

Maciej Bilek, Sabina Lachowicz¹, Janina Kaniuczak²

ZAWARTOŚĆ ANIONÓW NIEORGANICZNYCH W WODZIE PITNEJ UJĘĆ INDYWIDUALNYCH Z TERENU PODKARPACIA

Wydziałowe Laboratorium Analiz Zdrowotności Środowiska i Materiałów Pochodzenia Rolniczego, Wydział Biologiczno-Rolniczy Uniwersytetu Rzeszowskiego

Kierownik: prof. dr hab. inż. *J. Kaniuczak*

¹ Katedra Technologii i Oceny Jakości Produktów Roślinnych
Wydział Biologiczno-Rolniczy Uniwersytetu Rzeszowskiego

Kierownik: dr hab. prof. UR *A. P. Kuczyński*

² Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii
Wydział Biologiczno-Rolniczy Uniwersytetu Rzeszowskiego

Kierownik : prof. dr hab. inż. *J. Kaniuczak*

Celem pracy było oszacowanie zawartości anionów nieorganicznych w próbkach wody przeznaczonej do spożycia, pobranych z użytkowanych na co dzień tradycyjnych studni kopanych oraz studni wierconych z terenu Podkarpacia, które nie są objęte nadzorem organów Państwowej Inspekcji Sanitarnej. Zastosowana metoda chromatografii jonowej umożliwiła jednoczesną ocenę stężeń czterech anionów nieorganicznych, dla których normy przekazuje aktualne rozporządzenie ministra zdrowia określające jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Słowa kluczowe: woda pitna, chromatografia jonowa, aniony nieorganiczne.
Key words: drinking water, ion chromatography, inorganic anions.

Chromatografia jonowa jest jedną z odmian wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Najczęściej wykorzystywana jest do oznaczania nieorganicznych i organicznych jonów w wodach, m.in. w wodzie pitnej. Chromatografia jonowa ma również zastosowanie w rolnictwie, galwanotechnice, badaniach produktów żywnościowych, materiałów biologicznych, analizie farmaceutycznej oraz w ocenie stopnia czystości odczynników (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Woda jest bardzo ważnym składnikiem środowiska w którym bytuje człowiek, warunkującym przebieg wszystkich procesów życiowych. W przyrodzie nigdy nie występuje ona jako substancja czysta. W jej skład wchodzi wiele rozpuszczalnych związków chemicznych, a także substancji występujących w postaci zawiesin, czy koloidów (7).

Za monitoring jakości wody przeznaczonej do spożycia przez człowieka odpowiada w Polsce Państwowa Inspekcja Sanitarna. Jej organy egzekwują normy określone w aktualnym rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. „Zmieniającym rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi”. Według tego aktu prawnego „woda jest bezpieczna dla

organizmu człowieka, jeżeli jest wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów w liczbie stanowiącej potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, wszelkich substancji w stężeniach stanowiących potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego oraz nie ma agresywnych właściwości korozyjnych” i spełnia wymagania mikrobiologiczne i chemiczne, opisane szczegółowo w załącznikach do rozporządzenia (8, 9).

W województwie podkarpackim nadzór nad jakością wody pitnej sprawowany jest przez Państwowego Granicznego Inspektora Sanitarnego w Przemyślu, Podkarpackiego Państwowego Wojewódzkiego Inspektora Sanitarnego oraz dwudziestu państwowych powiatowych inspektorów sanitarnych. Wodociągi komunalne w takich miastach jak: Rzeszów, Przemyśl, Mielec, Dębica, Krosno, Jasło, Jarosław, Ustrzyki Dolne i Sanok zasilane są wodą, która pochodzi z ujęć powierzchniowych. W powiatach leżących na północy województwa mieszkańcy korzystają z wody dostarczonej przez duże wodociągi sieciowe, zlokalizowane poza zabudowaniami odbiorców, zaopatrujące ludność, bądź też zakłady produkcyjne. Natomiast w powiatach położonych w południowej części województwa, mieszkańcom dostarczana jest woda z dużej liczby wodociągów różnych przedsiębiorstw wodociągowych. Wytwarzają one niewielką ilość wody, która jest często niestabilna pod względem cech organoleptycznych i chemicznych. Dlatego też wiele przedsiębiorstw wodociągowych realizuje prace związane z ulepszeniem technologii uzdatniania wody pitnej, a nawet budową nowych odcinków wodociągów. Monitoring jakości wody powierzchniowej przeznaczonej do spożycia, prowadzony jest co roku przez Państwową Inspekcję Sanitarną (PIS), częściej natomiast przedsiębiorstwa wodociągowe przeprowadzają wewnętrzne kontrole jakości wody. Ilość takich kontroli ustalana jest indywidualnie przez dane firmy i w zależności od potrzeb (8, 10).

Zgodnie z rozporządzeniami Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 „W sprawie jakości wody do spożycia przez ludzi” oraz z dnia 20 kwietnia 2010 r. „Zmieniającym rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” prywatne ujęcia wody pitnej nie podlegają kontroli przez organy PIS z wyłączeniem wody wykorzystywanej do działalności handlowej lub publicznej oraz tych indywidualnych ujęć wodnych, które zaopatrują co najmniej 50 osób lub które dostarczają co najmniej średnio 10 m³ wody w ciągu doby (8).

Celem badań było oszacowanie zawartości czterech wybranych anionów nieorganicznych w próbkach wody pitnej, pobranej z siedmiu użytkowanych na co dzień tradycyjnych studni kopanych i siedmiu studni wierconych, zaopatrujących pojedyncze gospodarstwa.

MATERIAŁY I METODY

Próbki pochodziły z terenu całego województwa podkarpackiego i niezwłocznie po pobraniu w maju 2013 r. poddawane były analizie w Wydziałowym Laboratorium Analiz Zdrowotności Środowiska i Materiałów Pochodzenia Rolniczego.

Analizę chromatograficzną poprzedzało półgodzinne odgazowywanie próbek na płuczce ultradźwiękowej i przesączenie ich przez filtr strzykawkowy MCE o średnicy porów 0,45 µm. Do analiz stosowano chromatograf jonowy Dionex ICS 1000,

sterowany przez program Chromeleon w wersji 6.8. Roztwór wzorcowy, zawierający siedem anionów, pochodził z firmy Thermo Scientific. Fazę ruchomą sporządzono rozcieńczając stukrotnie roztwór wyjściowy węglanu i wodorowęglanu sodu ($0,8 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3/0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$) firmy Thermo Scientific, dedykowany kolumnie analitycznej AS 14A. Stosowano przepływ izokratyczny o natężeniu strumienia fazy ruchomej wynoszącym $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Objętość dozowanych próbek wynosiła $25 \mu\text{l}$. Rozdział chromatograficzny prowadzono na kolumnie analitycznej IonPack AS 14A wraz z kolumną ochronną AS 14G firmy Thermo Scientific. Kolumnę termostatowano w temp. 30°C . Stosowano detekcję konduktometryczną, a temp. celki pomiarowej wynosiła 35°C . Do tłumienia przewodnictwa fazy zastosowano supresor ASRS-4 mm. Częstotliwość sczytywania danych ustalono na $5,0 \text{ Hz}$. Chromatogramy opracowywano w programie Chromeleon 6.8.

Analizę zawartości anionów nieorganicznych prowadzono w oparciu o własną, zwalidowaną procedurę analityczną. Specyficzność metody została potwierdzona poprzez porównanie czasów retencji pików uzyskanych dla badanych próbek z czasami retencji wzorców: chlorków, azotanów (III), siarczanów (VI) i azotanów (V). Określona została liniowość odpowiedzi detektora na zadane stężenia roztworów wzorcowych w zakresie od $5,0$ do $100,0 \text{ mg/dm}^3$ dla badanych anionów – chlorków, azotanów (III), siarczanów (VI) i azotanów (V). Precyzję opisaney metody analitycznej potwierdzano poprzez trzykrotne powtarzanie nastrzyku zestawu wzorców i każdej z próbek. Każdą serię analiz poprzedzało wykonanie kalibracji z użyciem zestawu wzorców siedmiu anionów nieorganicznych w tym chlorków, azotanów (III), siarczanów (VI) oraz azotanów (V) i wykreślenie pięciopunktowej krzywej kalibracyjnej.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Stężenia anionów nieorganicznych w próbkach wody pitnej, pobranej z siedmiu użytkowanych na co dzień tradycyjnych studni kopanych i siedmiu studni wierconych zestawiono w tab. I i II.

Tabela I. Zawartość anionów nieorganicznych w próbkach wody ze studni wierconych
Table I. Content of inorganic anions in the samples taken from the drilled wells

Nazwa próbki	Chlorki (n=3) (mg/dm^3) $\pm \text{SD}$	Azotany (V) (n=3) (mg/dm^3) $\pm \text{SD}$	Siarczany (VI) (n=3) (mg/dm^3) $\pm \text{SD}$
Studnia 1	$69,08 \pm 0,078$	$56,40 \pm 0,098$	$84,89 \pm 0,070$
Studnia 2	$57,50 \pm 0,102$	$60,57 \pm 0,138$	$17,77 \pm 0,067$
Studnia 3	$13,63 \pm 0,010$	$34,59 \pm 0,034$	$40,87 \pm 0,260$
Studnia 4	$13,66 \pm 0,118$	$11,02 \pm 0,028$	$44,55 \pm 0,038$
Studnia 5	$6,66 \pm 0,046$	$7,97 \pm 0,083$	$23,86 \pm 0,072$
Studnia 6	$6,08 \pm 0,009$	$7,87 \pm 0,040$	$23,49 \pm 0,065$
Studnia 7	$9,28 \pm 0,049$	$20,31 \pm 0,052$	$23,33 \pm 0,083$

Tab e l a II. Zawartość anionów nieorganicznych w próbkach wody ze studni kopanych
 Tab l e II. Content of inorganic anions in the samples taken from the dug wells

Nazwa próbki	Chlorki (n=3) (mg/dm ³) ± SD	Azotyny (III) (n=3) (mg/dm ³) ± SD	Azotany (V) (n=3) (mg/dm ³) ± SD	Siarczany (VI) (n=3) (mg/dm ³) ± SD
Studnia 1	32,35 ± 0,062	8,25 ± 0,012	56,59 ± 0,083	79,30 ± 0,062
Studnia 2	42,62 ± 0,010	–	–	76,44 ± 0,020
Studnia 3	14,11 ± 0,072	–	83,67 ± 0,026	89,79 ± 0,010
Studnia 4	8,12 ± 0,049	–	10,21 ± 0,070	37,64 ± 0,046
Studnia 5	23,45 ± 0,026	–	30,72 ± 0,015	58,32 ± 0,049
Studnia 6	11,98 ± 0,080	–	8,67 ± 0,043	44,09 ± 0,124
Studnia 7	16,52 ± 0,130	–	13,19 ± 0,036	37,31 ± 0,023

W próbkach wody pobranych z siedmiu użytkowanych na co dzień tradycyjnych studni kopanych stwierdzono obecność jonów chlorkowych, azotanowych (III) i (V) oraz siarczanowych (VI). Najwyższe stężenie azotanów (V) występowało w studni nr 3 i wynosiło 83,67 mg/dm³. Stężenie najniższe odnotowano w próbce pochodzącej ze studni nr 6 (8,67 mg/dm³). W wodzie ze studni nr 2 nie odnotowano obecności tego anionu. Najwyższa zawartość chlorków była w studni nr 2 i wynosiła 42,62 mg/dm³, zaś najniższa w studni nr 4 i wynosiła 8,12 mg/dm³. Azotany (III) stwierdzono jedynie w studni nr 1. Odnotowane stężenie wyniosło 8,25 mg/dm³. Największe stężenie siarczanów (VI) stwierdzono w studni nr 3 (89,79 mg/dm³), a więc tej samej, w której odnotowano najwyższe stężenie azotanów (V). Najniższe stężenie siarczanów (VI) stwierdzono w studni nr 7 i wynosiło ono 37,31 mg/dm³.

Natomiast w próbkach wody pobranych ze studni wierconych zidentyfikowano wyłącznie obecność jonów chlorkowych, azotanowych (V) i siarczanowych (VI). Najwyższe stężenie azotanów (V) występowało w próbce ze studni nr 2 (60,57 mg/dm³, a najniższe w próbce studni nr 6 (7,87 mg/dm³). Największe stężenie chlorków odnotowano w próbce studni nr 1 (69,08 mg/dm³), a najniższe w próbce studni nr 6 (6,08 mg/dm³). Najwyższe stężenie siarczanów (VI) występowało w próbce studni nr 1 (84,89 mg/dm³), a najniższe w próbce studni nr 2 (17,77 mg/dm³).

Średnie stężenie azotanów (V) i siarczanów (VI) w tradycyjnych studniach kopanych było wyższe (i wynosiło odpowiednio 29,01 mg/dm³ i 60,41 mg/dm³), niż w próbkach ze studni wierconych (28,39 mg/dm³ i 36,97 mg/dm³). Natomiast średnia zawartość chlorków była wyższa w próbkach ze studni wierconych (25,13 mg/dm³), niż z tradycyjnych studni kopanych (21,3 mg/dm³).

W Polsce aktualne wymagania, dotyczące wody pitnej, określone są w rozporządzeniu ministra zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. „Zmieniającym rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” (tj. rozporządzenie z dnia 29 marca 2007 „W sprawie jakości wody do spożycia przez ludzi”). Stężenia poszczególnych jonów nie powinny przekraczać norm podanych w wyżej wymienionym rozporządzeniu i jego załącznikach. Zawartość azotanów (V) nie powinna przekraczać 50 mg/dm³, azotanów (III) 0,5 mg/dm³, zaś chlorków i siarczanów (VI) 250 mg/dm³ (8, 9, 11).

W badanych próbkach wody, pobranych ze studni wierconych nr 1 i nr 2 oraz z użytkowanych na co dzień tradycyjnych studni kopanych nr 1 i nr 3, stężenia azotanów przekroczyły normę 50 mg/dm^3 i wyniosły odpowiednio: 56,4; 60,57; 56,59 oraz $83,67 \text{ mg/dm}^3$. Ponadto, w wodzie z kopanej studni nr 1 odnotowano równolegle do przekroczenia normy dla azotanów (V) ponad szesnastokrotne przekroczenie ponad normę (czyli $0,5 \text{ mg/dm}^3$) stężenia azotanów (III). Wyniosło ono $8,25 \text{ mg/dm}^3$. Zatem na czternaście badanych próbek wody pitnej cztery nie spełniały wymogów precyzowanych przez ustawodawcę dla anionów nieorganicznych (8, 9). Przekroczenia dopuszczalnych norm dotyczą azotanów (III) i (V), które mogą pojawić się w wodzie pitnej m.in. poprzez zanieczyszczenie ściekami komunalnymi i bytowo-gospodarczymi, a także na skutek skażenia studni spływem z pól nawożonych nawozami azotowymi. Przy stałej ekspozycji na stężenia przekraczające dopuszczalne normy dla wody pitnej, azotany (III) i (V) są szkodliwe dla organizmu człowieka, wywołując m.in. methemoglobinemię i będąc prekursorami rakotwórczych nitrozwiązków (11, 12, 13, 14, 15).

WNIOSKI

1. Stężenia azotanów (V), przekraczające normę 50 mg/dm^3 , odnotowano w próbkach wody z dwóch tradycyjnych studni kopanych i dwóch studni wierconych.
2. W przypadku jednej wody ze studni kopanej stwierdzono znaczne przekroczenie ponad normę stężenia azotanów (III), podczas gdy w próbkach ze studni wierconych nie stwierdzono obecność tych jonów.
3. W przypadku chlorków i siarczanów, zarówno w wodach z tradycyjnych studni kopanych, jak i w wodach ze studni wierconych, nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych norm.
4. Chromatografia jonowa jest wszechstronną i czułą metodą analityczną, pozwalającą na jednoczesną analizę kilku anionów, zawartych w rozporządzeniach dotyczących jakości wody pitnej.

M. Bilek, S. Lachowicz, J. Kaniuczak

CONTENT OF INORGANIC ANIONS IN THE SAMPLES COLLECTED FROM THE PRIVATE WATER INTAKES IN THE AREA OF PODKARPACIE REGION

Summary

The aim of this study was to assess content of some inorganic anions in the drinking water samples collected from the private water intakes. Under Polish law, they are not subject to the supervision by the State Sanitary Inspection. The samples were collected from the area of Podkarpacie region. Seven drilled and seven dug wells were examined. We analyzed the content of inorganic anions using ion chromatography system Dionex 1000. Ion chromatography method allowed the simultaneous evaluation of four inorganic anions, nitrites, nitrates, chlorides and sulfates, covered by the standards specified in the Minister of Health Regulation of 2007 and 2010. Concentrations of nitrates exceeding the value of $50 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ specified by the standard was found in the samples of water collected from two dug wells ($56.59 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $83.67 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively) and two drilled wells ($56.4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $60.57 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively). In one drinking water sample collected from the dug well, the concentration of nitrites was $8.25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, i.e. significantly higher than the value of $0.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ specified by the standard. For chlorides and sulfates, both in drilled and dug wells, the value of $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ specified in the standard was not exceeded.

PIŚMIENICTWO

1. *Bilek M., Stawarczyk M., Stepien A., Pieniążek M.*: Analiza wybranych parametrów jakościowych i zdrowotnych win wytrawnych. *Bromat. Chem. Toksykol.*, 2013; 44(4): 440-448. – 2. *Bilek M., Stawarczyk K., Kaniuczak J.*: Fluorki w wybranych herbatach ekspresowych. *Zesz. Nauk. Poł.-Wsch. Oddz. PTIE i PTG Oddział w Rzeszowie*, 2013; 16: 7-12. – 3. *Bilek M., Strzemski M., Pieniążek R., Kaniuczak J.*: Ocena zawartości anionów nieorganicznych w meteorytach metodą chromatografii jonowej. *Zesz. Nauk. Poł.-Wsch. Oddz. PTIE i PTG Oddział w Rzeszowie*, 2013; 16: 13-18. – 4. *Michalski R.*: Chromatografia jonowa. Podstawy i zastosowania. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa 2005: 7-21,77-130. – 5. *Michalski R., Lyko A.*: Zastosowania nowoczesnych metod i technik instrumentalnych w analityce środowiskowej. III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska. Politechnika Lubelska Wydział Inżynierii Środowiska. Lublin 2009: 157-163. – 6. *Michalski R.*: Różne oblicza chromatografii jonowej. *Michalski R. (red.): Chromatografia jonowa. Stan obecny i Perspektywy Rozwojowe. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Zabrze 2009: 7-38.* – 7. *Piasecka-Kwiatkowska D., Zielińska-Dawidziak M.*: Chemiczna ocena jakości wody. Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu Poznań 2010: 2-6. – 8. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007. W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. – 9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 kwietnia 2010. Zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. – 10. *Nowak J., Rybak T.*: Jakość wód powierzchniowych wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia w województwie podkarpackim wg badań wykonanych w latach 2007-2011. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Rzeszowie Rzeszów 2012: 6-14.
11. *Gierak A.*: Analiza jonów nieorganicznych w wodzie metodą chromatografii jonowej. *Ochr. Środ.*, 1997; 19(2): 19-27. – 12. *Balcerzak M., Janiszewska J.*: Wieloanionowa analiza materiałów środowiskowych techniką chromatografii jonowej, *Ochr. Środ. Zas. Nat.*, 2011; 50: 78-87. – 13. *Barczak B.*: Czy azotany w warzywach są groźne. *Aura*, 1996; 24(9): 25-26. – 14. *Gertig H., Duda G.*: Żywność, a zdrowie i prawo. Wydawnictwo PZWL Warszawa 2004: 287-293. – 15. *Lutyński R., Steczek-Wojdyła M., Wojdyła Z., Kroch S.*: The Concentrations of Nitrates and Nitrites in Food Products and Environmental and the Occurrence of Acute Toxic Methemoglobinemia. *Przegl. Lek.* 1996; 53(4): 351-355.

Adres: 35-601 Rzeszów, ul. Ćwiklińskiej 2