

## CHLORIDES AS A SOURCE OF ECOLOGICAL THREATS TO GROUNDWATERS APPROPRIATED FOR DRINKING

### Summary

Results of ground waters analysis which, as an environmental factor, are a reservoir of relatively pure water of constantly growing value have been presented in this work. The research included regions of Low Vistula River Valley, Żuławy, Starogard Lake District and Iława Lake District between 1990 and 2004. Raw waters have been verified to differ in the amount of inter-regional chlorides. The least abundant in chlorides waters belonged to Iława Lake District (from 10 mg-dm<sup>-3</sup> Cl to 21 mg-dm<sup>-3</sup> Cl) and the most abundant waters were found in Żuławy (from 55 mg-dm<sup>-3</sup> Cl to 104 mg-dm<sup>-3</sup> Cl) with acceptable amount of chlorides in drinking water to 250 mg-dm<sup>-3</sup>.

## CHLORKI JAKO ŹRÓDŁO EKOLOGICZNYCH ZAGROŻEŃ WÓD PODZIEMNYCH PRZEZNACZONYCH DO SPOŻYCIA

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki analiz wód podziemnych, które jako czynnik środowiska stanowią rezerwar stosunkowo czystszej o ogromnym, ciągle wzrastającym znaczeniu. Badania obejmowały regiony: Dolina Dolnej Wisły, Żuławy Wiślane, Pojezierze Starogardzkie i Pojezierze Iławskie na przestrzeni lat 1990-2004. Stwierdzono, że wody surowe różniły się zawartością chlorków o charakterze międzyregionalnym. Najmniej zasobne w chlorki były wody Pojezierza Iławskiego (od 10 mg-dm<sup>-3</sup> Cl do 21 mg-dm<sup>-3</sup> Cl), najzasobniejsze wody Żuław (od 55 mg-dm<sup>-3</sup> Cl do 104 mg-dm<sup>-3</sup> Cl), przy dopuszczalnej zawartości chlorków w wodzie do spożycia do 250 mg-dm<sup>-3</sup> wodzie.

### 1. Wstęp

Wody podziemne przeznaczone do spożycia podlegają szczególnej ochronie i z tego względu monitorowanie zmian ich składu fizykochemicznego jest sprawą najwyższej wagi. Wynika to między innymi z faktu, że pogarszająca się jakość tych wód wskazuje na konieczność szybkiego podjęcia przedsięwzięć zabezpieczających, obejmujących zarówno ochronę zasobową, jak i jakościową. Chlorki zawarte w wodzie mogą pochodzić z gleby, ze źródeł naturalnych, ścieków przemysłowych i bytowo-gospodarczych, miejskich ścieków opadowych zawierających sól stosowaną do odśnieżania, a także z solanek. W naturalnych warunkach w wodach podziemnych wraz z głębokością obserwuje się wzrost zawartości jonów chlorkowych. Geneza chlorków w wodach podziemnych jest różnorodna. Pewnych ilości chlorków mogą dostarczać opady atmosferyczne, zwłaszcza w strefach przybrzeżnych mórz oraz obszarach występowania zasolonych gleb. Innym źródłem chlorków w wodach podziemnych w strefach wybrzeży morskich są ingresje zasolonych wód morskich do warstw wodonośnych. Niewielkie ilości chlorków dostają się do wód podziemnych z wietrzejących minerałów skał magmowych zawierających chlor, takich, jak np. glinokrzemiany szeregów sodalitu i skapolitu oraz apatyty. Występują one jednak w nieznacznych ilościach, a procesy wietrzenia przebiegają powoli. Źródłem niewielkich ilości chlorków mogą być także ciekłe inkluzje w minerałach skał magmowych. Znaczne ilości jonów Cl<sup>-</sup> mogą natomiast pochodzić z łatwo rozpuszczalnych minerałów skał osadowych, głównie halitu (NaCl). Do płytko występujących wód podziemnych chlorki dostają się często wraz z różnego typu zanieczyszczeniami. Podwyższona zawartość chlorów występuje we wszystkich ściekach przemysłowych i gospodarczych oraz niekiedy w odpadach stałych.

Zanieczyszczenia płytkich wód podziemnych chlorkami są często powodem wytworzenia inwersji zasolenia wód, obserwowanych szczególnie wyraźnie na obszarach zurbanizowanych oraz w strefach zabudowy wiejskiej [1, 4]. Stężenie chlorków w wodach podziemnych uzależnione jest na ogół od wielu czynników naturalnych i antropogenicznych.

Obecność chlorków w wodach pitnych nadaje im smak: słony w przypadku NaCl, słono-gorzki przy współwystępowaniu z chlorkami kationów Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> lub NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Odczucia smakowe decydują o powszechnym stosowaniu przepisów ograniczających ilości Cl<sup>-</sup> w wodach do spożycia. Najwyższa dopuszczalna zawartość chlorków w wodach używanych do spożycia w Polsce wynosi 250 mg-dm<sup>-3</sup> [6, 7, 8]. Jednakże Światowa Organizacja Zdrowia [9] nie zaproponowała zalecanej dopuszczalnej wartości opartej na przesłankach zdrowotnych dla chlorków w wodzie do spożycia.

Obecność chlorków w wodzie już w ilości rzędu 100 mg-dm<sup>-3</sup> powoduje agresywne jej oddziaływanie na żelazo i beton, zwłaszcza przy współwystępowaniu z jonami Cl<sup>-</sup> kationów Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup>. Dlatego wszystkie wody naturalne, przed ich wykorzystaniem do spożycia muszą być odpowiednio przygotowane i spełniać wymagania sanitarne, co uzyskuje się w procesach ich uzdatniania.

Mając powyższe na uwadze, celem pracy było przedstawienie w zakresie uwarunkowań zmienności stężeń chlorków na drodze od ujęcia wód, poprzez ich uzdatnianie do konsumenta.

### 2. Materiał i metodyka badań

Badania stężeń chlorków przeprowadzono w wodach podziemnych pobieranych z ujęć położonych w czterech regionach (Dolina Dolnej Wisły, Żuławy Wiślane, Pojezierze Starogardzkie i Pojezierze Iławskie) charakteryzujących się zróżnicowanymi warunkami hydrogeologicznymi. Budowa

geologiczna badanego obszaru ograniczała się do formacji czwartorzędowej, trzeciorzędowej i kredy w wymienionych wyżej regionach. Badane punkty monitoringowe charakteryzowały się zróżnicowaniem pod względem pod względem ilości i głębokości studni. Połowa ujęć czerpała wodę z utworów czwartorzędowych z głębokości 35-80 m, a najgłębsze wiercenia (piętro kredy) na tym obszarze osiągnęły głębokość 260 m. Rozbiór wody z ujęć uzależniony był od ilości populacji zaopatrywanej. Czystość wód transportowanych siecią do konsumenta dotyczyła nie tylko zróżnicowanych procesów technologicznych i jej prawidłowego uzdatniania, ale przede wszystkim była determinowana czynnikiem technologicznym reprezentowanym rodzajem zastosowanego materiału, z którego wykonana była sieć.

Z powyższych regionów próbki wód badano na przestrzeni lat 1994-2004. Rozpoznanie budowy geologicznej badanych regionów przeprowadzono na podstawie operatów wodnoprawnych udostępnionych przez eksploatatorów sieci. Ponadto wykorzystano opracowania hydrogeologiczne zasobów wód podziemnych Państwowego Instytutu Geologicznego [1, 2, 3]. Chlorki w wodzie oznaczono metodą miareczkową roztworem azotanu srebra wobec wskaźnika chromianu potasowego [5]. Próbki wody do analiz pobierano z ujęcia (woda surowa), hydroforni (woda uzdatniona podawana do sieci) oraz z zaworów czerpalnych u konsumentów (sieć wewnętrzna).

Zbiór danych scharakteryzowano za pomocą statystyki opisowej, uwzględniając czynniki środowiskowe i technologiczne, które wykorzystano w analizie statystycznej, obliczając zależności korelacyjne oraz w analizie wariancji układów jednoczynnikowych (ANOWA) stosując parametryczny test Duncana, przy  $P \leq 0,05$ . Matematyczno-statystyczne opracowanie wyników wykonano korzystając z pakietu procedur statystycznych zawartych w programie Statistica 7.1 firmy StatSoft.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Badane wody surowe różniły się zawartością chlorków, a różnice te miały głównie charakter międzyregionalny. Najmniej zasobne w chlorki były wody Pojezierza Iławskiego (od 10 mg·dm<sup>-3</sup>Cl do 21 mg·dm<sup>-3</sup>Cl), najzasobniejsze to wody Żuław, od 55 mg·dm<sup>-3</sup>Cl do 104 mg·dm<sup>-3</sup>Cl (tab. 1).

Z analizy statystycznej wynika (rys. 1a), że najkorzystniej na zawartość chlorków wpływały piętra czwartorzędowe (Q), których wody tworzyły grupę jednorodną (a) o za-

wartości chlorków statystycznie istotnie niższych od grupy wód pochodzących z układu geologicznego kredy i trzeciorzędu (KT), tworzących oddzielną grupę jednorodną (d).

Pozostałe grupy miały charakter pośredni (ab - trzeciorzęd), (bc - kreda), (cd - trzeciorzęd-czwartorzęd). Omówione wyżej zależności potwierdzono analizą korelacyjną. Zarówno w przypadku regionów ( $r = -0,48$ ), punktów monitoringowych ( $r = -0,48$ ), jak również pięter wodonośnych ( $r = -0,40$ ) był to wpływ istotnie statystycznie ujemny (tab. 2). Można powiedzieć więc o ścisłej zależności między czynnikami środowiskowymi a zasobnością wód surowych w chlorki. Na znaczenie punktów monitoringowych w kształtowaniu zawartości chlorków w wodach surowych wskazuje analiza statystyczna testem Duncana (rys. 1b).

Wody surowe Żuław i Pojezierza Stargardzkiego, należące do jednej grupy jednorodnej (a), zawierały statystycznie istotnie niższe ilości chlorków w porównaniu do grupy jednorodnej wód (b) pozostałych dwóch regionów (rys. 1). Zróżnicowanie powyższe wynikało między innymi z różnej zawartości chlorków w wodach poszczególnych punktów monitoringowych.

Ujawnia on bardzo duże wahania między punktami nawet tego samego regionu, największe dla Doliny Dolnej Wisły. Świadczy o tym między innymi wartość współczynnika zmienności (CV), wynoszącego w tym regionie od 7 do 48%, wobec 20 i 37% w punktach Pojezierza Iławskiego (tab. 1).

Znaczenie czynników środowiskowych w kształtowaniu zawartości chlorków w wodach surowych potwierdza wyżej omówiona analiza korelacyjna, której wyniki wskazują na ścisłą zależność między czynnikami środowiskowymi a zasobnością wód surowych w chlorki.

Uzdatnianie wody na ogół powoduje obniżenie zawartości większości zanieczyszczeń. Zależność powyższa w niewielkim stopniu dotyczyła chlorków (tab. 1). Niemniej wykazano istotnie dodatni wpływ metod uzdatniania na zawartość chlorków ( $r = 0,27$ ). Jednak z testu Duncana wynika, że stosowane w stacjach uzdatniania wody metody poprawy jakości wód charakteryzowały się podobnym wpływem na obecność chlorków.

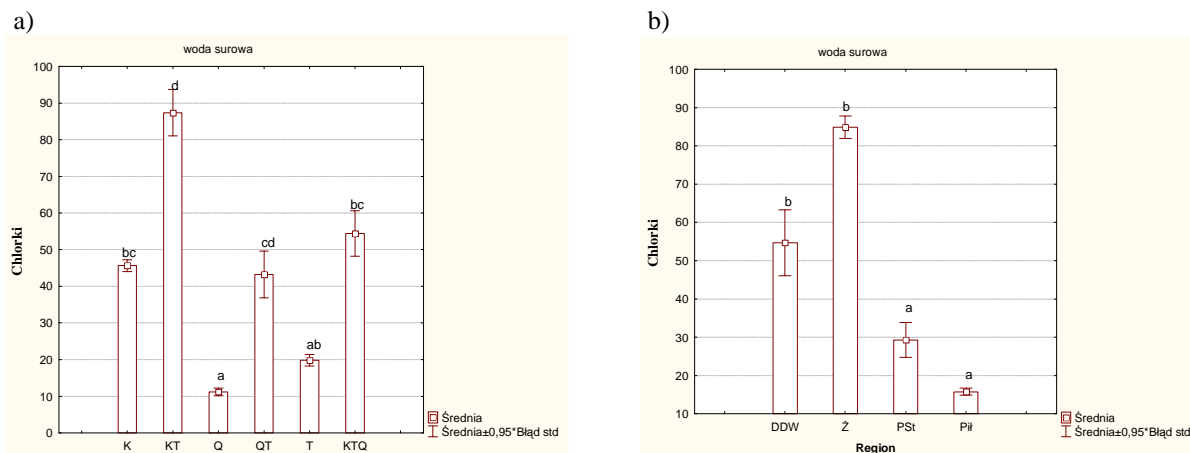
Kontakt wody z siecią, a ściślej ujmując z materiałami, z jakich jest sieć wykonana może w mniejszym czy większym stopniu rzutować na skład wody u odbiorcy. O sile związku między siecią a zawartością chlorków w wodach świadczy wysoce istotnie dodatnia zależność wyrażona wartością współczynnika korelacji  $r = 0,61$  (tab. 2).

Podsumowując można stwierdzić brak lub niewielki wpływ badanych czynników na zmiany zawartości chlorków w wodach.

Tab. 1. Statystyczna charakterystyka stężeń chlorków (mg·dm<sup>-3</sup> Cl) w wodach surowych w latach 1990-2004  
Table 1. Statistic characteristics of chlorides concentration in raw waters between years 1990-2004

Region	Punkt monitoringowy	Mean	Minimum	Maximum	±SD	CV (%)
Pojezierze Iławskie	Dzierzgoń	16	13	21	3	20
	Sztum	14	10	19	5	37
Pojezierze Starogardzkie	Starogard Gdański	9	5	11	4	42
	Tczew	57	36	65	21	37
	Tczewskie Łąki	26	18	36	5	19
Żuławy	Malbork	98	86	104	7	7
	CWŻ	70	55	99	13	18
Dolina Dolnej Wisły	Gardeja	15	13	18	2	11
	Gniew	147	131	168	18	11
	Kwidzyn	53	39	93	26	48
	Małe Walichnowy	44	42	47	3	7
	Wielkie Walichnowy	46	41	49	4	9

Explanations for Tables: CWŻ- Żuławy Water Mains; ±SD-standard; CV-coefficient of variation



K - kreda, KT - kreda-trzeciorzęd, Q – czwartorzęd, QT - czwartorzęd-trzeciorzęd, T - trzeciorzęd, KTQ - piętro wspólne kredy-trzeciorzędu i czwartorzędu

Rys. 1. Grupy jednorodnie stężeń chlorków ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}$ ) w wodach badanych ujęciach wód podziemnych oraz średnie brzegowe w zależności od: a) pięter wodonośnych, b) regionów geograficznych

Fig. 1. Homogenous groups of chlorides concentration ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}$ ) in waters analyzed in groundwater intakes and edge average depending on: a) water carrying layers, b) geographical regions

Tab. 2. Współczynniki korelacji prostej ( $r$ ) Pearsona przy poziomie istotności  $p < 0,05$  dla stężeń chlorków w wodach surowych, uzdatnionych i z sieci wodociągowej względem czynników środowiskowych i technologicznych

Table 2. Pearson's correlation coefficient ( $r$ ) at the level of relevance  $p < 0.05$  for concentration of chlorides in raw waters, treated waters and water from waterworks according to environmental and technological factors

Czynnik	Region	Punkty monitoringowe	Rok	Piętra wodonośne	Populacja	Proces uzdatniania	Materiał sieci
Woda surowa	-0,48*	-0,48*	0,00	-0,40*			
	N=93	N=93	N=93	N=93			
	p=0,00	p=0,00	p=0,99	p=0,00			
Woda uzdatniona	-0,48*	-0,48*	0,00	-0,40*		0,27*	
	N=93	N=93	N=93	N=93		N=125	
	p=0,00	p=0,00	p=0,99	p=0,00		p=0,00	
Woda z sieci	-0,39*	-0,36*	0,06	-0,37*	0,18	-0,06	0,61*
	N=86	N=86	N=86	N=86	N=86	N=86	N=86
	p=0,00	p=0,00	p=0,56	p=0,00	p=0,09	p=0,53	p=0,00

\* - marked correlation coefficients relevant at  $p < 0.05$

#### 4. Wnioski

1. Jakość wód surowych pobieranych na potrzeby zaopatrzenia ludności uwarunkowana była głównie cechami hydrogeologicznymi złoża, takimi jak: wiek i głębokość zalegania.
2. Niskie stężenia chlorków stwierdzono w wodach ujmowanych z utworów czwartorzędowych, stanowiących 33% ogółu pobieranych prób.
3. Najmniej zasobne w chlorki były wody Pojezierza Iławskiego (od  $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}$  do  $21 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}$ ), najzasobniejsze wody Żuław (od  $55 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}$  do  $104 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}$ ).
4. Wykazano istotnie ujemny wpływ czynników środowiskowych, takich jak regionów ( $r = -0,48$ ), punktów monitoringowych ( $r = -0,48$ ), jak również pięter wodonośnych ( $r = -0,40$ ) w kształtowaniu zawartości chlorków w wodach surowych.
5. Nie stwierdzono wpływu czynników antropogenicznych na obecność chlorków w badanych wodach.
6. Zmiany zawartości chlorków we wszystkich rodzajach wód mieściły się w zakresie poniżej dopuszczalnego NDS, zarówno do 1999 roku, kiedy obowiązywała norma NDS  $300 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}$ , jak i od 2000 roku, w którym normę tę zaostrożono do  $250 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Cl}$ .

#### 5. Literatura

- [1] Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN. SA. Warszawa, 1999, s. 306-308.
- [2] Kozerski B., Kwaternikiewicz A.: Określenie warunków występowania i zasad wykorzystania zasobów wód podziemnych użytkowych pięter wodonośnych na Żuławach. Maszynopis. Politechnika Gdańska, 1990.
- [3] Kreczko M., Kordalski Z., Lidzbarski M., Prusak E., Sokółowski K.: Dokumentacja zasobów dyspozycyjnych wód podziemnych Żuław i Mierzei Wiślanej. Państwowy Instytut Geologiczny, 2000, 23-46, 79-92.
- [4] Macioszczyk A., Jeż L.: Chlorki czułym wskaźnikiem zanieczyszczeń antropogenicznych wód podziemnych. Mat. VI Symp. „Współczesne problemy hydrogeologii”, Kraków-Krynica, 1995.
- [5] PN-75/c-04617.02. Badania zawartości chlorków. Oznaczanie chlorków w wodzie i ściekach metodą argentometrycznego miareczkowania, s. 1-3.
- [6] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z 1990 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze (Dz.U. Nr 35, poz. 205).
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej (Dz. U. Nr 82, poz. 937).
- [8] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2007 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. Nr 61, poz. 417).
- [9] World Health Organization. Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia. Tom 1. Zalecenia. Przekład, Warszawa, 1998, s. 157.