

Analiza czynników wpływających na zmiany składu chemicznego wód przeznaczonych do spożycia

Katarzyna Wątor¹, Ewa Kmiecik¹, Adam Postawa¹

Analysis of factors influencing changes of drinking water chemical composition. Prz. Geol., 65: 1388–1392.

Abstract. Drinking water samples were collected from 501 points in five cities located in south Poland – Kraków, Myszków, Jaworzno, Racibórz and Kamienna Góra, using the random daytime sampling method (RDT). All samples were collected by trained samplers from randomly chosen buildings, at random hours and without prior flushing. Analysis of chemical composition of water samples was conducted at the certified Hydrogeochemical Laboratory of AGH – University of Science and Technology in Kraków. Concentrations of selected trace elements (As, Cr, Zn, Al, Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Fe) and major ions (Na, Ca, Mg, K, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻) were measured. The principal component analysis was performed. The dimension reduction was made on the basis of major ions. Two principal components were used: the first one was dependent on the concentration of Cl⁻, SO₄²⁻, Na and K, and the second one included the concentration of Mg, Ca and HCO₃⁻. The analysis indicated a diversity of the results in virtue of sampling site. Three groups of results were clearly indicated: the first one represented water samples from Kraków and Kamienna Góra, the second one – samples from Myszków and Racibórz, and the third group were the samples collected in Jaworzno. This diversity results from the type of water intake (groundwater and surface water), manner of water treatment, and chemical and biochemical processes occurring in water supply systems.

Keywords: drinking water, factor analysis

Skład chemiczny wody docierającej do końcowego odbiorcy jest pochodną kilku czynników, m.in. jakości ujmowanej wody (tzw. surowej), procesów zastosowanych do uzdatniania wody oraz zmian zachodzących podczas przepływu wody przez sieć dystrybucyjną.

Chemizm ujmowanej wody kształtują głównie warunki naturalne, przy czym skład wód podziemnych zależy przede wszystkim od rodzaju warstwy wodonosnej, z której woda jest pompowana bądź samoczynnie wypływa, a wód powierzchniowych od tego, czy ujmowane wody są wodami płynącymi czy też pochodzą z naturalnego lub sztucznego zbiornika i z jakiej głębokości.

Na etapie uzdatniania zmiany składu chemicznego wody polegają zazwyczaj na redukcji stężeń składników potencjalnie szkodliwych dla zdrowia organizmów żywych do poziomów nie przekraczających wartości dopuszczalnych, określonych w przepisach sanitarnych. Do składników najczęściej usuwanych z wód powierzchniowych należą, oprócz zawiesin, związki azotu, z wód podziemnych zaś – żelazo i mangan. Na etapie uzdatniania może też dochodzić do swoistego „wzbogacania” wody w składniki niewystępujące w wodzie ujmowanej. Proces ten następuje najczęściej w trakcie uzdatniania wody z użyciem koagulantów (na bazie związków glinu lub żelaza), jeżeli ich dawka nie została prawidłowo dobrana.

W trakcie przepływu wody przez sieć dystrybucyjną i instalacje indywidualnych odbiorców dochodzi do reakcji chemicznych, biochemicznych i fizycznych, które mogą prowadzić do istotnych zmian składu chemicznego wody (Postawa i in., 2010; Postawa, Witczak, 2011; Postawa, 2012).

Jakość wody przeznaczonej do spożycia podlega stałej kontroli, prowadzonej zarówno przez organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej, jak i przez samych dostawców wody. Kontrola obejmuje badania próbek wody, począwszy od jej



Ryc. 1. Lokalizacja miejsc poboru próbek wody
Fig. 1. Location of water sampling sites

ujęcia, poprzez stacje uzdatniania, na kranie końcowego odbiorcy skończywszy. Umożliwia to śledzenie zmian składu wody na poszczególnych etapach dystrybucji i wskazanie źródła ewentualnych zanieczyszczeń.

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania zaawansowanych narzędzi statystycznych do wspomaganie wnioskowania na temat podobieństw i różnic systemów hydrogeologicznych na podstawie wyników badań hydrochemicznych, w sytuacji dysponowania niepełną informacją geologiczną oraz niepełnymi danymi o strukturze materiałowo-wiekowej sieci dystrybucji wody.

¹ AGH – Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; katarzyna.wator@agh.edu.pl.

METODYKA BADAŃ

Próbki wody przeznaczonej do spożycia pobrano w okresie wiosenno-letnim 2010 r. z 501 punktów zlokalizowanych w pięciu miejscowościach południowej Polski (ryc. 1). Poboru dokonano w Krakowie (101 próbek),

Myszkowie (100), Jaworznie (100), Raciborzu (100) i Kamiennej Górze (100) (Postawa, Witczak, 2011).

Wyboru miejsc poboru dokonano w taki sposób, aby wszystkie próbki z danego miasta pochodziły z tego samego zakładu uzdatniania wód. Charakterystykę tych wód oraz metody ich uzdatniania przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Charakterystyka badanych wód i metod ich uzdatniania
Table 1. Characteristics of tested water and methods of water treatment

| Miasto Town | Rodzaj wód Water type | Schemat uzdatniania Treatment scheme |
|----------------|---|---|
| Kraków | wody powierzchniowe ze zbiornika zaporowego na Rabe w Dobczycach <i>surface water from the Raba Dam in Dobczyce</i> | wstępne ozonowanie – koagulacja – sedymentacja – filtracja – dezynfekcja <i>initial ozonation – coagulation – sedimentation – filtration – disinfection</i> |
| Kamienna Góra | wody podziemne utworów plejstocenu (żwiru, piaski) z ujęcia w Janiszowie <i>groundwater from Pleistocene sediments (gravels, sands) Janiszów intake</i> | brak <i>no water treatment</i> |
| Myszków | wody podziemne eksploatowane z utworów serii wapienia muszlowego oraz retu (głównie dolomity i wapień) <i>groundwater from Mushelkalk and Rhaetian sediments (mainly dolomites and limestone)</i> | napowietrzanie – filtracja – dezynfekcja <i>aeration – filtration – disinfection</i> |
| Jaworzno | wody podziemne eksploatowane z utworów serii wapienia muszlowego i retu (głównie dolomity i wapień) oraz krakowskiej serii piaskowcowej karbonu górnego <i>groundwater from Mushelkalk and Rhaetian sediments (mainly dolomites and limestone) and the Upper Carboniferous Kraków sandstone series</i> | dezynfekcja <i>disinfection</i> |
| Racibórz | wody podziemne z utworów piaszczystych i żwirowych paleogenu i neogenu <i>groundwater from sandstones and gravels (Paleogene and Neogene)</i> | napowietrzanie – filtracja – dezynfekcja <i>aeration – filtration – disinfection</i> |

Tab. 2. Metody badań laboratoryjnych
Table 2. Methods of laboratory analysis

| Wskaźnik Parameter | Metoda analityczna Analytical method | Granica oznaczalności Detection limit [mg/L] | Względna rozszerzona niepewność pomiaru Relative expanded uncertainty [%] ($k = 2,95\%$) |
|-------------------------------|---|--|--|
| Cl ⁻ | miareczkowa (Mohra) <i>titration (Mohr method)</i> PN-ISO 9297:1994 | 1 | 5 |
| HCO ₃ ⁻ | miareczkowa <i>titration</i> PN-EN ISO 9963-1:2001+Ap1:2004 | 24 | 5 |
| As | ICP-MS PN-EN ISO 17294-2:2006 | 0,001 | 12 |
| Cr | | 0,005 | 15 |
| Al | | 0,005 | 15 |
| Zn | | 0,001 | 18 |
| Cd | | 0,0003 | 13 |
| Cu | | 0,001 | 16 |
| Ni | | 0,001 | 13 |
| Pb | | 0,0001 | 14 |
| Fe | | 0,01 | 12 |
| Mn | | 0,003 | 12 |
| Ca | ICP-OES PN-EN ISO 1885:2009 | 10 | 12 |
| Mg | | 0,005 | 12 |
| Na | | 0,1 | 12 |
| K | | 0,2 | 12 |
| SO ₄ ²⁻ | | 3 | 12 |

Próbki wody pobrano do badań zgodnie procedurą opróbowania losowego (RDT – *random daytime sampling*). Polega ona na poborze próbki o objętości 1 L, bez przepłukiwania instalacji w losowo wybranych budynkach, o przypadkowej godzinie, w trakcie dnia roboczego (Postawa i in., 2010; Postawa, Witczak, 2011; Postawa, 2012; Van den Hoven i in., 1999; Wątor i in., 2016). W trakcie poboru realizowano terenowy program QA/QC (Wątor i in., 2010).

Analizy składu chemicznego badanych wód wykonano w Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050). Badania obejmowały oznaczenia wybranych metali (As, Cr, Zn, Al, Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Fe) oraz jonów głównych (Na, Ca, Mg, K, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻) (Wątor, Kmieciak, 2010). Metodyka oznaczeń została przedstawiona w tabeli 2.

Wyniki oznaczeń, zweryfikowane na podstawie błędów liczonego wg bilansu jonowego, poddano dalszej analizie.

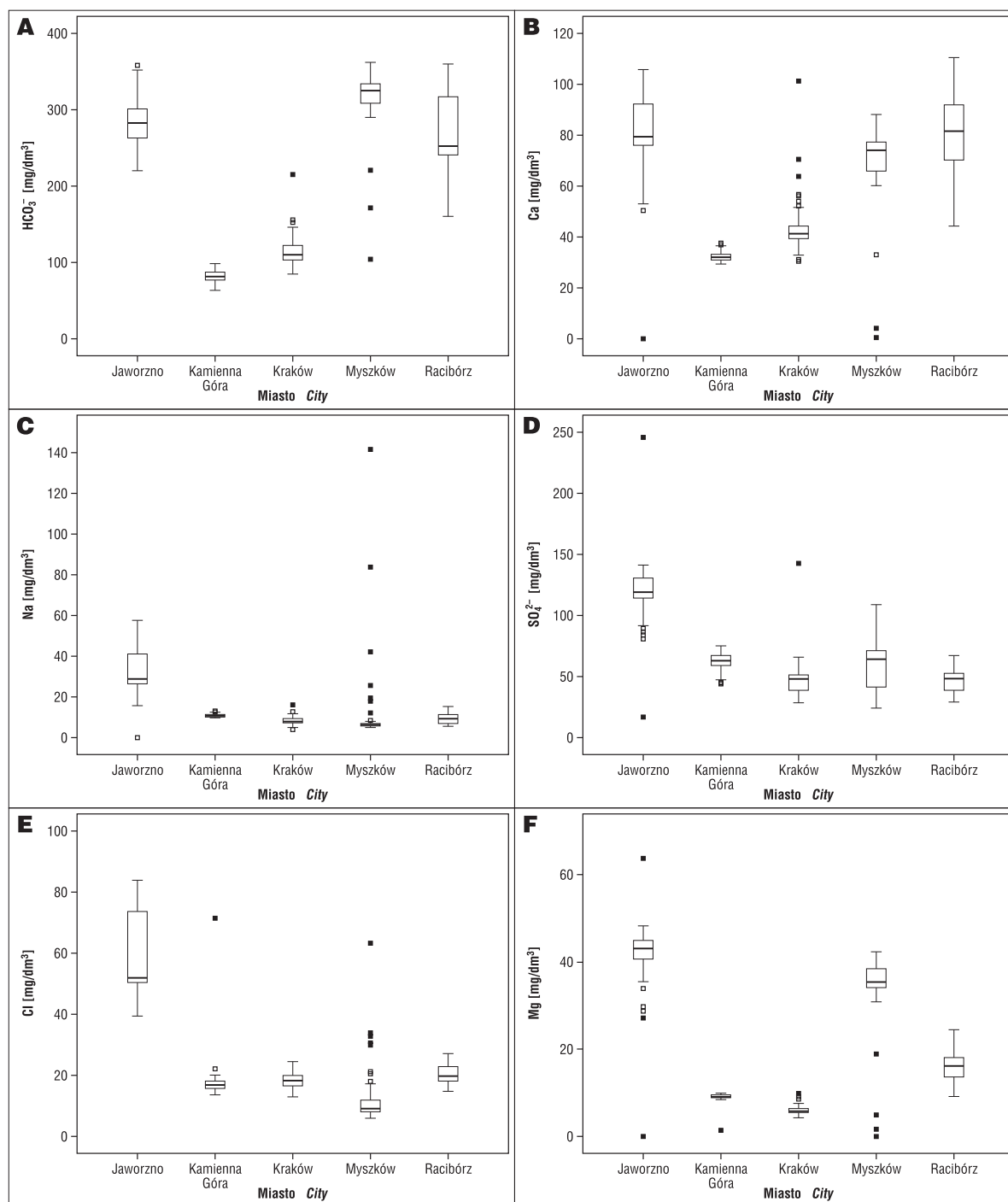
ANALIZA DANYCH

Próbki wód pobrane na terenie Jaworzna, Myszkowa i Raciborza charakteryzują się wysoką zawartością jonów HCO_3^- oraz Ca i Mg. W Jaworznie stwierdzono też najwyższe stężenia Cl^- i SO_4^{2-} . W wodach pobranych na terenie Krakowa zaobserwowano największe zróżnicowanie zawartości jonów Ca – w wielu próbkach stężenie tego jonu znacząco odbiegało od wartości średniej. Rozkład wyników oznaczeń głównych jonów w wodach pobranych w każdym z pięciu miast przedstawiono za pomocą wykresów skrzynkowych na rycinie 2.

W celu dokonania oceny zróżnicowania składu chemicznego badanych próbek wód przeznaczonych do

spożycia w pięciu miastach i ukazania ich podobieństw i różnic w układzie przestrzennym, przeprowadzono analizę głównych składowych. Jest to jedna z metod analizy czynnikowej, która w prosty sposób umożliwia m.in. zredukowanie liczby zmiennych i wskazanie zależności występujących między nimi. Metodyka analizy głównych składowych została szeroko opisana w literaturze (np. McKillup, Dyar, 2010; Miller, Miller, 2005; Otto, 2007).

Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem rozwiązania PS IMAGO, opartego na systemie IBM SPSS Statistics v. 24 (www.psimago.pl). Redukcję wymiarów przeprowadzono na podstawie stężenia jonów głównych. Istotne składowe wyodrębniono z zastosowaniem kryterium spadku wartości własnej (pod uwagę wzięto tylko te



Ryc. 2. Rozkład stężeń: A – HCO_3^- , B – Ca, C – Na, D – SO_4^{2-} , E – Cl^- oraz F – Mg w analizowanych próbkach wód
Fig. 2. Concentrations of: A – HCO_3^- , B – Ca, C – Na, D – SO_4^{2-} , E – Cl^- and F – Mg in analysed water samples

Tab. 3. Całkowita wyjaśniona wariancja
Table 3. Total explained variance

| Składowa Component | Początkowe wartości własne <i>Initial eigenvalues</i> | | | Sumy kwadratów ładunków po wyodrębnieniu <i>Extraction sums of squared loadings</i> | | |
|-----------------------|--|---|--|--|---|--|
| | Wartości własne <i>Eigenvalues</i> | Wyjaśniona wariancja <i>Explained variance</i> | Całkowita wyjaśniona wariancja <i>Total explained variance</i> | Wartości własne <i>Eigenvalues</i> | Wyjaśniona wariancja <i>Explained variance</i> | Całkowita wyjaśniona wariancja <i>Total explained variance</i> |
| 1 | 4,015 | 57,356 | 57,356 | 4,015 | 57,356 | 57,356 |
| 2 | 1,45 | 20,717 | 78,073 | 1,45 | 20,717 | 78,073 |

składowe, których wartości własne były nie mniejsze niż 1). Na tej podstawie ograniczono się do dwóch czynników, które wyjaśniają 78% zmienności całkowitej (tab. 3).

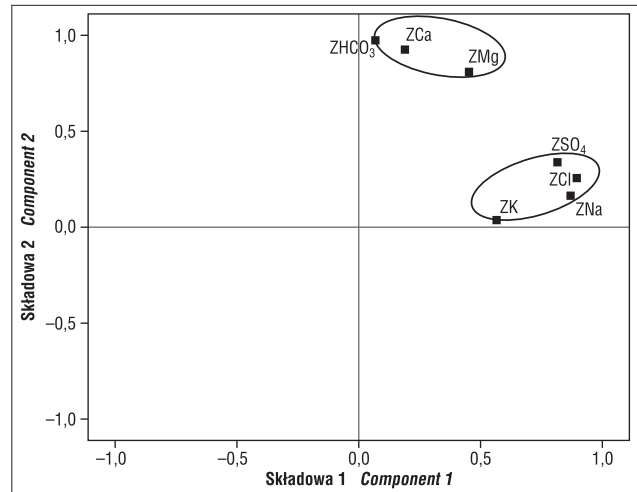
Pierwsza wyodrębniona składowa jest zależna od stężeń jonów Cl^- , SO_4^{2-} , Na i K, determinujących w znacznym stopniu typ hydrogeochemiczny badanych wód, natomiast druga obejmuje stężenia jonów decydujących o twardości wód: Mg, Ca oraz HCO_3^- (ryc. 3).

Oceny podobieństwa badanych obiektów w przypadku wyodrębnienia dwóch głównych składowych najprościej można dokonać poprzez analizę wykresu zależności pomiędzy wyodrębnionymi czynnikami (ryc. 4). Im bliżej środka wykresu i im bliżej siebie znajdują się obiekty, tym większe jest między nimi podobieństwo.

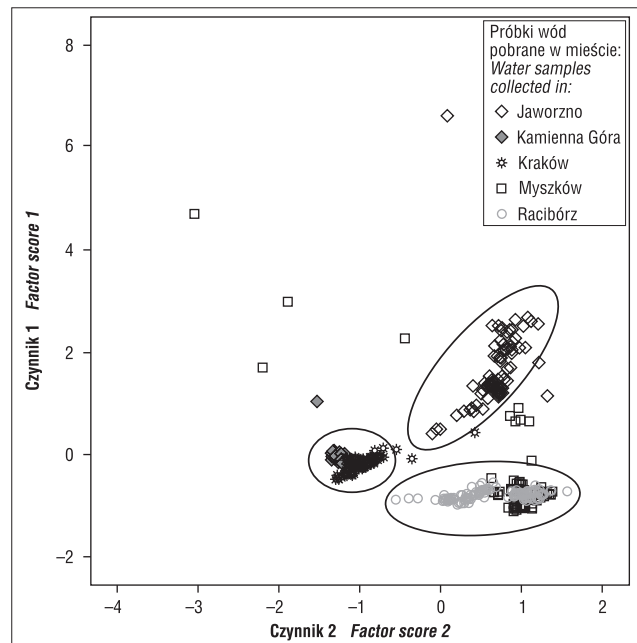
Wyniki analizy ukazały zróżnicowanie chemizmu wód uzależnione od miejsca poboru próbek. Wyraźnie wyodrębniły się 3 grupy wyników: pierwszą stanowią próbki wód pobranych na terenie Krakowa oraz Kamiennej Góry, drugą – próbki z Myszkowa i Raciborza. Osobną grupę utworzyły próbki wód pobranych w Jaworznie, co jest nieco zaskakujące, biorąc pod uwagę podobny do ujęcia w Myszkowie wiek i typ litologiczny utworów wodonośnych. Jednakże wody ujmowane w Jaworznie, Myszkowie i Raciborzu są w inny sposób uzdatniane. Proces uzdatniania wody podziemnej w badanym obszarze zaopatrzenia na terenie Jaworzna polega jedynie na dezynfekcji z wykorzystaniem podchlorynu sodu. W Myszkowie i Raciborzu wody podziemne wykorzystywane w celach spożywczych są uzdatniane w procesach napowietrzania i filtracji. Dodatkowo są one poddawane procesowi chlorowania, jeżeli zachodzi taka konieczność. Istotną rolę w kształtowaniu końcowego składu chemicznego wody może zatem odgrywać wiek sieci wodociągowej i rodzaj użytych do jej konstrukcji materiałów oraz zróżnicowany w czasie rozbiór wody. W skrajnych przypadkach może on prowadzić do zmiany kierunku przepływu wody w niektórych odcinkach sieci, zmian warunków redox i mieszania wód o różnych typach chemicznych.

W Krakowie obszar badań leży na południowym brzegu Wisły. Jest on zaopatrywany przez Zakład Uzdatniania Wody „Raba”. Surowa woda jest pobierana ze zbiornika zaporowego na Rapie w okolicach Brzączkowic. Woda podlega wstępnemu ozonowaniu, koagulacji, sedymentacji, filtracji i dezynfekcji. Natomiast wody stanowiące główne źródło zaopatrzenia Kamiennej Góry to wody podziemne z utworów plejstoceniowych, pobierane z ujęcia w Janiszowie, które nie są poddawane żadnym procesom uzdatniania. Podjęto zatem decyzję o przeprowadzeniu osobnej analizy grupy próbek z Krakowa i Kamiennej Góry oraz osobnej grupy próbek z Myszkowa i Raciborza. Wyniki przedstawia rycina 5.

Wyniki analiz z Krakowa i Kamiennej Góry rozdzieliły się na dwie grupy, wskazując na zróżnicowanie składu chemicznego badanych wód przeznaczonych do spożycia.

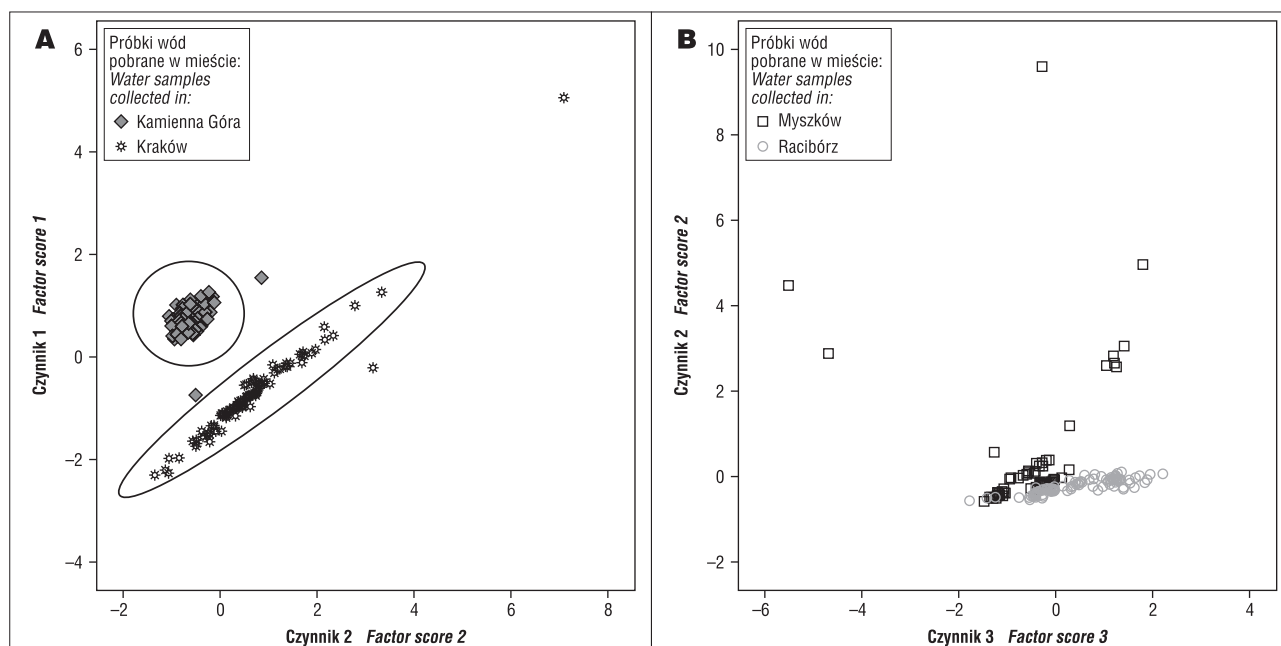


Ryc. 3. Wykres głównych składowych. Objasnienia w tekście
Fig. 3. Main components chart. Explanations in the text



Ryc. 4. Rozkład punktów poboru próbek na tle wyodrębnionych czynników
Fig. 4. Distribution of sampling points against extracted factors

W ten sposób wyraźnie zaznaczyło się pochodzenie ujmowanych wód (surowych) – powierzchniowych w Krakowie i podziemnych (choć płytkiego krążenia) w Kamiennej Górze. Nie stwierdzono natomiast takiego podziału w wynikach z Myszkowa i Raciborza, wśród których są widoczne pewne różnice, lecz nie tak wyraźne jak w poprzednim przypadku. W obu tych miastach wody podziemne wyko-



Ryc. 5. Rozkład wyników dla dwóch wyodrębnionych grup punktów poboru próbek: A – Kraków i Kamienna Góra, B – Myszków i Racibórz
 Fig. 5. Distribution of sampling points for two extracted groups: A – Kraków and Kamienna Góra, B – Myszków and Racibórz

rzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę pitną są poddawane takim samym procesom uzdatniania – napowietrzaniu, filtracji oraz dezynfekcji z wykorzystaniem podchlorynu sodu.

PODSUMOWANIE

Wszystkie próbki wody przeznaczonej do spożycia, pobrane w Krakowie, Myszkowie, Jaworznie, Raciborzu i Kamiennej Górze, analizowano w tym samym laboratorium z wykorzystaniem odpowiednich metod analitycznych. Wyniki badań poddano analizie głównych składowych. Redukcję wymiarów przeprowadzono na podstawie stężeń jonów Cl^- , SO_4^{2-} , Na i K, natomiast druga obejmuje stężenia Mg, Ca oraz HCO_3^- . Analiza rozkładu punktów na tle wyodrębnionych składowych wykazała zróżnicowanie wyników z uwagi na miejsce poboru próbek. Wyróżniono 3 grupy wyników: pierwszą stanowią próbki wód pobranych na terenie Krakowa oraz Kamiennej Góry, drugą – próbki z Myszkowa i Raciborza. Osobną grupę utworzyły próbki wód pobranych w Jaworznie. Wynika to z rodzaju ujęcia oraz ze sposobu uzdatniania wód przeznaczonych do spożycia w tych miejscowościach. Dodatkowa analiza wykonana dla grupy obejmującej Kraków i Kamienną Górę wykazała, że pobrane wody różnią się między sobą. Nie uzyskano natomiast wyraźnego podziału w przypadku wyników z Myszkowa i Raciborza. W obu tych miastach wody podziemne wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę pitną są poddawane takim samym procesom uzdatniania – napowietrzaniu, filtracji oraz dezynfekcji z wykorzystaniem podchlorynu sodu.

Wyodrębniono dwie istotne składowe na podstawie kryterium spadku wartości własnej. Wyjaśniają one 78% zmienności całkowitej. Pierwsza składowa jest zależna od stężeń jonów Cl^- , SO_4^{2-} , Na i K, natomiast druga obejmuje stężenia Mg, Ca oraz HCO_3^- . Analiza rozkładu punktów na tle wyodrębnionych składowych wykazała zróżnicowanie wyników z uwagi na miejsce poboru próbek. Wyróżniono 3 grupy wyników: pierwszą stanowią próbki wód pobranych na terenie Krakowa oraz Kamiennej Góry, drugą – próbki z Myszkowa i Raciborza. Osobną grupę utworzyły próbki wód pobranych w Jaworznie. Wynika to z rodzaju ujęcia oraz ze sposobu uzdatniania wód przeznaczonych do spożycia w tych miejscowościach. Dodatkowa analiza wykonana dla grupy obejmującej Kraków i Kamienną Górę wykazała, że pobrane wody różnią się między sobą. Nie uzyskano natomiast wyraźnego podziału w przypadku wyników z Myszkowa i Raciborza. W obu tych miastach wody podziemne wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę pitną są poddawane takim samym procesom uzdatniania – napowietrzaniu, filtracji oraz dezynfekcji z wykorzystaniem podchlorynu sodu.

Zastosowanie metod statystycznych może wspomóc proces analizy wyników badań hydrochemicznych i ujawnić zależności trudne do wykrycia za pomocą tradycyjnych metod opracowywania danych. Wykryte zależności statystyczne należy jednak każdorazowo weryfikować, biorąc

pod uwagę wszelkie dostępne dane geologiczne i hydrochemiczne.

Autorzy dziękują Recenzentom za cenne uwagi, które wpłynęły na ostateczny kształt niniejszej pracy. Badania prowadzono w ramach realizacji programu „COST Akcja 637 – Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia”. Praca finansowana częściowo w ramach umowy AGH 11.11.140.797.

LITERATURA

- McKILLUP S., DYAR M.D. 2010 – Geostatistics Explained. An Introductory Guide for Earth Scientists. Cambridge Univ. Press, UK.
- MILLER J.N., MILLER J.C. 2005 – Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. Prentice Hall., Harlow, England.
- OTTO M. 2007 – Chemometrics. Statistics and computer application in analytical chemistry. Wiley – VCH verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- POSTAWA A. (red.) 2012 – Best Practice Guide on Sampling and Monitoring of Metals in Drinking Water. IWA Publishing, London, England.
- POSTAWA A., KMIECIK E., WĄTOR K. 2010 – Metals and related substances in drinking water – from source to the tap: Krakow tap survey. Metals and related substances in drinking water: proceedings of the 4th international conference METEAU, Kristianstad, October 13–15, Sweden.
- POSTAWA A., WITCZAK S. (red.) 2011 – Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce. Wyd. Art+Tekst, Kraków.
- VAN DEN HOVEN Th.J.J., BUIJS P.J., JACKSON P.J., MILLER S., GARDNER M., LEROY P., BARON J., BOIREAU A., CORDONNIER J., WAGNER I., MARECOS DO MONTE H., BENOLIEL M.J., PAPADOPOULOS I., QUEVAUVILLER Ph. 1999 – Developing a new protocol for the monitoring of lead in drinking water, European Commission, BCR Information, Chemical Analysis EUR 19087 EN, Brussels.
- WĄTOR K., KMIECIK E. 2010 – Quality Control of arsenic determination in drinking water with ICP-MS: Krakow tap survey. Metals and related substances in drinking water: Proc. of the 4th Intern. Conf. METEAU, Kristianstad, October 13–15, Sweden.
- WĄTOR K., KMIECIK E., POSTAWA A. 2010 – Wybrane problemy kontroli jakości w monitoringu wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. [W:] Problemy wykorzystania wód podziemnych w gospodarce komunalnej: mat. na XVIII sympozjum naukowo-techniczne pt. Dokumentowanie i eksploatacja małych i średnich ujęć wód podziemnych. PZiITS, Częstochowa, Polska.
- WĄTOR K., MIKA A., POSTAWA A. 2016 – Wpływ materiału instalacji oraz czasu stagnacji wody na stężenia wybranych metali w wodach przeznaczonych do spożycia. [W:] Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód. Wyd. PZiITS, Poznań: 877–889.