

Janina Kaniuczak, Łukasz Augustyn

ZAWARTOŚĆ JONÓW METALI W WODACH POWIERZCHNIOWYCH PRZEZNACZONYCH DO ZAOPATRZENIA LUDNOŚCI W WODĘ DO SPOŻYCIA

Streszczenie. Żelazo ogólne i rozpuszczone oraz mangan powszechnie występuje w wodach powierzchniowych, a stężenie tych składników waha się w zależności od różnych czynników. Podobnie miedź, cynk, nikiel, chrom, ołów, kadm i bar występują w wodach rzecznych, a ich ilości zależą od stopnia zanieczyszczenia cieków i tła geochemicznego zlewni oraz koryta. Jak wynika z analiz prowadzonych w ciągu minionych kilkunastu lat (1999-2010), zawartość żelaza ogólnego (w okresie 1999-2002) obniżała się, żelaza rozpuszczonego oraz manganu zwiększała się, cynku obniżała się, a zawartość pozostałych pierwiastków (Cu, Ni, Cr, Pb, Cd, Ba) w wodach Wisłoki w obrębie Mielca utrzymywała się na stałym poziomie. Występowała także zmienność wynikająca z zawartości niektórych jonów metali w zależności od pory roku i pH próbek.

Słowa kluczowe: żelazo, mangan, miedź, cynk, nikiel, chrom, ołów, kadm, bar.

WSTĘP

Bardzo dużym zagrożeniem dla środowiska wodnego jest skażenie jonami metali. Zjawisko zanieczyszczania wód pierwiastkami śladowymi, pojawiało się wraz z rozwojem cywilizacji przemysłowej [2, 3, 7]. Na szczególną uwagę zasługują tu żelazo, mangan, miedź, cynk, nikiel, chrom, ołów, kadm, bar, których monitoring w wodach powierzchniowych ujęto w rozporządzeniach regulujących stan jakości wody [12]. Niektóre z wymienionych pierwiastków takie jak żelazo, miedź czy mangan w niewielkich ilościach są niezbędne do życia organizmów, podczas gdy inne, takie jak kadm, ołów czy bar, są zawsze dla nich szkodliwe. Do źródeł zanieczyszczeń wód płynących zaliczamy:

- zanieczyszczenia atmosferyczne, opad suchy i mokry;
- spływy z zakładów metalurgicznych i hałd odpadów kopalnianych, w tym woda dołowa;
- spływy z terenów rolniczych (metale ciężkie pochodzące z nawozów mineralnych i środków ochrony roślin), ect. [3, 6].

Dla oceny jakości wody znajomość tych źródeł zanieczyszczeń jest bardzo istotna, ponieważ w niezanieczyszczonych wodach naturalnych zawartość wyżej

Janina KANIUCZAK – Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii, Uniwersytet Rzeszowski, jkaniuczak@univ.rzeszow.pl

Łukasz AUGUSTYN – Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii, Uniwersytet Rzeszowski, Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Mielcu, augustynlukasz@wp.pl

wymienionych pierwiastków nie przekracza ok. $1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, z wyjątkiem cynku (ok. $10 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), a w zanieczyszczonych może zwiększać się o kilka rzędów wielkości. Duży wpływ na zawartość jonów metali ciężkich w wodzie mają również jej właściwości fizykochemiczne, które determinują ich sedimentację bądź uwalnianie z osadów dennych, np. wzrost twardości wody powoduje zmniejszenie się toksyczności metali ze względu na ich wytrącanie się w postaci nierozpuszczalnych węglanów [4, 7].

Pierwiastki śladowe występują w wodzie powierzchniowej najczęściej w postaci rozpuszczonej, koloidalnej i w zawieszonej, jako kompleksy zarówno z ligandami organicznymi jak i nieorganicznymi [6]

Jakość wód powierzchniowych ma duże znaczenie dla gospodarki kraju [12], dlatego istnieją unormowania prawne określające sposób ich monitorowania i ochrony [12]. Według Kabaty-Pendias i Pendiasa [6] w rejonach przemysłowych ponad 90% zawartości kadmu, miedzi, rtęci, ołowiu i cynku pochodzi zanieczyszczeń antropogenicznych. Deponowanie dużych ilości jonów metali ciężkich w wodzie jest szkodliwe dla równowagi ekologicznej ekosystemów wodnych. Wiele organizmów wodnych jest podatnych na akumulację metali np. zooplankton, który jest ogniwem w łańcuchu pokarmowym człowieka. Metale ciężkie mogą się akumulować z łatwością w narządach miękkich człowieka, wywołując liczne dolegliwości [6].

Celem pracy było określenie zawartości pierwiastków śladowych w wodach powierzchniowych przeznaczonych do zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia (ujęcie na rzece Wisłoka dla miasta Mielca).

OPIS TERENU BADAŃ

Ujęcie wody dla miasta Mielca oparte jest na zasobach rzeki Wisłoki. Jej dorzecze stanowi około 8,1% obszaru dorzecza górnej Wisły. Wisłoka bierze swój początek w Beskidzie Niskim na wysokości 575 m n.p.m. u podnóża Dębiego Wierchu. Obszar zlewni obejmuje 556 miejscowości (w tym 9 miast o liczbie ludności powyżej 50000), w których zamieszkuje łącznie około 604 tysięcy mieszkańców [13, 14]. Wisłoka posiada znaczne zasoby wodne, lecz nierównomiernie rozłożone w czasie oraz wykazuje częste i duże zmiany stanów wody, co ogranicza możliwości ich pełnego wykorzystania. Skutkiem takich wahań są silne procesy erozyjne koryta, brzegów i dna doliny rzecznej. Ze względu na intensywność gospodarki i związane z nią wielkości potrzeb zaopatrzenia w wodę i ilości odprowadzanych ścieków, zlewnię Wisłoki można podzielić na dwa zróżnicowane obszary biegu:

- **górnego**: do ujścia rzeki Ropy i Jasiołki, w którym położone jest 337 miejscowości (w tym 4 miasta: Gorlice, Biecz, Dukla, Jedlicze), zamieszkiwanych łącznie przez około 305 tysięcy mieszkańców. Obszar ten tworzą 92 zlewnie cząstkowe;
- **środkowego i dolnego**: od ujścia Ropy i Jasiołki do ujścia Wisłoki do Wisły. Obszar ten obejmuje 74 zlewnie cząstkowe. W 219 miejscowościach, w tym 6 miastach: Jasło, Pilzno, Dębica, Sędziszów Małopolski, Ropczyce, Mielec, zamieszkuje około 298 tysięcy mieszkańców [14].

Brzegowe ujęcie wody dla wodociągu sieciowego Mielec (położonego w obrębie Doliny Dolnej Wisłoki), zlokalizowane jest przy ulicy Wojsławskiej w Mielcu, rzeczywista wydajność stacji uzdatniania wody wynosi 9680 m³/dobę, co stanowi niespełna 25% możliwości produkcyjnych instalacji, wynikających z pozwolenia. Ujęcie zlokalizowane jest powyżej miasta i nie posiada stacji osłonowej.

MATERIAŁ I METODY

Badania nad zawartością: żelaza ogólnego (41 analiz w latach 1999-2002) i rozpuszczonego (19 analiz w latach 2003-2010), manganu (57 analiz w latach 1999-2010), cynku (15 analiz w latach 2003-2010), miedzi, niklu, ołowiu, kadmu (2003-2010), chromu (2004-2010), baru (2006-2010), prowadzone były w ramach monitoringu przez Powiatową Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Mielcu w latach 1997-2010. Próbki wody pobierano wg procedury kontrolnej PK/PP/01 *Pobieranie próbek do badań w ramach nadzoru bieżącego* i instrukcji kontrolnej IK/PP/SK/01/01 *Pobieranie próbek wody do badań fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych* opartych na zaleceniach norm:

- PN-EN ISO 5667-3:2005, *Jakość wody. Pobieranie próbek. Cz. 3. Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody*;
- PN-EN ISO/IEC 17020:2006/Ap1:2007, *Ogólne kryteria działania różnych rodzajów jednostek inspekcyjnych*.

Badania zawartości żelaza ogólnego i rozpuszczonego oraz manganu wykonywano w akredytowanym laboratorium Pracowni Higieny Komunalnej (nr akredytacji: AB 695), a pozostałe metale oznaczono w Laboratorium Analiz Instrumentalnych w Tarnobrzegu (nr akredytacji: AB 288) działających w oparciu o normę PN-EN ISO/IEC 17025:2005/AC:2007, *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*” procedur analitycznych:

- żelazo ogólne i rozpuszczone: PN-73/C-04586/03, *Woda i ścieki. Badania zawartości żelaza. Oznaczanie żelaza ogólnego i rozpuszczonego w zakresie 0,02-10mg/dm³ metodą kolorymetryczną z 1,10-fenantroliną lub 2,2-dwupirydylem*, PN-90/C-045-86, *Woda i ścieki. Badania zawartości żelaza. Oznaczanie żelaza ogólnego i ogólnego rozpuszczonego metodą spektrofotometryczną z solą dwusodową kwasu batofenantrolino-dwusulfonowego lub z 1,10-fenantroliną oraz PN-ISO 6332:2001, Jakość wody. Oznaczanie żelaza. Metoda spektrometryczna z 1,10-fenantroliną*;
- mangan ogólny: PN-92/C-04590/02, *Woda i ścieki. Badania zawartości manganu. Oznaczanie manganu metodą nadmanganianową* i PN-92/C-04590/03, *Woda i ścieki. Badania zawartości manganu. Oznaczanie manganu metodą formaldoksymową*;
- miedzi, cynku, niklu, chromu, ołowiu, kadmu, baru: PB/ASA/40 (procedura badawcza WSSE w Tarnobrzegu).

Badania żelaza ogólnego i rozpuszczonego oraz manganu przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru EPOLL-20 ECO, natomiast zawartości pozostałych metali były oznaczane przy pomocy spektrometru AAS.

Wyniki badań żelaza ogólnego, rozpuszczonego i manganu analizowano biorąc pod uwagę średnie zawartości tych parametrów: roczne i z wielolecia, w zależności od pory roku oraz wartości pH wody. Dokonano obliczeń statystycznych: trendy, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności i NIR wg Tukey'a przy poziomie istotności $p=0,05$. Wyniki analiz odniesiono do odpowiednich normatyw, określonych w Rozp. Min. Środ...2002r., dotyczącego jakości wód powierzchniowych. Zawartości miedzi, niklu, chromu, ołowiu, kadmu, baru, były oznaczane zazwyczaj poniżej zakresu akredytowanego, dlatego nie obliczano średnich wartości parametrów, a ich ocena, ze względu na zawartości w wodach powierzchniowych rzeki Wisłoki, była opracowana w oparciu o wartości dopuszczalne jakie określono w rozporządzeniu [12].

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Zawartość jonów metali w wodach rzeki Wisłoki pochodzącej z ujęcia dla miasta Mielca wraz z parametrami statystycznymi przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość jonów metali w wodach rzeki Wisłoki wraz z parametrami statystycznymi

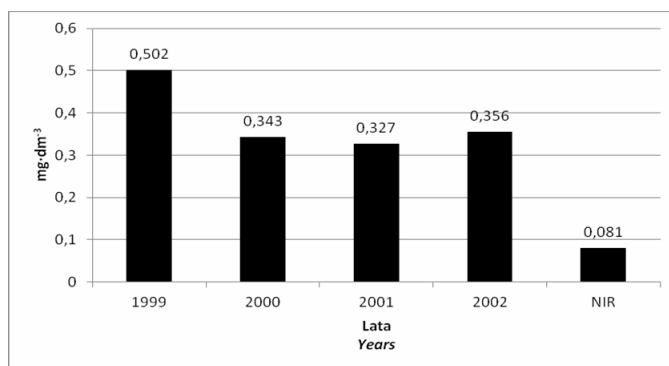
Table 1. The content of metal ions in Wisloka's waters with statistical parameters

L.p.	Wyszczególnienie Specification	Żelazo ogólne Iron total	Żelazo rozpuszczone Iron dissolved	Mangan ogólny Manganese total	Cynk Zink
		mg·dm ⁻³			
1	Minimum Minimum	0,080	0,140	0,000	0,0016
2	Maksimum Maximum	2,870	0,884	1,060	0,0370
3	Średnia Medium	0,389	0,360	0,230	0,0138
4	Odchylenie standardowe Standard deviation	0,424	0,226	0,218	0,0138
5	Współczynnik zmienności (%) Variation of coefficient	109,2	62,7	94,4	100,5
6	Trend zawartości w okresie badawczym Trend of content in the study period	malejący diminishing	rosnący growing	rosnący growing	malejący diminishing

ŻELAZO OGÓLNE

Zawartość żelaza ogólnego wykazywała trend malejący. W roku 1999, średnie zawartości oznaczonego żelaza ogólnego wyniosły $0,502 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a w 2001 r. obniżyły się do wartości $0,327 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, po czym wzrastały do wartości $0,356 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w kolejnym roku (2002). Średnia zawartość z pięcioletnia wyniosła

0,389 mg·dm⁻³ (rys. 1). Odnosząc tą zawartość do Rozp. Min. Środ. z 2002 r. [12] można stwierdzić, że wody Wisłoki kwalifikują się do kategorii A2 (maks. zawartość dla tej kategorii to 1,0 mg·dm⁻³) [12]. Jednakże rozpiętość oznaczonych zawartości wahała się w przedziale od 0,080 mg·dm⁻³ – oznaczonej wiosną 2001 r., do zawartości 2,870 mg·dm⁻³ – oznaczonej latem 1999 r. (jedyna zawartość wykraczająca poza poziom 1,0 mg·dm⁻³ w badanym okresie). Jak podaje Barlakiewicz, Dojlido i Kabata-Pendias [2, 4, 6] zawartość żelaza w wodach powierzchniowych na ogół nie przekracza wartości kilku mg·dm⁻³. Zawartość żelaza ogólnego w rzece Wisłocie w badanym punkcie, na wysokości Mielca, nie odbiega od zawartości jakie w swoich badaniach podają wyżej wymienieni autorzy.



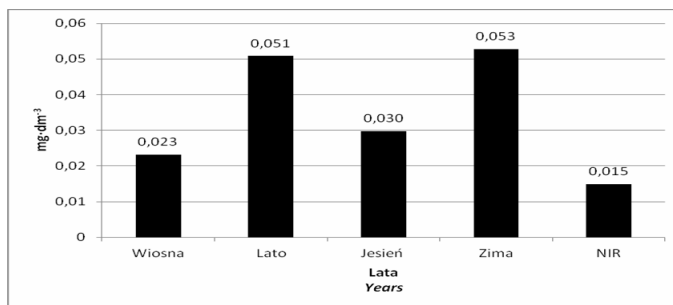
Rys. 1. Średnia zawartość żelaza ogólnego w latach 1999-2002

Fig. 1. The medium content of total iron in the years 1999-2002

Analiza średniej zawartości żelaza ogólnego z uwagi na sezonowość (rys. 2), wykazała, że najmniejsza zawartość w wodach powierzchniowych występowała w miesiącach wiosennych i jesiennych. Wiosną średnie zawartości w badanym okresie wynosiły 0,255 mg·dm⁻³, a jesienią 0,327 mg·dm⁻³. Największa zawartość żelaza oznaczano latem - średnio 0,559 mg·dm⁻³ (rys. 2). Wyższe zawartości żelaza latem wynikają zazwyczaj z niższych stanów wód cieków, co skutkuje wyższymi zawartościami żelaza ogólnego w wodzie, którego zasoby w rzekach pochodzą zazwyczaj ze źródeł naturalnych i zależą od struktury geologicznej i składu chemicznego skał zlewni oraz skał tworzących koryto rzeczne [4].

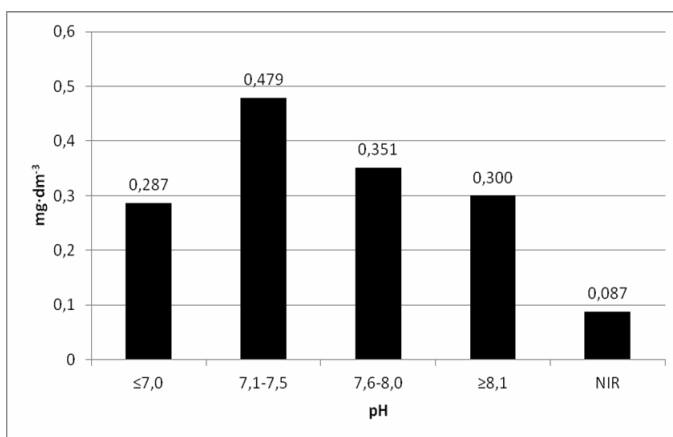
Analiza średniej zawartości żelaza ogólnego, oceniana w zależności od pH wody wykazała, że najmniejsze zawartości żelaza oznaczano w wodzie o pH poniżej 7,0 i powyżej 8,1, i wynosiły odpowiednio 0,287 mg·dm⁻³ i 0,300 mg·dm⁻³ (rys. 3). Większa zawartość żelaza (0,351 mg·dm⁻³), występowała w próbkach o pH kształtujących się w zakresie 7,6-8,0. Natomiast największe średnie zawartości żelaza dotyczyły wody o pH od 7,1 do 7,5 (0,479 mg·dm⁻³). Stanowi to o 67% więcej żelaza ogólnego w porównaniu do wody o pH poniżej 7,0. Jak wynika z badań Kabaty-Pendias i Pendiasa [6], związki żelaza dwuwartościowego są łatwo rozpuszczane w wodach o pH poniżej 7,0, ale w wierzchnich warstwach wody są łatwo utleniane i wytrącają się w postaci różnych tlenków. W związku z tym najmniejsza zawartość żelaza ogólnego wystąpiła w rzece Wisłocie przy pH poniżej

7,0. Woda do badań była pobierana z powierzchniowej warstwy ciekłu, o czym informuje procedura i norma poboru próbek. Odchylenie standardowe dla serii oznaczeń dla całego okresu badawczego wyniosło $0,424 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a współczynnik zmienności osiągnął wartość ok. 109,2% (tab. 1).



Rys. 2. Średnia zawartość żelaza ogólnego w zależności od pory roku w latach 1999-2002

Fig. 2. The medium content of total iron dependent of the season in the years 1999-2002



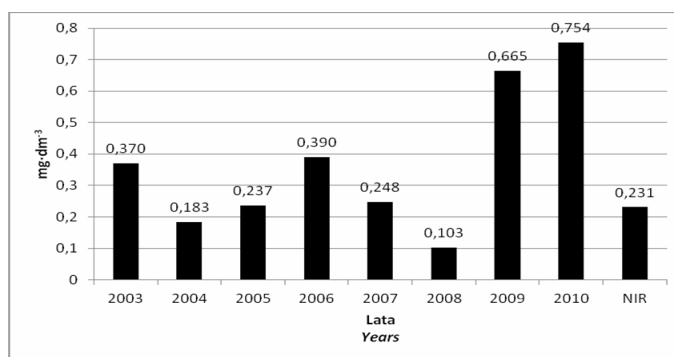
Rys. 3. Średnia zawartość żelaza ogólnego w zależności od wartości pH w latach 1999-2002

Fig. 3. The medium content of total iron dependent of the pH value in the years 1999-2002

ŻELAZO ROZPUSZCZONE

Wraz z wejściem w życie rozporządzenia dotyczącego wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę do spożycia w 2002 r. [12], zaprzestano oznaczać żelazo ogólne, którego nie wymienia owo rozporządzenie, a w to miejsce rozpoczęto oznaczać żelazo rozpuszczone. Badania objęły lata 2003-2010. Jak wynika z danych (rys. 4), średnie zawartości żelaza rozpuszczonego w badanym okresie wykazywały trend rosnący, przy czym zawartości w poszczególnych latach kształtowały się różnie. W roku początkowym zawartość żelaza była na poziomie $0,370 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, rok później zawartość obniżała się do poziomu $0,183 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a następnie wzrastała do

roku 2006 do zawartości $0,390 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Następnie przez kolejne dwa lata (do roku 2008) obniżała się do zawartości najniższej w badanym okresie ($0,103 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), aby w ciągu następnych dwóch lat osiągnąć maksimum w roku 2010, wynoszące $0,754 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (rys. 4). Ostatnie dwa lata badań wykazały wyraźny wzrost zawartości żelaza rozpuszczonego w wodzie powierzchniowej Wisłoki, co miało znaczący wpływ na kształtowanie się ogólnego, rosnącego trendu, określonego dla całego okresu badawczego. Biorąc pod uwagę wszystkie wyniki analiz, najmniejszą zawartość żelaza rozpuszczonego oznaczono jesienią 2004 r. ($0,140 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a największą wartość oznaczono również jesienią, ale w roku 2009 ($0,884 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Średnia zawartość żelaza dla całego okresu badawczego wyniosła $0,360 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Podobnie jak w przypadku żelaza ogólnego, zakres oznaczonych zawartości tego pierwiastka w wodzie pozwala zaklasyfikować wody do kategorii A2 (maks. zawartość dla tej kategorii to $1,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) [12]. Według Barlakiewicz, Dojlido i Kabaty-Pendias i Pendiasa [2, 4, 6], zawartość żelaza w wodach powierzchniowych w zasadzie nie przekracza wartości kilku $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, co znajduje potwierdzenie w wynikach badań wód rzeki Wisłoki.



Rys. 4. Średnia zawartość żelaza rozpuszczonego w latach 2003-2010

Fig. 4. The medium content of dissolved iron in the years 2003-2010

Próbki wody do oznaczania żelaza rozpuszczonego pobierano i badano wiosną i jesienią. Stwierdzono, że średnie zawartości żelaza rozpuszczonego są większe w miesiącach jesiennych ($0,413 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) o ok. 20% w porównaniu do zawartości w próbkach pobieranych wiosną ($0,337 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).

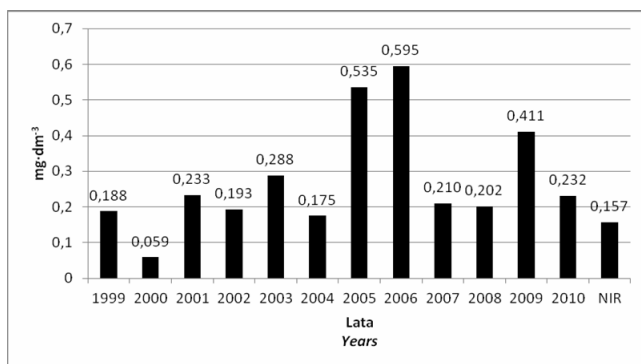
Odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności analizowanych wyników przedstawiono w tab. 1.

W próbkach wody, w których oznaczano żelazo rozpuszczone, nie badano pH, z tego względu, nie można stwierdzić, jak kształtowały się średnie zawartości żelaza rozpuszczonego w zależności od jej pH.

MANGAN

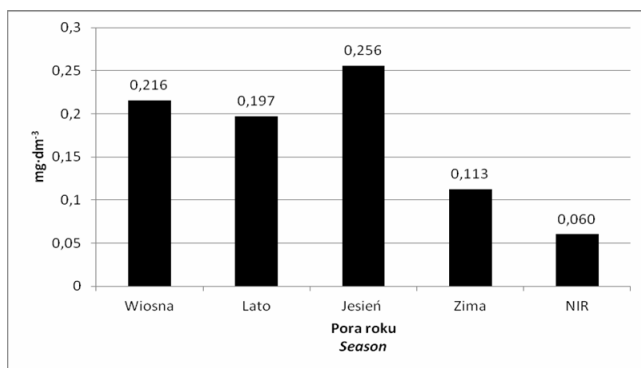
Z danych na rys. 5 wynika, że zawartości tego pierwiastka wykazywały tendencję rosnącą, przy czym w ciągu całego okresu badawczego występowały duże wahania zawartości manganu w wodzie. W pierwszym analizowanym roku (1999)

zawartość manganu wynosiła $0,188 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast w ostatnim roku (2010) objętym monitoringiem, była nieco wyższa i wynosiła $0,232 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Należy zauważyć, iż największe średnie zawartości manganu jakie oznaczono w wieloletnim wystąpiły (poczynając od największej zawartości), w roku 2006, następnie 2005 i 2009, wynosiły kolejno: $0,595 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $0,535 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $0,411 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Średnia zawartość dla całego okresu badawczego wynosiła $0,230 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Największą zawartość manganu w wodzie Wisłoki, na wysokości miasta Mielca, oznaczono wiosną 2006 r. na poziomie $1,060 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Ta zawartość dyskwalifikowała Wisłokę, pod względem chemicznym, jako źródło wody przeznaczonej do zaopatrywania ludzi w wodę do spożycia według rozporządzenia z 2002 r. [12]. Z kolei wiosną i latem 2000r. zdarzały się próbki wody, w których z zastosowania tej metodyki nie wykryto obecności manganu. Większość uzyskanych wyników pozwala zaliczyć wody Wisłoki do kategorii A3 [12].



Rys. 5. Średnia zawartość manganu ogólnego w latach 1999-2010

Fig. 5. The medium content of total manganese in the years 1999-2010



Rys. 6. Średnia zawartość manganu ogólnego w zależności od pory roku w latach 1999-2010

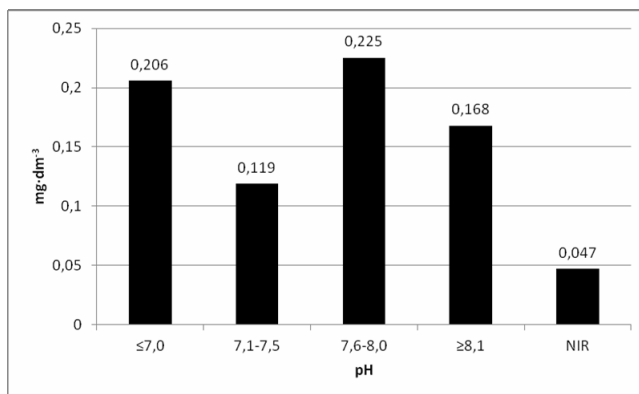
Fig. 6. The medium content of total manganese dependent of the season in the years 1999-2010

Mangan występuje powszechnie w wodach powierzchniowych i jego zawartość zależy głównie od wymycia z podłoża, a w mniejszym stopniu od dopływu ścieków [9]. Jak wynika z badań Dojlido, Kabaty-Pendias i Pendiasa [4, 6], zawartość

manganu w wodach powierzchniowych rzadko przekracza zawartość $1,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. W wodach większości rzek świata zawartość manganu osiąga $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wyniki badań wody rzeki Wisłoki wskazują, że średnie zawartości manganu są około dwa razy większe od średniej zawartości dla większości rzek świata Dojlidio za Durum [4].

Odchylenie standardowe dla serii oznaczeń dla całego okresu badawczego wyniosło $0,218 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a współczynnik zmienności osiągnął wartość ok. 94,4% (tab. 1).

Analiza średnich zawartości manganu, oznaczonego w wodzie powierzchniowej Wisłoki klasyfikowano ze względu na pory roku. W badanym okresie wykazano najmniejsze zawartości manganu oznaczane zimą, a największe jesienią (rys. 6). Zimą, średnia zawartość manganu wynosiła $0,099 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a jesienią $0,256 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (ok. 59% więcej). Wiosną i jesienią średnie zawartości manganu kształtowały się na poziomie ok. $0,200 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Dojlidio [4] stwierdził, że największe zawartości manganu występują zimą, ze względu na to, że w tych miesiącach występują korzystne warunki wymywania tego jonu metalu z osadów dennych, dotyczy to jednak tylko zawartości manganu rozpuszczonego. W Pracowni Higieny Komunalnej w Mielcu oznacza się mangan ogólny, będący sumą manganu w postaci rozpuszczonej, koloidalnej i zawieszonyj (rys. 6), dlatego trudno jest jednoznacznie określić, dlaczego w przypadku Wisłoki, to właśnie zimą występują najmniejsze średnie zawartości tego pierwiastka.



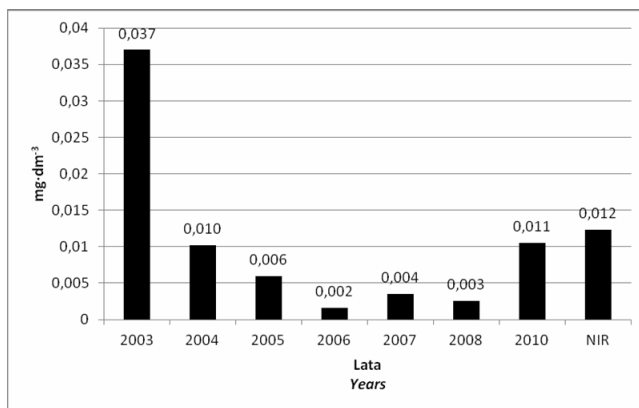
Rys. 7. Średnia zawartość manganu ogólnego w zależności od wartości pH w latach 1999-2010

Fig. 7. The medium content of total manganese dependent of the pH value in the years 1999-2010

Średnia zawartość manganu w zależności od pH próbki wykazywała dużą zmienność (rys. 7). Przy wartościach pH w przedziale 7,6-8,0 występowała największa zawartość manganu $0,225 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nieco niższa zawartość, średnio $0,206 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, występowała przy pH poniżej 7,0. Następnie przy pH powyżej 8,1 średnia zawartość manganu wynosiła $0,168 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Najmniejsze średnie zawartości manganu występowały przy pH w zakresie 7,1-7,5 ($0,119 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), jest to ok. 90% mniejsza średnia zawartość manganu w porównaniu do jego zawartości w przedziale pH 7,6-8,0 (rys. 7).

CYNK

Jak wynika z rys. 8, największą średnią zawartość cynku stwierdzono w roku 2003 ($0,0370 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), a najmniejszą w roku 2006, ($0,0016 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Biorąc pod uwagę cały okres monitoringu można stwierdzić, że zawartości cynku wykazywały trend malejący, przy czym w 2010 roku jego zawartość nieznacznie wzrosła ($0,0105 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$).



Rys. 8. Średnia zawartość cynku w latach 2003-2010

Fig. 8. The medium content of zinc in the years 2003-2010

Średnia zawartość cynku w badanym okresie osiągnęła wartość $0,0138 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Odchylenie standardowe dla serii oznaczeń z całego okresu badawczego wyniosło $0,0138 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a współczynnik zmienności osiągnął poziom ok. 100,5%.

Źródłem cynku w wodach powierzchniowych są najczęściej ścieki z hut produkujących cynk, a także ścieki z zakładów obróbki metali i zakładów chemicznych [6, 9]. Jak podaje Dojlido [4], zawartości cynku w wodach powierzchniowych nie są wysokie w porównaniu do wartości dopuszczalnych. Wartość zalecana dla cynku, przy kategorii A1, wg rozporządzenia z 2002 r. [12] wynosi $0,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, natomiast wartość dopuszczalna w kategorii A3 - $5,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zawartości cynku w wodach rzeki Wisłoki były oznaczone poniżej wartości $0,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, czyli mieściły się, zarówno w wartościach zalecanych, jak i dopuszczalnych.

MIEDŹ, NIKIEL, CHROM, OŁÓW, KADM, BAR

Badania zawartości miedzi, niklu, chromu, ołowiu, kadmu i baru były przeprowadzane w latach 2003-2010. Większość zawartości tych pierwiastków oznaczono poniżej zakresu roboczego. Próbkę wody pod tym kątem badano stosunkowo rzadko, ze względu na wysoki koszt oznaczeń i uwarunkowania prawne dotyczące monitoringu niektórych jonów metali w wodach powierzchniowych [12].

We wszystkich analizowanych próbkach wody poziom miedzi oznaczono poniżej zakresu akredytowanego, wynoszącego w latach 2003-2006 – $0,0050 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a w latach 2007-2009 – $0,0100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Tylko w latach 2006 i 2010 (w dwóch próbkach), zawartość miedzi była na granicy zakresu badawczego metody i wynosiła w $0,0050 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Rozporządzenie dotyczące jakości wód powierzchniowych z roku 2002 [12], określa zawartość zalecaną dla miedzi w kategorii wody A1, na poziomie $0,02 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Z powyższych danych wynika, iż badane wody można zakwalifikować pod względem zawartości miedzi do kategorii A1 w całym okresie badawczym.

W większości badanych próbek wody oznaczono poziom niklu poniżej zakresu akredytowanego, wynoszącego w latach 2003-2006 – $0,0100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a w latach 2007-2010 – $0,0030 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Jedynie w latach 2003 i 2010 (w dwóch próbkach), oznaczono zawartość niklu powyżej granicy zakresu badawczego metody. Wartości te wynosiły w kolejności $0,0100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2003) i $0,0150 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (2010). Rozporządzenie dotyczące jakości wód powierzchniowych z roku 2002 [12], określa zawartość niklu w kategorii A1 wody powierzchniowej, (wartość dopuszczalna, brak zalecanej) na poziomie $0,05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Z powyższych danych wynika, iż w całym okresie badawczym wody te można zakwalifikować pod względem zawartości niklu do kategorii A1.

We wszystkich badanych próbkach oznaczono poziom chromu, podobnie jak miedzi i niklu, poniżej zakresu akredytowanego, wynoszącego w roku 2004 – $0,0040 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, w roku 2005 i 2010 – $0,0100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a w latach 2006-2009 – $0,0030 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Odnosząc się do rozporządzenia dotyczącego jakości wód powierzchniowych z roku 2002 [12], w którym określono zawartość chromu ogólnego dla kategorii A1, jako wartość dopuszczalną (brak zalecanej) na poziomie $0,05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na tej podstawie można stwierdzić, iż badane wody Wisłoki kwalifikują się, pod względem zawartości chromu, do kategorii A1 (w całym okresie badawczym).

W badanych próbkach wody z lat 2003-2008, oznaczony poziom ołowiu był poniżej zakresu metody badawczej, który wynosił $0,0100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w latach 2003-2006 i $0,0060 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ w latach 2007-2008. W ostatnich dwóch latach badań zawartość ołowiu była powyżej granicy zakresu badawczego metody i wynosiła w roku 2009 - $0,0130 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ i 2010 r. – $0,0550 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Rozporządzenie dotyczące jakości wód powierzchniowych z roku 2002 [12], określa zawartość ołowiu dla kategorii A1, (wartość dopuszczalna, brak zalecanej) na poziomie $0,05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Z danych uzyskanych, w czasie badań rzeki Wisłoki na ujściu w Mielcu, wynika, że badane wody można zakwalifikować pod względem zawartości miedzi do kategorii A1 w całym badanym okresie.

We wszystkich badanych próbkach oznaczono poziom kadmu, podobnie jak w przypadku chromu, poniżej zakresu akredytowanego, wynoszącego w latach 2003-2006 – $0,0020 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, w latach 2007-2009 – $0,0100 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, w latach 2006-2009 – $0,0006 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a w 2010 r. – $0,0010 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Odnosząc się do rozporządzenia dotyczącego jakości wód powierzchniowych z roku 2002 [12], w którym określono zawartość kadmu dla kategorii A1, jako wartość zalecaną na poziomie $0,0010 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, można stwierdzić, iż badane wody Wisłoki (w latach

2007-2010), można zakwalifikować pod względem zawartości kadmu do kategorii A1. Natomiast nie można się ustosunkować co do jakości wody rzeki w latach 2003-2006, ze względu na zakres metody badawczej, który nie obejmował specyfikacji określonej w rozporządzeniu z 2002 r.

W latach 2006 i 2007 bar oznaczono poniżej dolnej granicy zakresu badawczego metody, wynoszącej $0,0050 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. W roku 2010 poziom baru wynosił $0,0060 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Rozporządzenie dotyczące jakości wód powierzchniowych z roku 2002 [12] określa zawartość baru dla kategorii A1, (wartość dopuszczalna, brak zalecanej), na poziomie $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wody Wisłoki w badanym zakresie odpowiadają standardom określonym w tej kategorii.

Jak podaje Moore i Ramamoorthy [8], zawartość jonów metali ciężkich w wodach „niezanieczyszczonych” nie powinna przekraczać $0,001 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (wyłączając cynk). Dlatego trudno jest określić czy te zawartości pierwiastków śladowych w wodach rzeki Wisłoki są pochodzenia naturalnego i nie przekraczają zawartości podanych przez Moore i Ramamoorthy [8], czy antropogenicznego i są powyżej wartości $0,001 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, gdyż większość wyników była oznaczana poniżej dolnej granicy zakresu badawczego metody.

WNIOSKI

1. Średnie zawartości żelaza ogólnego w latach 1999-2002 w wodzie rzeki Wisłoki obniżały się. Duże zróżnicowanie zawartości tego jonu występowało w zależności od pory roku i pH wody. Największe zawartości żelaza ogólnego w wodach Wisłoki stwierdzono latem, przy pH wody od 7,1 do 7,5.
2. W badanym okresie zawartość żelaza rozpuszczonego i manganu w wodzie powierzchniowej wzrastała. O rosnącym trendzie zawartości żelaza zadecydowały w dużym stopniu ostatnie dwa lata badań, w czasie których oznaczono prawie dwukrotnie większą jego ilość w wodzie niż w latach poprzednich. Największe średnie zawartości manganu oznaczano jesienią. Najwyższe zawartości manganu występowały w przedziale wartości pH 7,6-8,0.
3. Zawartość cynku w wodach Wisłoki obniżała się systematycznie w całym okresie badawczym, przy czym w roku początkowym stwierdzono najwyższą zawartość tego jonu w porównaniu do następnych lat monitoringu.
4. Badania nad zawartością miedzi, niklu, chromu, ołowiu, kadmu i baru w wodach powierzchniowych Wisłoki (w okolicy Mielca), wykazały ich niskie zawartości, na ogół poniżej dopuszczalnych zakresów określonych w normach dla najlepszych kategorii wód przeznaczonych na zaopatrzenie ludności w wodę do spożycia.

LITERATURA

1. Allan J. D., 1998. Chemizm wód płynących, (w:) Ekologia wód płynących, Wyd. Nauk. PWN, Wa-wa: 36-59.
2. Barlakiewicz D., Siepak J., 1995. Concentration of Trace Amounts of Fe(III), Mn(II) and Mo(VI) From Natural Waters on Amidoxime Resin, (w:) Chemia analityczna: 40-195.

3. Dobrzańska B., Dobrzyński G., Kielczewski D., 2008. Niedobory i zanieczyszczenie wód. (W:) Ochrona środowiska przyrodniczego”, Wyd. Nauk. PWN, Wa-wa: 159-169.
4. Dojlido J. R., 1995. Skład chemiczny wód powierzchniowych, (w:) Chemia wód powierzchniowych, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok: 15-25; 71-207.
5. Jaroń-Warszyńska R., Nawrot J., Sikora A, 2002. Ochrona wód powierzchniowych, (w:) Stan środowiska w województwie podkarpackim w 2001r., WIOŚ w Rzeszowie, Wyd. BMŚ: 53-141.
6. Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. Nauk. PWN SA, Wa-wa.
7. Makina J., Dunnete D., Kowalik P., 1996. Water pollution In Poland, European Water Pollution Control, 6(2): 21-26.
8. Moore J., Ramamoorthy S., 1984. Heavy metals In natural Waters”, Springer, Berlin.
9. Müller H. W., 1994. Heavy metals contents in river sediments. Water, air, soil pollution”, V.72 no 1/4: 191-203.
10. Nawrocki J., 2010. Wody powierzchniowe, (w:) Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, cz. 1, Wyd. Nauk. UAM i Wyd. Nauk. PWN, Wa-wa: 8-15.
11. Pawełek J., 1998. Ochrona jakości i zasobów wód. Zasady racjonalnej gospodarki wodą, Materiały z VIII Międz. Konf. Nauk.-Tech., Zakopane-Kościelisko, 17-19. 06.1998 r.
12. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 27.11.2002 r. w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia (Dz. U. Nr 204, poz. 1728).
13. Stan środowiska w województwie podkarpackim w latach 1999-2008, WIOŚ w Rzeszowie, BMŚ, Rz-ów, 48-84, 2009.
14. Zawada A., 2002. Ogólna charakterystyka geograficzno-gospodarcza województwa podkarpackiego, (w:) Stan środowiska w województwie podkarpackim w 2001r., WIOŚ w Rzeszowie, Wyd. BMŚ: 9-19.

THE CONTENT OF METAL IONS IN SURFACE WATER INTENDED FOR SUPPLY IN DRINKING WATER

Abstract. General and dissolved iron and manganese are common in surface waters and their concentration varies depending on various factors. Similarly, copper, zinc, nickel, chromium, lead, cadmium and bar appear in river waters and their amounts depend on the degree of pollution in the watercourses and the geochemical background of the catchment and the riverbed. As it comes from studies conducted over the past several years (1999-2010), content of total iron (in the period 1999-2002) decreased, the dissolved iron and manganese increased, and zinc decreased, the content of other elements (Cu, Ni, Cr, Pb, Cd, Ba) in the Wisłoka's waters around Mielec remained at a constant level. Some variability was observed as a result of some metal ions contents, which depends on the season and the pH of the sample.

Keywords: iron, manganese, copper, zinc, nickel, chromium, lead, cadmium, bar.