych wód leczniczych, poddając je filtrowaniu przez filtry o różnych wielkościach porów.

Celem pracy była ocena wpływu metody filtracji membranowej na skład chemiczny roztworu i w konsekwencji jego model specjacyjny. Wyniki modelu specyjnego wykorzystywane są przy ocenach środowiskowych i przy konstruowaniu bardziej złożonych geochemicznych modeli wód podziemnych.

METODYKA

Badaniom składu chemicznego poddano wody podziemne z sześciu wytypowanych ujęć, głównie wód leczniczych, w Sudetach: Zdzisław (Łądek-Zdrój), Renata (Długopole-Zdrój), K-200 (Kudowa-Zdrój), J-150 (Jeleniów), Mieszko (Szczawno-Zdrój) i C-2 (Cieplice Śląskie-Zdrój). W terenie wykonano pomiary T, pH, PEW, Eh i oznaczenie H_2S oraz filtrowanie wody przez wymienione poniżej filtry membranowe. Pomiar potencjału redoks skorygowano przy zastosowaniu formuł podanych przez Nordstroma (1977). W filtratach oznaczono w terenie stężenia następujących składników: SO_4 , PO_4 , F, NO_3 , N- NH_3 i Fe^{2+} . Filtrowanie wód wykonano przez filtry o porach wielkości od 0,1 do 180 μm . Wykorzystane zostały następujące filtry: (1) hydrofilowe filtry membranowe wykonane z polifluorku winylidenu (*polyvinylidene fluoride* – PVDF) o porach wielkości: 0,1 μm , 0,22 μm , 0,45 μm i 5 μm ; (2) hydrofilowy filtr membranowy o porach wielkości 1 μm z politetrafluoroetylenem (*polytetrafluoroethylene* – PTFE), (3) nylonowe filtry siatkowe o porach 20 μm , 60 μm i 180 μm . Filtry nie zawierają w swym składzie arsenu i założono brak wpływu rodzaju materiału,

z którego są wykonane, na dystrybucję tego pierwiastka. Filtry zostały *in situ* utrwalone, zgodnie z wymogami laboratorium, przez dodanie ultraczystego HNO_3 (Merck) w proporcji woda:kwas 9:1. Oznaczenia zasadowości i chlorków wykonano w laboratorium Wydziału Geologii UW. Analizy składników kationowych i śladowych wykonano metodą ICP-MS (ACME, Kanada).

Wyniki analizy chemicznej filtratów wykorzystano do obliczeń modelu specyjnego wody przy zastosowaniu programu PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999) i bazy danych termodynamicznych wateq4f.dat. W filtratach badane było całkowite stężenie arsenu, a ocena specjacji arsenu została dokonana na podstawie obliczeń modelowania specyjnego.

Podstawowym kryterium wyboru wód do zbadania efektów filtracji membranowej był możliwie najwyższy stopień zmineralizowania wód występujących w danym środowisku. W celu ograniczenia wpływu sposobu ujęcia wody na zawartość w niej zawiesin, tam gdzie było to możliwe, próbki wód pobierano z ujęć z samowypływem (K-200, J-150).

WYNIKI I Dyskusja

Migracja wodna arsenu jest bardzo złożona, m.in. z uwagi na to, że występuje on na różnych stopniach utleniania. Na poziom stężenia arsenu w wodach podziemnych najważniejszy wpływ ma kilka czynników: obecność źródłowych faz arsenonośnych w wodonoścu, warunki pH i redoks, a także obecność wtórnych faz stałych mogących wbudowywać lub adsorbować specjacje arsenu z roztworu wodnego.

Badane wybrane wody podziemne reprezentują podstawowe typy hydrochemiczne wód leczniczych wykorzystywanych w Sudetach. Znajduje to wyraz w zróżnicowaniu głównych cech fizyczno-chemicznych, wpływających między innymi na mobilność pierwiastków śladowych. Temperatura badanych wód wynosi od 11,4 do 56,5°C. Odczyn pH oscyluje od warunków kwaśnych (pH = 5,70 – Renata, Długopole-Zdrój) do zasadowych (pH = 9,19 – Zdzisław, Łądek-Zdrój), zaś potencjał redoks od warunków redukcyjnych (pe = -2,54 – Zdzisław) do silnie utleniających (pe = 4,47 – Mieszko, Szczawno-Zdrój). Wskazane cechy, a szczególnie pH i pe, determinują stężenia i formy występowania arsenu w wodach.

Najniższe stężenie arsenu, poniżej 0,5 ppb, tj. granicy oznaczalności metody ICP-MS, napotkano w wodzie z ujęcia Zdzisław. Z kolei najwyższe stężenia As stwierdzono w wodzie z ujęcia K-200 (Kudowa-Zdrój) – 2830 ppb (tab. 1).

Zwykle wody środowisk redukcyjnych charakteryzują się podwyższonymi stężeniami arsenu, z uwagi na nietrwa-

łość w tych warunkach tlenków i (tleno)wodorotlenków Fe i Mn adsorbujących arsen i/lub wbudowujących go w swoją strukturę. Z kolei alkaliczne środowisko generalnie sprzyja wzrostowi stężeń arsenu w wyniku ułatwionej desorpcji specjacji arsenu (V) wskutek spadku dodatniego ładunku na powierzchni faz mineralnych występujących w wodonoścu przy wysokim pH. Niskie stężenie arsenu w wodach termalnych Łądko-Zdroju i Cieplic Śląskich-Zdroju, przy równoczesnym występowaniu warunków redukcyjnych i zasadowych, wskazuje na prawdopodobnie małą dostępność źródłowych arsenonośnych faz mineralnych w wodonoścu.

O ile skład chemiczny materiałów, z których wykonane zostały filtry, nie ma bezpośredniego wpływu na ładunek substancji przechodzącej do filtratu, o tyle wpływ taki jest wyraźny, jeśli brać pod uwagę wielkość porów poszczególnych filtrów. W filtratach zanotowano bardzo zróżnicowane stężenie arsenu i zaobserwowano nieco odmienną w każdym przypadku, ale widoczną, tendencję wzrostu stężenia arsenu wraz ze wzrostem wielkości porów (fig. 1).

Na skalę względną zmienności stężeń arsenu, poza rzeczywistym ładunkiem w filtracie, wpływa również to, na jakim poziomie stężenia w badanym roztworze pierwiastek ten występuje. Największymi wartościami współczynnika zmienności stężeń As charakteryzują się wody o najmniejszych stężeniach pierwiastka (Mieszko, Renata). W obu wodach stężenie As jest na poziomie kilku ppb i należy się

Tabela 1

Stężenie arsenu w wodach filtrowanych przez filtry o różnej wielkości porów oraz wybrane parametry fizyczno-chemiczne wód

Arsenic concentration in water filtered by filters with different pore size and selected physico-chemical parameters of water

Ujęcie		Zdzisław, Łądek-Zdrój	J-150, Jeleniów	K-200, Kudowa-Zdrój	C-2 Cieplice Śląskie-Zdrój	Mieszko, Szczawno-Zdrój	Renata Długopole-Zdrój	
T [°C]		43,0	12,3	11,8	56,5	12,2	11,4	
pH		9,19	5,77	6,08	8,08	6,19	5,70	
pe		-2,544	2,546	2,241	-1,315	4,473	3,614	
PEW [μS/cm]		241	1571	2960	740	3110	1254	
H ₂ S [ppm]		2,60	< 0,01	0,01	0,08	0,01	< 0,01	
As [ppb]	0,1	[μm]	< 0,5	983,8	2677,7	35,9	1,4	2,0
	0,22		< 0,5	1014,1	2595,4	36,3	1,4	2,7
	0,45		< 0,5	1125,6	2521,9	40,8	2,0	3,8
	1		< 0,5	1097,1	2558,2	37,8	5,0	4,0
	5		< 0,5	1062,1	2511,4	28,6	2,1	3,2
	20		< 0,5	1037,3	2830,2	32,6	15,0	3,0
	60		< 0,5	1159,3	2634,3	33,9	2,8	2,9
	180		< 0,5	1122,1	2570,9	35,0	2,9	5,2
Średnie stężenie		–	1075,2	2612,5	35,1	4,1	3,4	
Współczynnik zmienności [%]		–	5,7	4,0	10,3	112,0	29,1	

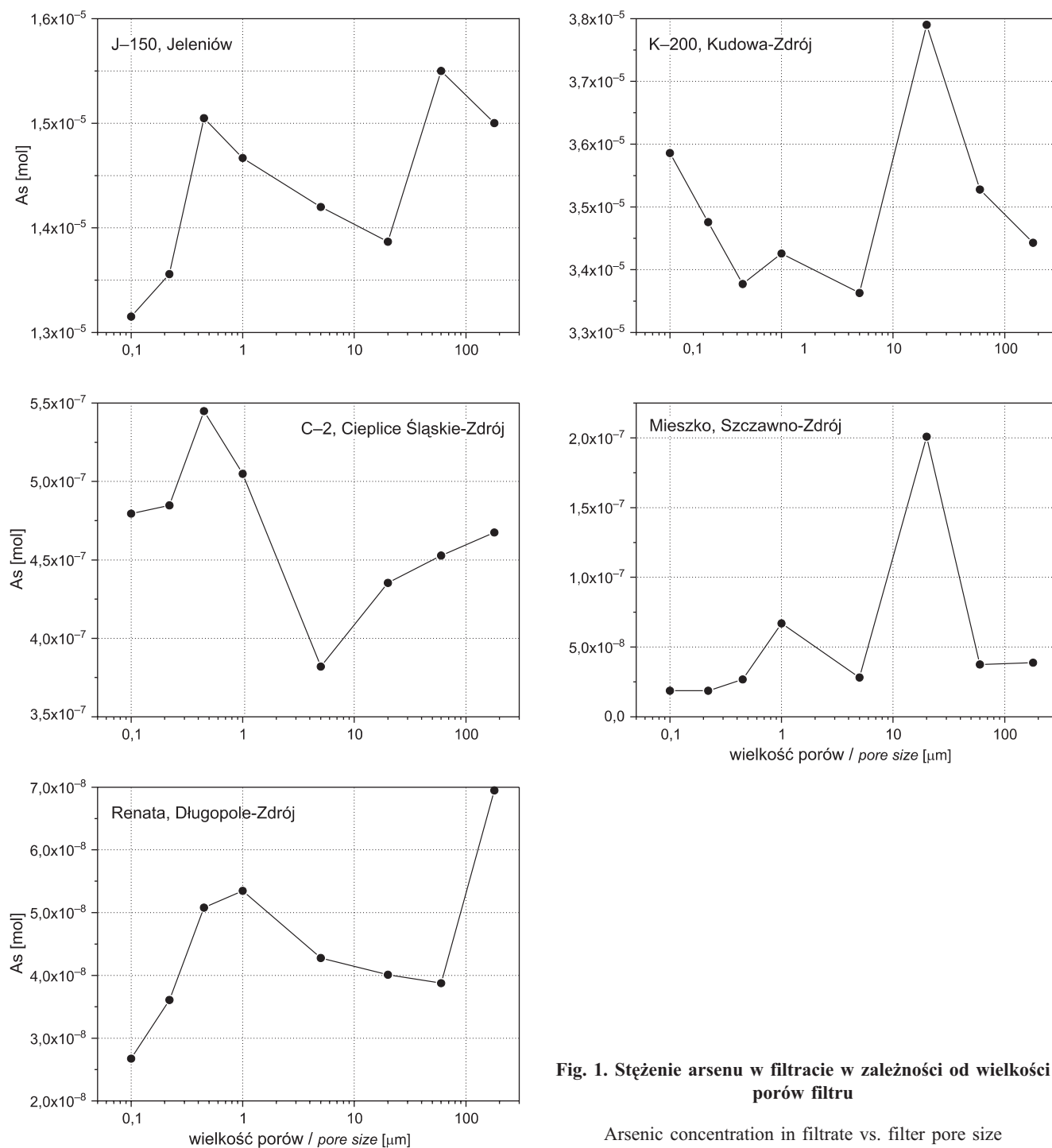


Fig. 1. Stężenie arsenu w filtracie w zależności od wielkości porów filtru

Arsenic concentration in filtrate vs. filter pore size

w nich spodziewać najniższej precyzji oznaczeń i największych błędów względnych. Wraz ze wzrostem poziomu stężeń maleje wpływ błędów losowych i skala błędów względnych.

Pomijając wpływ błędów losowych, stężenie pierwiastka w filtracie powinno rosnąć wraz ze wzrostem wielkości porów filtru. Zjawisko to jest najlepiej widoczne w wodzie z ujęć J-150, Renata i C-2. Wzrost ten jest jednak nieregularny. Daje się zwykle zauważyć początkowy wzrost stężenia As, następnie, przy użyciu filtrów o porach powyżej 0,45 μm,

obserwuje się zmniejszenie stężenia As i ponowny jego wzrost przy zastosowaniu filtrów o średnicy porów powyżej 20 μm. Stwierdzony spadek stężenia As przy użyciu filtrów o porach $>0,45$ μm wynika z wpływu materiału stałego zgromadzonego na filtrze. Zawiesina zatrzymana na filtrze może unieruchamiać część arsenu występującego w drobniejszych od niej samej frakcjach/formach. Następować to może na drodze fizycznej (kolmatacja porów osadzonej zawiesiny drobniejszą frakcją) i chemicznej (adsorpcja). Zjawisko fizycznego zatrzymywania drobniejszych frakcji osadzonej

du na filtrze jest dość dobrze udokumentowane. Występuje ono szczególnie podczas filtracji nieselektywnej (np. Madaeni, 2001), zastosowanej tak jak w omawianych badaniach. Efekt retencjonowania arsenu w zawieszynie na filtrze obserwuje się w badanych wodach przy różnej średnicy porów. Ze spadku stężenia As w wodach z ujęć J-150, Renata i C-2 można pośrednio wnosić o obecności w tych wodach fazy stałej o cząstkach mających rozmiary między 1 μm a około 50 μm . Przy filtrowaniu przez filtry o większych porach (rzędu kilkudziesięciu μm) zarejestrowano wzrost stężeń As w roztworze. Wynika to z ułatwionego transferu materiału przez pory o większych rozmiarach. W wodach z ujęć K-200 i Mieszko wyraźny spadek stężenia As w filtracie następuje przy porach powyżej 20 μm , wskazując na obecność w tych wodach zawieszin o frakcji grubszej niż w wodach z ujęć J-150, Renata i C-2.

Filtrowane próbki poddane były utrwaleniu (bardzo silne zakwaszenie), co sprzyjało uruchomieniu arsenu zaadsorbowanego na fazie stałej i/lub zawartego w strukturze fazy stałej, która przeszła do filtratu.

Podsumowując, można uznać, że na stężenie arsenu w filtracie wpływa zapewne: (1) dystrybucja pierwiastka między formy o różnej wielkości cząstek, (2) retencja As przez osad zgromadzony na filtrze; (3) skala losowych błędów analitycznych. Wybór filtru membranowego lub wręcz nieprzeprowadzenie filtrowania podczas pobierania próbek istotnie wpływa na stężenie analitu.

Skład chemiczny filtratów poddano modelowaniu geochemicznemu. W wodzie z ujęcia Zdzisław (w której stężenie As było poniżej granicy oznaczalności – DL) dla potrzeb modelowania przyjęto stężenie As równe 0,25 ppb (0,00337 μmol), tj. połowie DL, dla wszystkich filtratów. W wyniku modelowania obliczone zostały aktywności i stężenia niżej wymienionych specjacji arsenu. Dla As(III) były to specjacje: H_4AsO_3^+ , H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-} (w przypadku wykrycia obecności H_2S , także AsS(OH)(HS)^- i $\text{As}_3\text{S}_4(\text{HS})^{2-}$), a dla As(V) specjacje: H_3AsO_4^0 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} . W dalszej części artykułu dyskusja udziału specjacji arsenu prowadzona będzie w odniesieniu do sumarycznego stężenia specjacji As(V) i As(III).

Obliczony udział specjacji arsenu na obydwu stopniach utlenienia zmienia się w bardzo szerokich granicach (fig. 2). Największy udział specjacji As(V) występuje w wodzie Mieszko (99,9992% mol), najmniejszy zaś w wodzie z odwiertu J-150 (45,1453% mol). Wody o największych stężeniach arsenu całkowitego (J-150, K-200) wykazują jednocześnie największy udział specjacji As(III).

Model specjacyjny roztworu (dystrybucja specjacji) zależy przede wszystkim od warunków pH i Eh wody oraz od jej składu chemicznego. Wygodnym sposobem oceny specjacji równocześnie w odniesieniu do obydwu wymienionych cech fizyczno-chemicznych jest wykorzystanie diagramów pół trwałości specjacji redoks w układzie pe(Eh)–pH. Dla potrzeb niniejszej oceny wykorzystano diagram dla pary specjacji redoks As(V) / As(III) w systemie As–O–H (wg Atlas..., 2005).

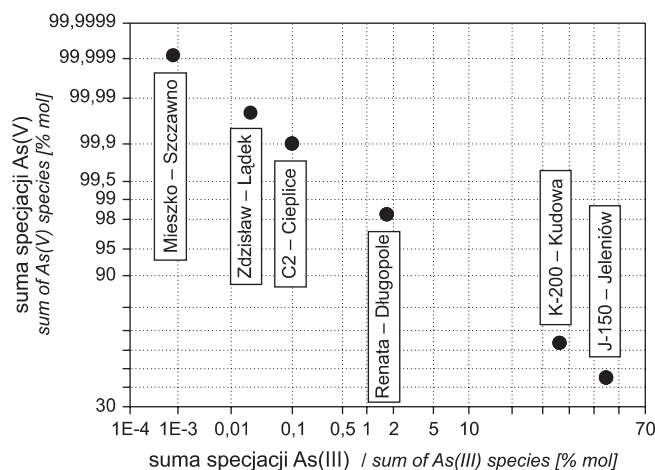


Fig. 2. Średnia suma specjacji As(V) i As(III) w filtratach z poszczególnych wód

Mean sum of As(V) and As(III) species in filtrates from each water

Generalnie, pamiętając o uproszczeniach wynikających z zasad konstruowania diagramów pół trwałości, warunki pe–pH badanych wód leczniczych wskazują, że reprezentują one stan bliski równowadze między specjacjami arsenu na obydwu stopniach utlenienia (fig. 3).

Na tym tle wyróżniają się nieco jedynie wody z ujęć Renata i Mieszko. Charakteryzują się one najwyższym poten-

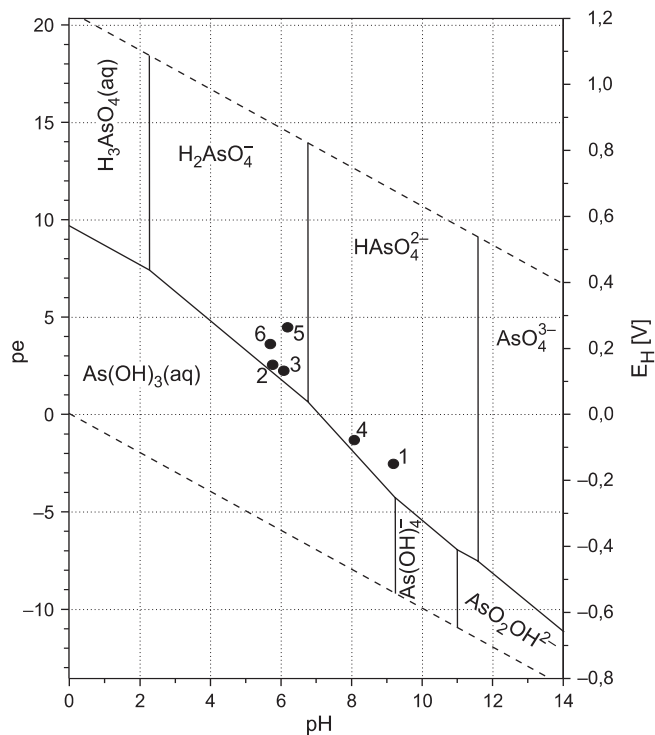


Fig. 3. Badane wody podziemne w diagramie pe–pH dla systemu $\Sigma\text{As} = 10^{-10}$, $T = 298,15\text{K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$

Studied groundwater in pe–pH diagram of the $\Sigma\text{As} = 10^{-10}$, $T = 298,15\text{K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$

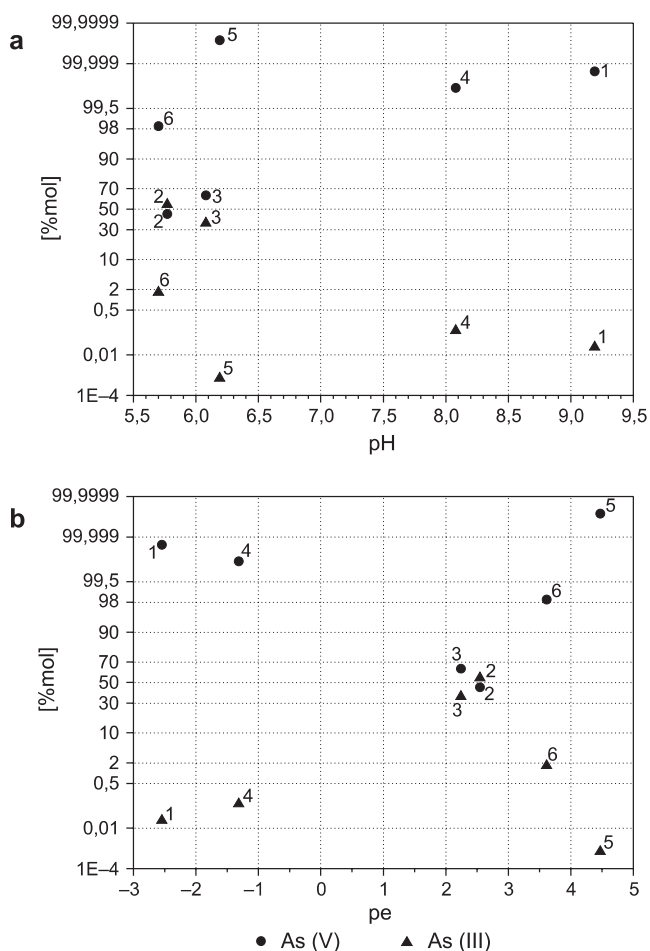


Fig. 4. Stężenie specjacji As(V) i As(III) w zależności od pH (a) i pe (b). Objaśnienia jak na fig. 3

Concentration of As(V) and As(III) species vs. pH (a) and pe (b). Explanations as in Fig. 3

cjałem redoks i lokują się wyraźnie w polu trwałości specjacji arsenu (V) – H_2AsO_4^- . Świadczy to o braku stanu równowagi redoks pary As(V) / As(III) w tych wodach. Równocześnie wskazuje to, że – w porównaniu do pozostałych wód – wody z ujęć Mieszko i Renata reprezentują w największym stopniu warunki aktywnej wymiany.

Z chemizmu badanych wód wynika, że, generalnie, wzrost odczynu pH wody sprzyja przewadze specjacji arsenu (V), choć w odniesieniu do szczaw (próbki 2, 3, 5, 6 – fig. 4a) obraz nie jest jednoznaczny. Szczawy Długopola-Zdroju (Renata) i Szczawna-Zdroju (Mieszko), mające największy potencjał Eh, zawierają w przewadze specjacje As(V). Natomiast szczawy Kudowy-Zdroju (K-200) i Jeleniowa (J-150) charakteryzują się stężeniem specjacji As(V) i As(III) na bardzo zbliżonym poziomie. Ujawnia się w tym wyraźny wpływ drugiego z parametrów – potencjału Eh.

Efekt oddziaływania pH i pe na udział specjacji arsenu można podsumować następująco. W badanych sudeckich wodach leczniczych zbliżonemu udziałowi specjacji arsenu (V) i (III) w całkowitym stężeniu pierwiastka sprzyja środowisko słabo kwaśne (pH około 6) i warunki utleniające na poziomie pe około +2,5 (fig. 4b). Przy wzroście pH specjacje As(V) przejmują wyraźną przewagę ilościową zarówno w wodach ze środowisk redukcyjnych (np. termalne wody Łądka-Zdroju i Cieplic Śląskich-Zdroju), jak i silnie utleniających (szczawy Szczawna-Zdroju i Długopola-Zdroju). Przewaga rozpuszczonych specjacji As(V) wynikać może m.in. stąd, że w większości środowisk hydrogeochemicznych As(V) występuje w postaciach jonowych, podczas gdy As(III) łatwiej pozostaje w roztworze w formie niezdisocjowanej. Alkaliczne środowisko w połączeniu z redukcyjnymi warunkami (jak ma to miejsce w wodach termalnych Łądka i Cieplic) sprzyja łatwemu usuwaniu specjacji As(V) i As(III) z wodonośca (np. Smedley, Kinniburgh, 2002).

Specjacje As(V) dominują w warunkach pośredniego i wysokiego potencjału redoks, podczas gdy specjacje As(III) w warunkach bardziej redukcyjnych. Z kolei związki As(III) są łatwiej rozpuszczalne i mniej podatne na adsorpcję od związków As(V). Całkowite stężenie arsenu w roztworze i dystrybucja jego specjacji jest wypadkową wpływu tych czynników. Udział specjacji As(V) i As(III) ma wpływ na stopień toksyczności dla użytkownika wód. Wody zawierające w przewadze specjacje arsenu (V) można uznać za mniej groźne dla konsumenta, choć należy pamiętać, że równie ważne jak proporcje pomiędzy poszczególnymi specjacjami jest ogólne stężenie arsenu w wodzie, sumaryczny jego ładunek oraz okres, przez jaki jest on wraz z wodami przyjmowany.

LITERATURA

- APHA, 1999 – Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. DC, American Public Health Association, Washington.
- ATLAS of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. 2005. Open File Report, 419. Geological Survey of Japan.
- IPCS, 2001 – Arsenic and arsenic compounds. Environmental Health Criteria, 224, Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety. 2nd revised edition. (<http://www.who.int/ipcs/publications/ehc>).
- MADAENI S.S., 2001 – The effect of large particles on microfiltration of small particles. *Journal of Porous Materials*, **8**: 143–148.
- NORDSTROM D.K., 1977 – Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**: 1835–1841.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999 – User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer model for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. WRI Report, 99–4259, U.S. Geological Survey.
- PN-EN ISO 5667-3:2005. Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody.
- PN-EN ISO 5667-11:2004. Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 11: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody.

- PN-EN ISO 5667-18:2004. Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 18: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz.U. nr 120, poz. 1256.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 17 grudnia 2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych. Dz.U. nr 276, poz. 2738.
- 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. nr 80, poz. 565.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. nr 61, poz. 417.
- SMEDLEY P.L., KINNIBURGH D.G., 2002 – A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, **17**: 517–568.
- TOXICOLOGICAL Profile for arsenic, 2007. U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 559 pp. (<http://www.atsdr.cdc.gov>).
- USNRC, 2001 – Arsenic in drinking water, 2001 update. D.C., United States National Research Council, National Academy Press, Washington. (<http://www.nap.edu>).
- WHO, 1993 – Guidelines for drinking-water quality. 2nd Edition, Vol. 1 – Recommendations. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 2003 – Arsenic in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 2006 – Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations, 3rd edition. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 2008 – Guidelines for drinking-water quality: second addendum. Vol. 1 – Recommendations, 3rd edition. World Health Organization, Geneva.
- WILDE F.D., RADTKE D.B., GIBBS J., IWATSUBO R.T. (red.), 2002 – Processing of water samples. *W*: National field manual for the collection of water-quality data. TWRI Book, U.S. Geological Survey.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1995 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. II. Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, Warszawa.

SUMMARY

Curative mineral waters from six intakes (Zdzisław in Łądek-Zdrój, K-200 in Kudowa-Zdrój, C-2 in Cieplice Śląskie-Zdrój, Mieszko in Szczawno-Zdrój, Renata in Długopole-Zdrój, J-150 in Jeleniów) located in the Sudetes Mts. (SW Poland) were filtered by membrane filters of various (from 0.1 to 180 μm) pore size and analysed for solute concentration. Total arsenic content in filtrates revealed the effects of filter pore size and retention onto filter settlings. Chemical analyses of filtrates were used for speciation geochemical modelling by application of the PHREEQC code. Speciation calculations showed that in waters from intakes

Zdzisław, C-2, Mieszko, and Renata species of As(V) distinctly prevails over As(III) species. In water from intakes K-200 and J-150 species of As(V) and As(III) occur in equal amounts, at conditions of $\text{pH} \approx 6$ and $\text{pe} \approx 2.5$ in water. Equilibrium approach was applied for interpreting the redox conditions. Studied curative water is usually in apparent redox equilibrium in terms of As(V)/As(III) redox species pair. Only groundwater from Renata (Długopole-Zdrój) and Mieszko (Szczawno-Zdrój) intakes present redox non-equilibrium what is likely caused by relatively short turn-over conditions in active zone of the hydrogeological systems.