



Minerały, metale ciężkie, medycyna

## Analiza wody z Rabe (cz. II)

Artur Chorostyński\*, Andrzej Łach\*\*, Grzegorz Pasztyła\*\*\*

Na terenie miejscowości Rabe k. Baligrodu występuje mineralizacja arsenowo-rtęciowa co ma duży wpływ na skład chemiczny tutejszych wód podziemnych. Woda źródłana „ANNA” oprócz tego że jest 0,48% szczawą z pewną ilością kwasu metaborowego to dodatkowo zawiera mikroskładniki lit, żelazo, arsen. W wodzie nie wykryto obecności metali ciężkich powyżej normy, pod tym względem woda nadaje się do spożycia. Właściwości lecznicze sugerują zastosowanie do kuracji pitnych (krenoterapii).

### Wprowadzenie

Zamieszczony tekst jest drugą częścią artykułu „Unikalne wody litowo-arsenowe w Rabe” (LAB 6/2013). Część I dotyczyła przede wszystkim oznaczenia i właściwości leczniczych trzech mikroskładników litu, arsenu i żelaza obecnych w wodzie ze źródła „Anna” odwiert Rabe 1. Część II uwzględnia analizę metali

ciężkich w badanej wodzie metodami płomieniowej Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej (FAAS) i Spektrometrii Mas z plazmą sprzężoną (ICP-MS). Analiza była o tyle zasadna, iż woda infiltruje na tym obszarze przez podłoże, w skład którego wchodzi rudy metali ciężkich. Oznaczono również lit i żelazo metodą (FAAS) oraz arsen metodą

Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej za pomocą generacji wodorków (HGAAS), co porównano z wynikami z lat ubiegłych (część I). Zinterpretowano obecność, w badanej wodzie, manganu i siarkowodoru. Podsumowano wnioski dotyczące wody z Rabe jako wody uzdrowiskowej, w tym celu wykorzystano wyniki analizy wykonanej przez Laborato-

ria fizykochemiczne Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w latach 1996-2010. Omówiono wpływ wody ze źródła „Anna” na organizm ludzki.

### Karpaty

Karpaty zewnętrzne określane często mianem Karpat fliszowych charakteryzują się mniejszą kontrastowością krajobrazu. Zbudowane są ze skał osadowych powstałych w zbiorowisku geosynklynalnym. Znajdziemy tu różne odmiany piaskowców i łupków; podrzędnie występują margle, rogowce i wapienie [1]. Piaskowce istebniańskie, zwykle nierównoziarniste, niekiedy zlepieńcowate o spoiwie krzemionkowym, są to minerały wyjątkowo twarde i wytrzymałe, co sprawia, że należą do jednych z najlepszych surowców skalnych do produkcji kruszyw w Karpatach fliszowych. Łuska Bystrego (łuska tektoniczna) to wstecznie obalony element tektoniczny występujący w rejonie Baligrodu (woj. podkarpackie,





Tabela 1. Minerale w Rabe [2,4,5]

Właściwości Nazwa	Wzór chemiczny	Barwa	Układ krystalograficzny	Klasa	Ruda
Realgar	AsS	Czerwona	jednoskośny	siarczków	arsenu
Aurypigment	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Cytrynowożółta	jednoskośny	siarczków	arsenu
Pararealgar	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Żółta	-----	siarczków	arsenu
Cynober	HgS	Czerwona	trygonalny	siarczków	rtęci
Arsenopirytyt	FeAsS	Stalowszary	jednoskośny	siarczków	arsenu i żelaza
Chalkopirytyt	CuFeS <sub>2</sub>	Mosiężnożółta	tetragonalny	siarczków	miedzi i żelaza
Pirytyt	FeS <sub>2</sub>	Mosiężnożółta	regularny	siarczków	żelaza
Limonit	FeO(OH) x nH <sub>2</sub> O	Żółtobrązowa	zmienny	tlenków	żelaza
Kwarc	SiO <sub>2</sub>	Bezbarwna, różne barwy	trygonalny	tlenków	krzemu
Enargit	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	Stalowszara	rombowy	siarczków	miedzi i arsenu
Tennantyt	Cu <sub>6</sub> [Cu <sub>4</sub> (FeZn) <sub>2</sub> ]As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Ciemnoszara	regularny	siarczkosoli	miedzi, żelaza, cynku, arsenu
Kaolinit	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub>	Biała, zielona, żółtawa	trójskośny	krzemianów	glinu
Sfalerytyt	ZnS	Bezbarwna	regularny	siarczków	cynku
Galena	PbS	Szara	regularny	siarczków	ołowiu
Barytyt	BaSO <sub>4</sub>	Biała	rombowy	siarczków	baru
Kalcytyt	CaCO <sub>3</sub>	Biała, szara	trygonalny	węglanów	wapnia

pow. bieszczadzki). Ze względu na ciekawy charakter i budowę, Łuska Bystrego jest bardzo dobrze znana geologom, którzy wielokrotnie badali i opisywali unikalną mineralizację rtęciowo-arsenową występującą w jej obrębie. Dzięki tej mineralizacji skałom fliszowym towarzyszą wody mineralne – szczawy arsenowe – ale także rzadkie minerały arsenu i rtęci, w Polsce obecne w ilościach kolekcjonerskich jedynie w okolicach podbieszczadzkiej wsi Rabe [2]. Rabe zlokalizowana jest około 2 km od centrum Baligrodu i 1,5 km od Bystrego. Atrakcją turystyczną okolicy rabskiego potoku jest gołoborze skalne występujące na obszarze rezerwatu „Gołoborze”. Naprzeciw wejścia do rezerwatu, po północnej stronie drogi znajduje się otwór wlotowy dawnej, międzywojennej sztolni wydrążonej w piaskowcach istebniańskich. Została ona wykonana najprawdopodob-

niej tak jak wiele podobnych obiektów na obszarze Podkarpacia w celu eksploatacji tutejszych rud, w tym przy padku żelaza i arsenu. Na omawianym obszarze działają dwa czynne odkrywki zakłady górnicze (kamieniołomy) położone w pobliżu rezerwatu „Gołoborze” [2].

### Minerały

Minerały arsenu na tym obszarze krystalizują przede wszystkim w szczelinach stektonizowanych i wklądkach łupów. Ich obecność (minerałów rtęci również) można wiązać z działalnością roztworów późnomagmowych, bądź solanek dostarczających z podłoża fliszu substratu dla powstania minerałów rudnych [3]. Mineralizacja arsenowa reprezentowana jest głównie przez minerały realgar i aurypigment, tworzące wśród skał fliszowych naskorupienia i drobne kryształy. Realgar, siarczek arsenu o czerwonej barwie

jako minerał arsenowy występuje w Rabe najliczniej. Niestety w formie krystalicznej znajdowany jest niezwykle rzadko. Podobnie rzecz ma się z aurypigmentem – siarczkiem arsenu(III) o cytrynowo-żółtej barwie. Trudno trafić na kryształy aurypigmentu w Rabe, chociaż niewątpliwie w niewielkich ilościach jest on obecny w tutejszych skałach fliszu karpackiego. Z aurypigmentem można pomylić inny minerał tutaj występujący, pararealgar. Jest to również siarczek arsenu o żółtej lub pomarańczowej barwie, powstający w wyniku transformacji realgaru, który jest skutkiem intensywnego oświetlenia tego minerału (realgal jest minerałem wrażliwym na światło). W Rabe znacznie mniej licznie występują inne minerały arsenu takie jak enargit i tennantyt [2]. Do minerałów rtęci z tego rejonu należy zaliczyć przede wszystkim cynober, czyli siarczek rtęci(II) najczęściej wy-

stępujący wraz z realgarem. Niestety, trafienia cynobru są dosłownie sporadyczne i jeszcze do niedawna uważano, iż minerał ten w ogóle nie występuje na obszarze Łuski Bystrego. Oprócz wcześniej wymienionych minerałów, Rabe słynie również z tzw. diamentów marmaroskich, czyli krótkostłupkowych, zwykle przezroczystych kryształów kwarcu zakończonego bipiramidą. Okwarcowanie oczywiście nie ma takiego znaczenia jak mineralizacja arsenowo-rtęciowa, tym niemniej te charakterystyczne kryształy przybierają tu niekiedy iście godne rozmiary. Diamentów można szukać zarówno na obszarze kamieniołomu, jak i w pobliskich potokach. Występują one na powierzchni ławic piaskowców istebniańskich, oraz w ich szczelinach i spękaniach. Najczęściej są bezbarwne, ale trafiają się okazy mleczne, a nawet żółte i czerwone (zabarwienie spowodowane



tlenkiem żelaza(III)) [2]. Chalkopiryt, którego głównym składnikiem jest mieszany siarczek miedzi(II) i żelaza(II), jest minerałem pospolitym i bardzo szeroko rozpowszechnionym. Piryt to siarczek żelaza(II) o barwie jasno-mosiężno-żółtej, na kryształach pirytu rozpoznano ponad 60 postaci krystalograficznych. Minerale ten iskrzy się pod wpływem uderzeń, występuje niemal we wszystkich typach skał. Pod wpływem tlenu i wilgoci atmosferycznej ulega szybkiemu powierzchniowemu wietrzeniu, utleniając się do tlenków i wodorotlenków żelaza oraz siarczanów(VI) żelaza. Często zawiera domieszki niklu, kobaltu, cynku, miedzi (tabela 1) [4,5].

**Metale ciężkie**

Mineralizacja arsenowo-rtęciowa obszaru Rabe oraz obecność rud takich metali jak miedzi, ołowiu również żelaza i cynku (tabela 1) nasuwa bardzo uzasadnione podejrzenie, iż woda infiltrując przez rudę wzbogaca się w te metale (tabela 2). W rezultacie wody źródlane z tego obszaru mogą mieć przekroczone zawartości ww. kationów w stosunku do dopuszczalnych wartości podanych dla wód do picia przez Ministra Zdrowia w Polsce [6,7]. Zawartość metali ciężkich w wodzie z Rabe spełnia wymagania dla wody do picia zawarte w rozporządzeniach Ministra Zdrowia, a więc badana woda jest całkowicie bezpieczna pod względem zdrowotnym (tabela 3). Woda nadaje się do kuracji pitnych! Badanie zawartości metali ciężkich w wodzie źródlanej „Anna” wy-

konano metodami (JCP-MS), (FAAS) i (CVAAS) (tabela 2, 3) [8]. Należy zaznaczyć że badania metodą (FAAS), (CVAAS) wykonano w roku 2014 dwukrotnie w lecie i jesieni w celu sprawdzenia powtarzalności wyników (metale ciężkie). Pisząc o toksyczności metali nie sposób nie wspomnieć o arsenie (półmetal). Związki arsenu uznaje się za toksyczne. Jego toksyczność zależy od wartościowości. Związki z As(III) są bardziej toksyczne od związków z As(V). Wchłanianie arsenu z przewodu pokarmowego zależy głównie od rozpuszczalności w wodzie

i może sięgać nawet 95% [9]. Dopuszczalna zawartość arsenu w wodzie do picia rozporządzeniem Ministra Zdrowia [6] wynosi 10 µg As/dm<sup>3</sup>. Wartość ta jest wielokrotnie zwiększona w przypadku wód uzdrowskich, gdzie stężenie arsenu np. w wodzie z Pieniawy wynosi 200 µg As/dm<sup>3</sup> [10], a woda jednocześnie jest lecznicza, swoista ze względu na arsen. Podobnie ma się sprawa z cynkiem, miedzią czy niklem. Jednak bezwzględnie nie wskazana jest obecność w wodzie – szczególnie uzdrowskiej – takich metali jak ołów, kadm czy rtęć.

**Mikroskładniki**

W części pierwszej artykułu przeanalizowano wnikliwie obecność litu, żelaza i arsenu w wodzie ze źródła „Anna” odwiert Rabe 1. Wnioski podano w artykule. Tym razem wykonano dodatkowe badania na obecność tych pierwiastków w wodzie „Anna” w roku 2014 (tabela 4). Stwierdzono obecność ww. kationów. W rezultacie oznaczono lit, żelazo i arsen metodami (ICP-MS), (ICP-OES), (FAAS), (HGAAS) (tabela 5) w latach 2011-2014 w różnych porach roku. Zaniepokojenie budzi fakt, że stosując te same metody badawcze określono,

*Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w wodzie ze źródła „Anna” odwiert Rabe 1. Spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS) (Cr, Pb, Cd, Ni) [8], Płomieniowa Absorpcyjna Spektrometria Atomowa (FAAS) (Zn, Cu), (CVAAS) (Hg) [8]*

Parametr	Symbol	Jednostka	Wynik	Jednostka	Wartość
Cynk	Zn	mg/dm <sup>3</sup>	<0,02	µg/dm <sup>3</sup>	<20
Miedź	Cu	mg/dm <sup>3</sup>	<0,01	µg/dm <sup>3</sup>	<10
Chrom	Cr	mg/dm <sup>3</sup>	<0,005	µg/dm <sup>3</sup>	<5
Ołów	Pb	mg/dm <sup>3</sup>	<0,002	µg/dm <sup>3</sup>	<2
Kadm	Cd	mg/dm <sup>3</sup>	<0,0005	µg/dm <sup>3</sup>	<0,5
Nikiel	Ni	mg/dm <sup>3</sup>	<0,005	µg/dm <sup>3</sup>	<5
Rtęć	Hg	mg/dm <sup>3</sup>	<0,0003	µg/dm <sup>3</sup>	<0,3

*Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w wodzie ze źródła „Anna” odwiert Rabe 1. Metody badawcze: (ICP-MS) (Cr, Pb, Cd, Ni), (FAAS) (Zn, Cu, Cr, Pb, Cd, Ni), (CVAAS) (Hg). Wykrywalność. Dopuszczalna zawartość Ministra Zdrowia [6]*

Pierwiastek metal Parametr	Jednostka	Zn cynk	Cu miedź	Cr chrom	Pb ołów	Cd kadm	Ni nikiel	Hg rtęć
FAAS wykrywalność	µg/dm <sup>3</sup>	10	10	5	4	1	5	0,02
Dopuszczalna zawartość Ministra Zdrowia	g/m <sup>3</sup> mg/dm <sup>3</sup>	3 [7]	2	0,05	0,01	0,005	0,02	0,001
Dopuszczalna zawartość Ministra Zdrowia	µg/dm <sup>3</sup>	3000	2000	50	10	5	20	1
FAAS zawartość w wodzie lato 2014	µg/dm <sup>3</sup>	<10	<10	<10	<4	<2	<10	<0,08
FAAS zawartość w wodzie jesień 2014	µg/dm <sup>3</sup>	<10	<10	<10	<4	<2	<10	<0,08
JCP-MS, FAAS, CVAAS zawartość w wodzie 2014	µg/dm <sup>3</sup>	<20	<10	<5	<2	<0,5	<5	<0,3
Średnia zawartość w wodzie	µg/dm <sup>3</sup>	<13	<10	<8,3	<3,3	<1,5	<8,3	<0,15
Przykładowa zawartość w wodzie uzdrowskiej	µg/dm <sup>3</sup>	1250	200	3 max	10 max	3 max	20	1 max





Tabela 4. Zawartość sodu i potasu oraz mikrośladników: litu, żelaza i arsenu w wodzie ze źródła „Anna” odwiert Rabe 1. Płomienniowa Absorpcyjna Spektrometria Atomowa (HGAAS), (FAAS), UNICAM SOLAAR 969 (As) oraz THERMO SCIENTYFIC S4 (Na, K, Li, Fe), Spektrometria mas (ICP-MS) (As), Spektrometria emisyjna (ICP-OES) (Li,Fe) [10]

Rok	Pierwiastek	Sód Na mg/dm <sup>3</sup>	Potas K mg/dm <sup>3</sup>	Lit Li mg/dm <sup>3</sup>	Żelazo Fe mg/dm <sup>3</sup>	Arsen As µg/dm <sup>3</sup>
	FAAS (wiosna 2011)	1296	28	2	4	25
	FAAS (jesień 2011)	1340	34	1	5	28
	FAAS (2012)	1323	32	3	4	22
	ICP-MS ICP-OES (2012)	----	----	2	3	30
	FAAS (lato2014)	1235	31	2	2	8
	FAAS (jesień 2014)	1315	33	2	3	29
	Średnia	1302	32	2	3	24

iz skład chemiczny źródła – szczególnie ze względu na arsen i żelazo – ulega zmianom. Ilość arsenu zmniejszyła się czterokrotnie, następnie wzrosła. Jednak przy małych stężeniach (µg/dm<sup>3</sup>) nie jest to aż tak bardzo istotne. Oczywiście jest, że pewna średnia zawartości tych mikrośladników się utrzymuje (tabela 4). Jest to średnia z lat, pór roku i metod badawczych.

Warto dodać uwagę analityczną; otóż osad z próbki wody przed badaniem metodą instrumentalną został roztworzony w kwasie solnym, co ma istotne znaczenie na oznaczenie niektórych pierwiastków szczególnie żelaza, gdyż prawie natychmiast po pobraniu

wody wytrąca się koloidalny osad wodorotlenku żelaza(III), który po pewnym czasie opada na dno naczynia proces ten może znacznie wpłynąć na błąd oznaczenia.

#### Mangan, siarkowodór

Stężenie manganu w badanej wodzie jest trzykrotnie wyższe (tabela 6) niż wartość dopuszczalna dla wody do picia [6]. Jednak poziom ten jest zupełnie dopuszczalny dla wody mineralnej i źródlanej [11]. O rozpuszczalności minerałów manganu i formie występowania tego pierwiastka w wodach podziemnych decyduje tendencja do tworzenia form kompleksowych. W wodach wodorowęglano-

wych powszechnie występuje jon  $MnHCO_3^+$ , który przy mineralizacji nie przekraczającej 1 g/dm<sup>3</sup> może wiązać nawet połowę zawartego w wodzie manganu [13]. Woda z Rabe jest wodą wodorowęglanową (rozdział: woda lecznicza). Podwyższony poziom manganu może mieć efekt pozytywny biorąc pod uwagę uwarunkowania zdrowotne. Podwyższone stężenie manganu w wodzie z Rabe – w porównaniu z Uzdrowiskami w Polsce – i tak wypada błado (tabela 6). Zupełnie inaczej można traktować obecność siarkowodoru w badanej wodzie. Gaz ten udaje się wykryć bez problemu organoleptycznie (zapach zgnitych jaj). Przy

pH około 7 (tabela 7) siarka występuje w postaci siarkowodoru  $H_2S$  i wodorosiarczoków  $HS^-$  w równych ilościach molowych [12]. Dlatego można określić źródło jako siarczkowe. W prawdzie warunek źródła siarczowego – 1 mg siarki oznaczonej jodometrycznie – może nie być spełniony (brak analiz). To jednak siarkowodór i siarczki są w tej wodzie obecne (zapach).

#### Analiza wody

Źródło „Anna” odwiert Rabe 1 (1999 rok stara nazwa), zostało nazwane przez właściciela, którym jest Uzdrowisko Rymanów S.A., źródłem „Rabskie” odwiert Rabe 1 (w latach 2004 i 2010 prawidłowa nazwa). Nazwę i wyniki analiz umieszczano na tabliczkach informacyjnych obok źródła. W bieżącym artykule autorzy pozostali przy nazwie „Anna” z tego względu, że była używana w artykule wcześniejszym. W części pierwszej zamieszczono wyniki badań wody [10] wykonane przez Laboratoria fizykochemiczne Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [14]. W części drugiej dopisano (tabela 7) rezultaty badań AGH z 2010 roku; zleceńodawcą analiz było Uzdrowisko Rymanów S.A. Podobnie jak w wynikach otrzymanych metodami (FAAS), (ICP), (HGAAS), zastosowanych w analizach pierwiastków litu, żelaza, arsenu stężenie niektórych jonów spadło, np. żelaza i siarczanów(VI) (rok 2010) (tabela 7). Porównując zawartość różnych jonów w różnych latach można zaryzykować stwierdzenie, iż źródło prawdopodobnie nie

Tabela 5. Identyfikacja metody badawczej

Parametr	Metoda	Polska Norma
Arsen As	HGAAS US969	PN-EN ISO 11696:1999
Sód Na, Potas K, Lit Li	FAAS TS-S4	PN-EN ISO 9964-3:1994 PN-EN ISO 9964-1:1994
Arsen As	JCP-MS	PN-EN ISO 17294-1:2007
Lit Li, Żelazo Fe	ICP-OES	PN-EN ISO 11885:2009
Cynk Zn, Miedź Cu, Ołów Pb, Kadm Cd, Nikiel Ni, Mangan Mn, Żelazo Fe	FAAS	PN-EN ISO 8288:2002
Chrom Cr, Ołów Pb, Kadm Cd, Nikiel Ni	ICP-MS	PN-EN ISO 17294-2:2006
Chrom Cr	FAAS	PN-EN ISO 1233:2000
Rtęć Hg	CVAAS	PN-EN ISO 1483:2007

Tabela 6. Zawartość manganu w wodzie ze źródła „Anna” odwiert Rabe 1, oraz Rozporządzenia Ministra Zdrowia i dane uzdrowskowe dla manganu [6,11,22]. Metoda badawcza (FAAS) (Mn)

Kryterium Rok	Zawartość manganu Mn mg/dm <sup>3</sup>	Zawartość manganu Mn µg/dm <sup>3</sup>	Dopuszczalna zawartość Ministra Zdrowia dla	Jednostka mg/dm <sup>3</sup>	Jednostka µg/dm <sup>3</sup>	Uzdrowsko [22]	Zawartość manganu Mn µg/dm <sup>3</sup>
FAAS 2012	0,20	200	wód do picia [6]	0,05	50	Krynica	4000
FAAS lato 2014	0,17	170	wód źródłanych [11]	0,5	500	Muszyna Iwonicz	1000
FAAS jesień 2014	0,16	160	wód mineralnych [11]	2	2000	Duszniaki Szczawnica	1000
Średnia	0,18	180					

Tabela 7. Wyniki analizy wody, źródło „Anna”, odwiert Rabe 1. Laboratoria fizykochemiczne Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [14] oraz A. Łach G. Pasztyła [10]

Oznaczenie mg/dm <sup>3</sup> Wyko- nawca analiz	Sód Na <sup>+</sup>	Wapń Ca <sup>2+</sup>	Żelazo Fe <sup>2+</sup>	Magnez Mg <sup>2+</sup>	Potas K <sup>+</sup>	Chlorki Cl <sup>-</sup>	Wodo- rowę- glany HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Siar- czany SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Fluorki F <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	pH	Prze- wodnic- two ms/cm	Kwas meta- borowy HBO <sub>2</sub>	Arsen As <sup>5+</sup>	Jodki J <sup>-</sup>
AGH 1996 r.	966	36	2	14	24	525	1879	12	0,5	1400	6,55	3,98	55	--	--
AGH 1999 r.	452	36	4	5	16	234	930	--	0,7	700	--	--	--	--	0,3
AGH 2004 r.	1323	60	3	14	35	744	2532	12	0,5	1225	6,55	--	79	0,3	0,2
A. Łach 2005 r.	--	48	6	9	--	216	1024	--	--	790	6,60	2,0	--	1,0	--
AGH 2010 r.	1385	63	0,13	14	40	815	2563	2	0,5	1000	6,68	5,36	91	--	--
Średnia	1031	49	3	11	29	507	1786	9	0,55	1023	6,59	3,78	75	0,65	0,25

ma stałego składu chemicznego, co nie znaczy, że pewna średnia wartość jonów w wodzie z tego, bądź co bądź ciekawego, źródła się nie utrzymuje (średnią ze wszystkich lat 1996-2010 policzono). Brak stałego składu może sprawić pewne trudności przy ewentualnych planach uzdrowskowych związanych ze źródłem „Rabskie” („Anna”).

### Woda lecznicza

Woda z Rabego posiada cechy wody leczniczej. Traktując zagadnienie w sposób elementarny należy zaznaczyć, że cechy wody leczniczej można w tym przypadku podzielić na kilka grup.

1. Zawartość mikrośladników żelaza, arsenu i litu porównano z zawartością tego

typu mikrośladników w wodach uzdrowskowych w Polsce. Dane otrzymano na drodze doświadczalnej i zinterpretowano pod względem leczniczym (część pierwsza) [10].

2. Właściwości lecznicze wynikają również z 0,48% szczawy wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowej, borowej. Nazwa szczawa wynika z 1000 mg rozpuszczonego CO<sub>2</sub> w 1 dm<sup>3</sup> wody, borowa bo w 1 dm<sup>3</sup> znajduje się nie mniej niż 5 mg HBO<sub>2</sub> (kwas metaborowy) (współczynniki farmakodynamiczne i odpowiadające im nazwy wód) [15,16]. Do jednego z kryteriów klasyfikacji wody należy stężenie wodorowęglanów przekraczające 600 mg/dm<sup>3</sup>, oraz minimalne stężenie w mg/dm<sup>3</sup> sodu i chlorków, które powinno wy-

nosić 200 (minimalne stężenie składników wód mineralnych mające znaczenie fizjologiczno-odżywcze) [17]. Jak podają inne źródła [15] chlorków i sodu (chlorku sodu) powinno być przynajmniej 1000 mg w 1 dm<sup>3</sup> wody (kryteria chemiczne kwalifikacji wody jako naturalnej wody mineralnej).

3. Obecność siarkowodoru oraz manganu nawet w małych ilościach nie jest obojętna dla organizmu człowieka. Wody manganowe należą raczej do rzadkich, natomiast wody z zawartością siarczków są dość często spotykane. Te ostatnie cieszą się złą i dobrą sławą ze względu na przykry zapach i właściwości lecznicze; tak jest z wodą z Rabego. Dla porównania podobne właściwości (obecność H<sub>2</sub>S) ma

woda butelkowana i sprzedawana w aptekach o nazwie Zuber z uzdrowska Krynica-Zród.

### Medycyna

**Dwutlenek węgla** ma znaczenie smakowe, orzeźwiający, wpływa na wzrost apetytu, jest także w pewnym stopniu czynnikiem konserwującym, który sprawia, że w wodach nasyconych CO<sub>2</sub> trudniej rozwija się flora bakteryjna niż w wodach pozbawionych tego gazu.

**Wodorowęglany** uczestniczą w utrzymaniu równowagi kwasowo-zasadowej, a co szczególnie ważne, alkalizują sok żołądkowy, dlatego wody mineralne z dużą ich zawartością polecane są osobom cierpiącym na nadkwasotę.



Mają także pozytywne działanie w początkowych stadiach cukrzycy [17]. Duża zawartość wodorowęglanów alkalinizuje moc i rozpuszcza nieuwapnione kamienie w drogach moczowych (leczenie kamicy nerkowej) [18].

**Sód** spełnia podstawową rolę w regulacji gospodarki wodnej i kwasowo-zasadowej. Jony sodu tworzą odpowiedni potencjał błon komórkowych, niezbędny do przewodnictwa impulsów nerwowych, co zapewnia to prawidłową czynność mięśni. Sód przechodzi do komórek składników odżywczych warunkujących czynności życiowe, w tym aminokwasów, cukrów czy witamin. Warto pamiętać, że kation sodu wykazuje właściwość wiązania wody. Odpowiednie stężenie sodu w płynie pozakomórkowym jest niezbędne do zachowania prawidłowej objętości krwi i zapobiega nadmiernemu odwodnieniu.

**Chlorki** podobnie jak jony sodowe uczestniczą w regulacji gospodarki wodnej oraz utrzymują równowagę kwasowo-zasadową organizmu. Są one niezbędne do tworzenia kwasu solnego w żołądku oraz działają bakteriobójczo, przynajmniej na niektóre drobnoustroje. Występują zazwyczaj w większej ilości przy równoczesnym wysokim stężeniu kationów sodu. Chlor, podobnie jak sód, tracony jest z organizmu w stanach długotrwałego pocenia się, przy przewlekłych biegunkach oraz stosowaniu leków moczopędnych [17].

**Bor** jest pierwiastkiem śladowym, ma również wpływ na organizm człowieka, przede wszystkim na jego kościec.

Przypuszcza się, iż jest niezbędny do prawidłowej gospodarki wapniowej organizmu. Razem z wapniem, magnezem i witaminą D<sub>3</sub> reguluje metabolizm, wzrost, rozwój tkanki kostnej. Jego niedobór powoduje utratę wapnia i demineralizację kości [19]. Jednak pozytywny wpływ boru na organizm ludzki jest dyskusyjny. Obecnie uważa się, że pierwiastek ten występując w wodzie w postaci słabo zdysocjowanego kwasu metaborowego HBO<sub>2</sub>, a także w formach anionów kompleksowych lub połączeń organicznych, stanowi materiał potencjalnie toksyczny. Kwas borowy i borany działają odwadniająco na protoplazmę komórkową, powodując zaburzenia przemiany materii i prowadzą do zmian w gospodarce elektrolitowej i równowadze kwasowo-zasadowej. W opracowaniu [20] dotyczącym właściwości farmakodynamicznych roztworu H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> stwierdzono istotne zmiany w gospodarce tłuszczowej i mineralnej. Wszystko zależy od ilości boru w wodzie. Naukowcy podnoszą alarm, gdy stężenie przekracza 100 mg/dm<sup>3</sup> HBO<sub>2</sub>. **Siarczki i siarkowodór.** W obecności kationu wapniowego obniżają poziom cukru we krwi i w moczu. Wpływają korzystnie na aktywność insuliny, mają działanie odczulające, odtruwające, pobudzają wydzielanie żółci i soku trzustkowego, mają zastosowanie przy zatruciach metalami [21].

**Mangan.** Niedobory manganu w organizmie człowieka związane są najczęściej z błędami dietetycznymi. Niedobory te mogą manifestować się zaburzeniami metabolizmu,

nieprawidłową mineralizacją kości, zaburzeniami wzroku, zaburzeniami neurologicznymi, zaburzeniami rozwoju komórek i procesów krwiotwórczych [22].

Wpływ żelaza, **arsenu i litu** na organizm ludzki opisano w części pierwszej [10].

## Literatura

- [1] Paczyński B, Sadurski A., 2007, Hydrogeologia regionalna Polski T I, T II, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa
- [2] <https://realgarblog.wordpress.com/tag/karpaty/>
- [3] Jaworski A., 1979, Rtęć, arsen i pierwiastki grupy żelaza w utworach fliszowych kredy górnej i paleogenu łuski Bystręgo koło Baligródu. Rocznik Polskiego Towarzystwa geologicznego, 49-3/4, 379-394
- [4] Molenbach O., Sussieck-Fornefeld C., 1995, Leksykon Przyrodniczy Minerale, GeoCenter, Warszawa
- [5] <https://pl.wikipedia.org>
- [6] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. załącznik nr 1 zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. 2010 nr 72 poz. 466
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4 września 2000 r. załącznik 2 w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze. Dz. U. Nr 82, poz 937
- [8] PETROGEO Przedsiębiorstwo Usług Laboratoryjnych i Geologicznych Sp. z o. o. Wołomin Oddział Laboratorium Geologii i Badań Stanu Środowiska w Jaśle. Akredytacja Nr 1185. Zleceniodawca Artur

Chorostyński, 13.05.2015 Raport nr LJ/1750.A/1141/15

[9] Yoshida T., Yamauchi H., Sun G. F., 2004, Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose- response relationship in review. Toxicology and Applied Pharmacology, 198: 243-252

[10] Łach A., Pasztyła G., 6/2013, Unikalne wody litowo-arsenowe. LAB Laboratoria Aparatura Badania. Wyd. Roble sp. z o. o. Katowice

[11] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r., w sprawie szczególnych warunków i wymagań sanitarnych przy produkcji naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych oraz wód stołowych Dz. U. z dnia 23 stycznia 2001 r.

[12] Kowal A. L., Świdzka-Bróż M., 2000, Oczyszczanie wody. PWN, Warszawa-Wrocław

[13] Hem J. D., 1989, Study and interpretation of the characteristics of natural water. U.S. Geol. Survey, Water Supply Paper 2254

[14] Laboratoria fizykochemiczne Akademii Górniczej – Hutniczej w Krakowie 1996, 1999, 2004, 2010

[15] Michalski R., 11/2006. Wody mineralne - pić albo nie pić?, Laboratorium, Wyd. ELAMED, Katowice

[16] Paczyński B., Płochniewski Z., 1996, Wody mineralne i lecznicze. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa

[17] Tuszyński T., Błaszczuk U., 4/2007, Wody mineralne i ich znaczenie w profilaktyce zdrowotnej, Laboratorium, Wyd. ELAMED, Katowice

Dokończenie na str. 52.



– poinformujemy np. o systemie premiowym.

Nie zapomnijmy także zapytać o to od kiedy kandydat może podjąć pracę. Jeśli zaistniała pilna potrzeba zatrudnienia analityka, a kandydat ma trzymiesięczny okres wypowiedzenia umowy o pracę u dotychczasowego pracodawcy, omówienie rozwiązania tej kwestii będzie bardzo istotne.

Przed zakończeniem tej części spotkania należy umożliwić kandydatowi pozyskanie informacji, które nie zostały dotychczas omówione, a są dla niego istotne. Niekiedy kandydaci przystępując do rozmowy kwalifikacyjnej mają przygotowane pytania i na tym etapie spotkania jest czas, by uzyskali na nie odpowiedzi. Pamiętajmy, że proces rekrutacji to z jednej strony wybór pracownika, ale z drugiej wybór pracodawcy. Dlatego należy dać kandydatowi możliwość pozyskania wiedzy niezbędnej dla niego do podjęcia decyzji o ewentualnej współpracy.

Jeden z ostatnich etapów rozmowy kwalifikacyjnej warto poświęcić na test pisemny, sprawdzający wiedzę merytoryczną kandydata. W przypadku rekrutacji na stanowisko analityka w laboratorium

badawczym, może on zawierać następujące pytania i zadania:

1. Co to jest spójność pomiarowa i w jaki sposób można ją zapewnić?
2. Zaproponuj program kontroli jakości dla metody pomiaru ...
3. Wymień przepisy prawa obowiązujące w obszarze badań ...
4. W jaki sposób można wyznaczyć granicę wykrywalności metody badawczej?
5. Co oznacza w badaniach chemicznych poziom ufności 95%?
6. Co to jest walidacja metody badawczej?
7. Jak powinien postąpić analityk nanosząc poprawkę wyniku badania w zeszycie analiz w przypadku popełnienia pomyłki w zapisie?
8. Jakie informacje powinno zawierać sprawozdanie z badań?

Jeśli rekrutujemy do laboratorium akredytowanego, możemy również zadać pytanie: Jaką korzyść przynosi laboratorium badawczemu posiadanie akredytacji? Pozwoli to ocenić poziom świadomości kandydata w kwestii istotności i korzyści jakie niesie ze sobą akredytacja laboratorium.

Chcąc zweryfikować biegłość kandydata w obsłudze programu Excel, w tej części spotkania rekrutacyjnego można udostępnić kandydatowi komputer z programem Excel i polecić np.: wykreślenie krzywej kalibracyjnej z jej równaniem na podstawie przedstawionych wyników uzyskanych podczas kalibracji spektrofotometru.

W celu sprawdzenia znajomości podstaw analizy statystycznej, warto opracować proste zadanie, w rozwiązaniu którego kandydat wykaże umiejętność zastosowania podstawowego testu statystycznego np. F-Snedecora czy Q-Dixona.

Oczekując od kandydata bardziej zaawansowanej wiedzy np. w postępowaniu z pracą niezgodną z wymaganiami, można w ramach zadania sprawdzającego opisać taką sytuację i poprosić kandydata o przeprowadzenie analizy ryzyka i zaproponowanie działań, które podjąłby w danej sytuacji.

Zakres i poziom trudności pytań i zadań rekrutacyjnych należy dostosować do profilu stanowiska. Wiadomym jest, że podstawowej wiedzy będziemy oczekiwać od przyszłego stażysty, a znacznie wyżej poprzeczkę postawimy

kandydatowi na stanowisko specjalisty.

Ważne jest, by każdy z kandydatów otrzymał ten sam zestaw pytań i zadań oraz mógł poświęcić na ich rozwiązanie tyle samo czasu. W celu ułatwienia podsumowania wyników testu warto opracować punktowy system oceny odpowiedzi i rozwiązań, który w łatwy sposób pozwoli sklasyfikować kandydatów w zależności od uzyskanych rezultatów.

Na zakończenie spotkania należy krótko podsumować rozmowę omawiając istotne dla kandydata kwestie formalne, takie jak np. termin zakończenia rekrutacji. Można też zapytać o referencje i możliwość ich potwierdzenia, ewentualnie o zgodę na kontakt z aktualnym pracodawcą kandydata. Może się okazać, że kandydat nie wyrazi takiej zgody – jego decyzję należy uszanować.

Zawsze po zakończonym procesie rekrutacji wskazane jest poinformować o jej wynikach osoby biorące udział w rozmowach kwalifikacyjnych. Potwierdzi to profesjonalizm pracodawcy, będzie wyrazem szacunku wobec kandydatów i podziękowaniem za czas poświęcony na spotkanie.

Życzę owocnych rozmów kwalifikacyjnych!

*Dokończenie ze str. 49.*

[18] [www.medycyna-integracyjna.pl/index.php/2012/06/26/warto-wiedziec/](http://www.medycyna-integracyjna.pl/index.php/2012/06/26/warto-wiedziec/)

[19] <https://pl.wikipedia.org/wiki/bor/>

[20] Drobnik M., Latour T., 2001, 52, nr 4, 329-336. Bada-

nie właściwości farmakodynamicznych roztworu kwasu borowego, Rocznik PZH, Warszawa

[21] Kochański J. W., 2002, Balneologia i hydroterapia. Wyd. Akademii Wychowania Fizycznego we Wrocławiu, Wrocław

[22] Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002, Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa.

\* inż. Artur Chorostyński, absolwent Wydziału Rolniczego Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej

\*\* mgr Andrzej Łach, absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

\*\*\* mgr Grzegorz Pasztyła, absolwent Wydziału Medycznego Uniwersytetu Rzeszowskiego, adres do korespondencji: cholapa2@onet.pl