

Żaneta POLKOWSKA<sup>1\*</sup>, Malwina DIDUCH<sup>1</sup> i Jacek NAMIEŚNIK<sup>1</sup>

## OZNACZANIE STĘŻEŃ JONÓW FLUORKOWYCH W PRÓBKACH WODY PITNEJ Z TERENU MIASTA MALBORKA

### DETERMINATION OF FLUORIDE IONS IN DRINKING WATER SAMPLES COLLECTED FROM THE AREA OF THE TOWN OF MALBORK

**Abstrakt:** W pracy przedstawiono badania próbek wody pitnej z terenu miasta Malborka. próbki wody pobierano sześciokrotnie (w miesięcznych odstępach - październik 2008, listopad 2008, grudzień 2008, styczeń 2009, luty 2009 oraz marzec 2009) w siedmiu punktach leżących w głównych dzielnicach miasta Malborka. Pobrane próbki podano analizie w celu oznaczenia następujących parametrów: zawartość anionów:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ; zawartość kationów:  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ; przewodność; wartość pH. Uzyskane wyniki pozwoliły na jakościową i ilościową analizę składu próbek wody do picia. We wszystkich analizowanych próbkach zauważono większe niż dopuszczalne stężenie jonu fluorkowego, które na podobnym poziomie utrzymuje się od lat. Można również zaobserwować wyraźną zależność pomiędzy zawartością poszczególnych jonów a porami roku.

**Słowa kluczowe:** woda pitna, Malbork, jony fluorkowe

## Wprowadzenie

Fluor jest pierwiastkiem, który w śladowych ilościach niezbędny jest do prawidłowego rozwoju. Aktywnie uczestniczy w metabolizmie zarówno roślin, zwierząt, jak i człowieka. Jednak ze wszystkich niezbędnych mikroelementów ma najmniejszy margines bezpieczeństwa pomiędzy niezbędną dla ustroju ilością a dawką, powyżej której występują objawy szkodliwego działania.

Powszechnie znany jest pozytywny wpływ fluoru na organizm człowieka. Fluor jest dodatkiem do różnego rodzaju preparatów stomatologicznych, stosowanych głównie do walki z próchnicą. Wzmacnia szkliwo zębów, niestety - zdaniem wielu naukowców - pozbawia zęby i kości wapnia, przez co stają się one bardziej kruche. Ciągłe jednak za mało mówi się o jego szkodliwym, a wręcz toksycznym działaniu. Wśród skutków ubocznych stosowania fluoru naukowcy wymieniają zmiany szkieletowe, osteoporozę, zapalenie

<sup>1</sup> Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, Poland

\* Corresponding author: zaneta@chem.pg.gda.pl

stawów, a nawet raka kości. Długotrwała ekspozycja organizmu na ponadoptymalne stężenie fluoru skutkuje ogólnoustrojową chorobą nazywaną fluorozą, która w końcowej fazie prowadzi do uszkodzenia wątroby, nerek, zaburzeń wzroku, a nawet ataksji. Fluor może też negatywnie oddziaływać na układ nerwowy, immunologiczny, a u dzieci powodować stałe zmęczenie, mały współczynnik inteligencji, ospałość, a nawet depresję.

Dla większości osób przyjmowanie produktów zawierających fluor w dopuszczalnych przez normy dawkach nie wiąże się z kłopotami, ale są osoby bardziej wrażliwe lub podatne na jego działanie niż pozostałe. Do nich należą przede wszystkim ludzie z zaburzeniami pracy nerek, gdyż to one właśnie są odpowiedzialne za wydalanie fluoru z organizmu.

Problem zanieczyszczenia środowiska przez związki fluoru został zauważony stosunkowo niedawno i związany jest głównie z przemysłową działalnością człowieka oraz z szerokim zastosowaniem jego związków w rolnictwie i profilaktyce stomatologicznej. Obecnie fluor obok ołowiu, rtęci, kadmu i arsenu traktowany jest jako jeden z najbardziej niebezpiecznych pierwiastków odpowiadających za skażenie środowiska. Dlatego tak ważne jest monitorowanie stężeń tego pierwiastka oraz prowadzenie badań pokazujących jego rzeczywisty wpływ na organizm ludzki.

### Związki fluoru w wodzie

Fluor dość powszechnie występuje w wodach podziemnych, często w ilościach względnie dużych w porównaniu do zawartości innych mikrośladników. Najważniejszymi naturalnymi źródłami fluoru, które mogą prowadzić do zwiększenia jego stężenia w wodach podziemnych, są minerały (fluoroapatyt, fluoryt, kriolit oraz fluoronośne biotyty, hornblendy i turmaliny).

Podobnie jak w przypadku powietrza, do największego miejscowego wzbogacania wody w fluor dochodzi w strefach wulkanicznych oraz (dużo rzadziej) w przypadku wód kopalnych. Przykładowo stężenie  $20\ 000\ \text{mg}/\text{dm}^3$  stwierdzono w kondensatach z wulkanu Kilauea [1]. Wody podziemne, choć w niewielkim stopniu, są również wzbogacane w fluor poprzez opady atmosferyczne (cykl obiegu fluoru). Wyraźną skłonność do koncentrowania się fluoru można zaobserwować w przypadku wód podziemnych w krajach o klimacie gorącym [1].

Podobnie jak w przypadku powietrza i gleby, również woda wzbogacana jest w fluor głównie w związku z przejawem antropopresji. Duże ilości fluoru przedostają się do wód podziemnych razem z atmosferycznymi zanieczyszczeniami gazowymi i pyłowymi, jak i wskutek przenikania ścieków oraz ługowania odpadów stałych [2]. W największym stopniu przyczyniają się do tego: produkcja superfosfatu, hutnictwo aluminium, ale także przemysł chemiczny, szklarski, emalierski i rolnictwo [1].

Stężenie fluoru w wodach podziemnych na terenie Polski zazwyczaj nie przekracza wartości  $0,2\div 0,5\ \text{mg F}/\text{dm}^3$ . Wyjątkiem są regiony Gdańska, Malborka i Tczewa, gdzie zawartość fluoru przeciętnie wynosi  $1,2\div 3,2\ \text{mg}/\text{dm}^3$ , natomiast lokalnie przekracza wartość  $5\ \text{mg}/\text{dm}^3$  [3]. Największe dopuszczalne stężenie (NDS) tego pierwiastka w wodzie pitnej w Polsce wynosi  $1,5\ \text{mg}/\text{dm}^3$  [4]. W większości krajów na świecie jest ono znacznie mniejsze. Przykładowo w USA wynosi ono  $0,6\ \text{mg}/\text{dm}^3$ , a w Indiach  $0,5\ \text{mg}/\text{dm}^3$ .



## Wpływ fluoru na organizm ludzki

### *Korzystny wpływ fluoru*

W organizmie człowieka fluorki ulegają absorpcji głównie poprzez przewód pokarmowy oraz płuca. Ich wchłanianie przez śluzówkę jamy ustnej jest ograniczone i stanowi mniej niż 1% dziennego wchłaniania. Główna absorpcja związków fluoru ma miejsce w żołądku i wynosi około 40÷50 % przyjętej dawki. Stopień i szybkość wchłaniania są odwrotnie proporcjonalne do pH treści żołądka. Pozostała ilość fluorków ulega absorpcji w górnej części jelita cienkiego. Wchłanianie w dużej mierze zależy od rodzaju związków fluoru (przede wszystkim ich rozpuszczalności). Obecność wapnia, magnezu i glinu w diecie ogranicza absorpcję fluorku w przewodzie pokarmowym, ponieważ tworzą one z nim nierozpuszczalne sole. Absorpcję zmniejsza również spożycie mleka, witaminy C i D, a zatem chroni przed jego przedawkowaniem. Stężenie fluoru w większości tkanek miękkich rośnie proporcjonalnie wraz ze wzrostem poziomu fluoru w osoczu, a później spada w sposób analogiczny. Głównym miejscem usuwania fluoru z ustroju są nerki.

Fluor w śladowych ilościach jest niezbędny do prawidłowego rozwoju kości i zębów. W dużym stopniu znaczny spadek próchnicy, obserwowany w świecie, można przypisać stosowaniu miejscowemu i ogólnemu związków fluoru. Profilaktyczny mechanizm jego działania jest wielokierunkowy. Zasadniczo jednak polega na wspomaganie dwóch procesów: zmniejszaniu rozpuszczalności szkliwa oraz przyspieszaniu jego remineralizacji.

Jony fluoru reagują z hydroksyapatytami szkliwa, wchodząc w miejsce jonów wodorotlenowych. W wyniku wymiany część hydroksyapatytów szkliwa przekształca się we fluoroapatyty, które mają lepsze właściwości krystaliczne oraz są słabiej rozpuszczalne w kwasach. Jon fluoru w apatyce tworzy silne wiązanie z grupą NH organicznego zębego szkliwa, co warunkuje większą stabilność kryształów fluoroapatytu [5].

Druga możliwość profilaktycznego działania fluoru jest uwarunkowana jego zdolnościami stymulowania procesu demineralizacji [6]. Ta zdolność jest ściśle związana z obecnością tego jonu w ślinie oraz płytce nazębnej, a także na powierzchni szkliwa, gdzie może występować w postaci fluorku wapnia. Niekorzystne dla szkliwa i charakterystyczne dla procesu próchnicowego małe wartości pH śliny prowadzą do zwiększenia aktywności jonu fluorkowego. Dzięki swoim właściwościom fluor wpływa hamująco na tworzenie płytki bakteryjnej oraz produkcję kwasów przez bakterie tej płytki [5].

Dane literaturowe wskazują również, że ma on zdolność hamowania enolazy bakteryjnej - enzymu ważnego w przemianie węglowodanów. Możliwe też jest utrudnianie przez fluor transportu glukozy przez błony komórkowe bakterii kwasotwórczych. Prawdopodobnie miejscem inhibicji jest przenosząca protony ATP-aza błony bakteryjnej [5].

### *Toksyczny wpływ fluoru*

Korzystne działanie związków fluoru spowodowało, że zaczęto szeroko stosować je w różnych dziedzinach medycyny (zwłaszcza stomatologii), rolnictwie oraz przemyśle. Przyczyniło się to do ich szczególnej popularności w drugiej połowie XIX w. Jednak obserwacje mówiące o pozytywnym działaniu związków fluoru przysłoniły rzeczywisty obraz ich oddziaływania na poziomie molekularnym [7]. Do chwili obecnej ukazały się tysiące prac na temat oddziaływania i zawartości fluoru w płynach ustrojowych (krew, mocz, płyn mózgowo-rdzeniowy, ślina), w tkankach miękkich (nerki, wątroba, mózg,

łożysko), w tkankach twardych (kości, zęby, paznokcie, włosy, kamienie moczowe) potwierdzających ich negatywne, toksyczne i destrukcyjne działanie. Są to między innymi: ostra i przewlekła toksyczność, możliwość powstawania fluorozy zębowej i szkieletowej, liczne zaburzenia metaboliczne (np. cukrzyca fluorowa), osteoporoza, zaburzenia syntezy kolagenu, hamowanie aktywności niektórych enzymów, negatywny wpływ na procesy bioenergetyczne i oddychanie tkankowe, przyspieszanie procesów starzenia [7]. Poniżej, w sposób bardziej szczegółowy, przedstawiono negatywny wpływ jonów fluorkowych na wybrane elementy organizmu człowieka.

- **Skóra**

Efekt biologicznego oddziaływania jonu fluorkowego na tkankę łączną dotyczy: kolagenu, białek niekolagenowych oraz komórek tkanki łącznej. Efektem takim może być mineralizacja kolagenu, zmniejszenie zawartości białek kolagenowych oraz niewłaściwe usieciowanie, zaburzenie struktury i regularności włókien kolagenu. W pierwszym etapie dochodzi do zaburzenia procesu syntezy białka kolagenowego (stanowiącego 30% wszystkich białek ustrojowych). Słabe wiązania wodorowe zostają zastąpione przez silniejsze wiązania fluorkowo-wodorowe, które zaburzają normalny proces jego powstawania. Zmiany konformacyjne takiego kolagenu prowadzą do zaburzeń w budowie przestrzennej matrycy, na której zachodzą procesy mineralizacji. W takiej sytuacji produkt mineralizacji również obciążony jest defektem. Pod wpływem fluoru dochodzi również do zwiększenia produkcji białek niekolagenowych (proteoglikanów i glikozaminoglikanów), mimo ogólnie hamującego wpływu fluorków na biosyntezę białka. Jest to powodem szybszego starzenia się skóry (jej zwiększonego pofałdowania i pokrycia zmarszczkami), głównie w grupie osób pomiędzy 30 a 40 rokiem życia [8].

- **Układ kostny**

Istotą patogenezy zmian w narządzie ruchu występujących pod wpływem fluoru jest szczególnie powinowactwo jonu fluorkowego do hydroksyapatytu kości. Fluor ulega wbudowaniu w heksagonalny kryształ hydroksyapatytu. Do jednej molekuly hydroksyapatytu mogą wbudować się maksymalnie dwa jony fluorkowe, jednak jego całkowite wysycenie możliwe jest jedynie teoretycznie. Fluor może podstawić jedynie dwie grupy hydroksylowe ze względu na ograniczenia wynikające z budowy sferycznej. Pomimo niecałkowitego wysycenia (maksymalnie 3÷4%) w stosunku do całkowitej masy, hydroksyapatyt jest potężnym depozytem fluoru. W tych warunkach z części hydroksyapatytu (głównego nieorganicznego budulca tkanki kostnej) powstaje fluoroapatyt, który zmienia właściwości fizykochemiczne kości. Traci ona sprężystość i staje się mniej elastyczna, za to bardziej twarda, krucha i łamliwa. U ludzi obserwuje się wówczas pogrubienie kości oraz częste złamania kości kończyn górnych i dolnych. Fluoroza szkieletowa może prowadzić do trwałego inwalidztwa, bowiem fluor powoduje również mineralizację wiązań i tkanki chrzęstnej, przez co układ szkieletowy ulega deformacji, poruszanie zaś staje się bardzo utrudnione [8].

- **Przemiany biochemiczne**

Do zakłócenia szeregu przemian biochemicznych dochodzi z powodu tworzenia przez jon fluorkowy trwałych, jednak biologicznie nieczynnych kompleksów z kationami metali oraz wiązań wodorowych z ważnymi biologicznie grupami amidowymi. Jednym z ważniejszych metali w organizmie jest magnez, bowiem około 300 enzymów wymaga jego udziału, głównie w roli aktywatora. Jon fluorkowy, przenikając z krwi do komórek, wiąże jony magnezu, tworząc z nimi nierozpuszczalną sól. Inhibicja enzymów

powodowanych przez jony fluorkowe może dotyczyć enzymów metalozależnych oraz takich, w których kofaktor nie jest potrzebny, a fluor blokuje bezpośrednio enzym (np. acetylocholinoesteraza). Udowodniono również, że wrażliwe na jon fluorkowy są składowe łańcucha oddechowego odpowiedzialne za transport elektronów: dehydrogenaza bursztynianowa, cytochrom C oraz oksydaza cytochromowa. Fluor odpowiedzialny jest również za hamowanie niektórych enzymów cyklu Krebsa, utlenienia kwasów tłuszczowych oraz przemiany glikolizy.

- **Płód**

Dowiedziano, że fluor pokonuje barierę łożyskową u ludzi, przedostając się z krwi matki do krwi płodu. Łożysko tylko częściowo spełnia rolę filtru dla jonów fluoru, głównie w częściach brzeżnych (ze względu na dużą zawartość w tej części jonów wapnia). Jak wykazały badania na obszarach skażeń związkami fluoru, badane łożyska charakteryzowały się spadkiem aktywności enzymatycznej. Na efektywność transportu fluoru przez łożysko wpływ mają następujące czynniki: stopień dojrzałości tkanki łożyskowej, prawidłowość przepływu maciczno-łożyskowego krwi oraz obecność zwapnień w tkance łożyskowej. Przyjmuje się, że około 99% fluoru w organizmie jest związane z tkankami twardymi. W młodych organizmach dochodzi do zwiększonej retencji fluoru w tkankach twardych. Jego retencja w szkielecie młodych organizmów jest około 2 razy szybsza niż u dorosłych. W trakcie ekspozycji na małe ilości fluoru dorośli magazynują około 10% wchłoniętego fluoru, natomiast rosące dzieci mogą go magazynować nawet w 50%. Zwiększona ilość fluoru w łożyskach kobiet ciężarnych powoduje zaburzenia rozwojowe płodu, zmniejszenie masy urodzeniowej dziecka, a poprzez to zmniejszenie jego szans na przeżycie [9].

W chwili obecnej trwają badania nad powiązaniem wpływu ponadoptimalnych stężeń jonów fluorkowych na rozwój takich chorób, jak: rak kości, zespół Downa i choroba Alzheimera [7].

#### *Fluoroza*

Pierwszym widocznym objawem nadmiernej ekspozycji organizmu na ponadoptimalne stężenie fluorków pochodzących z wody, atmosfery oraz żywności bogatej w ten pierwiastek są przebarwienia szkliwa. Występują one w odcieniach od kredowobiałych do brunatnych, a nawet czarnych. W okresie rozwoju uzębienia efektem długotrwałego zatrucia fluorkami jest fluoroza zębowa, natomiast w okresie dorosłym - utrata uzębienia. Choroba ta poza wspomnianymi już przebarwieniami sprawia, że zęby stają się matowe, łamliwe i kruche, natomiast ich korzenie są krótkie. Dochodzi do zachwiania procesów mineralizacji, które bezpośrednio dotyczą układu kostnego. Powodują one zmiany w gęstości oraz strukturze kości [10].

Fluoroza zębów jest rodzajem zaburzeniem pochodzenia rozwojowego. Jest ona określana jako stan patologiczny, powstały w wyniku nadmiernej ekspozycji zęba na ponadoptimalne stężenie fluorków pochodzących z wody, atmosfery oraz żywności bogatej w ten pierwiastek w okresie rozwoju szkliwa. Pierwszym widocznym klinicznym objawem fluorozy zębów jest występowaniem zmian w szkliwie. W zależności od stopnia zaawansowania choroby zmiany te mogą występować w postaci pojedynczych lub zlewających się pasm lub plam opalizujących, kredowobiałych albo brunatnych, zagłębień, a także ubytków szkliwa, prowadzących w ciężkich przypadkach do zmiany kształtu zęba. W obrazie histopatologicznym stwierdza się nietypowe ułożenie i rozszczepienie pryzmatów szkliwnych oraz brak substancji międzypryzmatycznej, w miejscu której

odkłada się barwnik brązowy. Zębina jest słabiej zmineralizowana i zawiera szerokie przestrzenie międzykuliaste. Szklivo może być matowe, nieprzezroczyste i chropowate. Stopień zaawansowania fluorozę zależy od stężenia związków fluoru w wodzie pitnej, czasu ekspozycji na fluor, od indywidualnej wrażliwości organizmu i czynników środowiskowych. Obecność wapnia i magnezu w diecie wpływa na ograniczenie wchłaniania fluoru. Niedobór tych pierwiastków w żywieniu sprzyja występowaniu fluorozę.

Mechanizm powstawania szkliva płamkowego nie jest dokładnie wyjaśniony. W niektórych pracach zawarto sugestie, iż pod wpływem jonów fluoru dochodzi do hamowania aktywności enzymów lizosomalnych w ameloblastach, może również dojść do bezpośredniego uszkodzenia ameloblastów. Uważa się, że szklivo płamkowe występuje u osób, które w dzieciństwie spożywały wodę o stężeniu fluoru większym niż optymalne - czyli 1 mg/dm<sup>3</sup>. Poglądy na temat występowania szkliva płamkowego nie są jednak jednolite [10].

Do rozpoznania fluorozę zębów upoważnia nie tylko sam wygląd szkliva, lecz także dodatkowe informacje uzyskane podczas wywiadu wskazujące na zwiększoną podaż związków fluoru lub potwierdzenie zwiększonej zawartości fluoru w tkankach (szklivo, ślina).

Przyjmuje się, że fluoroza o średnim i dużym stopniu nasilenia występuje na terenach, na których fluor w wodzie pitnej osiąga stężenie około 3,5 mg/dm<sup>3</sup>. Powstawanie fluorozę powoduje nadmierna podaż związków fluoru w okresie krytycznym, przypadającym na późne stadia przederypcyjnego rozwoju zęba. Równocześnie uważa się, że krytyczny okres dla uzębienia stałego występuje od okresu okołoporodowego do około 7 roku życia.

Fluoroza jest zwykle bardziej nasiloną w przypadku zębów, dla których proces mineralizacji przypada na późniejszy okres życia. Najczęściej uszkodzonymi zębami stałymi są zęby przedtrzonowe, następnie drugie trzonowe, zęby sieczne górne i kły. Pierwsze trzonowce i dolne siekacze są zwykle najmniej dotknięte zmianami, z wyjątkiem przypadków o dużym stopniu zaawansowania choroby. Fluoroza częściej występuje w zębach stałych niż w zębach mlecznych. Uwarunkowane jest to prawdopodobnie dostarczaniem większych ilości związków fluoru do organizmu przez dzieci starsze. Fluoroza zębów mlecznych przebiega łagodniej niż fluoroza zębów stałych. Przyczyną tego faktu jest ponad 2-krotnie krótszy okres dojrzewania zębów mlecznych niż zębów stałych [10].

### **Wymagania stawiane wodzie pitnej w Polsce**

Wykorzystanie wód do celów konsumpcyjnych związane jest ze spełnieniem przez nie określonych wymagań (tab. 1). W większości przypadków woda występująca w przyrodzie nie nadaje się do wykorzystania jako woda pitna. Wiąże się to z zawartymi w niej zanieczyszczeniami oraz zbyt dużą ilością związków mineralnych, organicznych i bakterii. W Polsce zgodnie z rozporządzeniem ministra ochrony środowiska (z dnia 11 lutego 2004 roku) obowiązuje pięciostopniowa klasyfikacja wód (jedynie wody pierwszej i drugiej z nich nadają się do wykorzystania jako woda pitna bez przeprowadzania zabiegów uzdatniających).

Wymagania jakie powinna spełniać woda przeznaczona do picia [3]

Tabela 1

The requirements for drinking water [3]

Table 1

Wskaźnik, nazwa substancji	Jednostka	Polska
Odczyn	[pH]	6,5÷9,5
Konduktywność	[ $\mu\text{S}/\text{dm}^3$ ]	2500
Jon amonowy	[ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	0,5
Azotany(V)	[ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	50
Azotany(III)	[ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	0,5
Chlorki	[ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	250
Fluorki	[ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	1,5
Magnez	[ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	30÷125
Siarczany	[ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	250
Sód	[ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	200

### Procesy wpływające na skład wód podziemnych

Ze względu na wysoki stopień zanieczyszczeń wód powierzchniowych główne źródło wody pitnej stanowić powinny wody podziemne. Procesy, które kształtują skład chemiczny wód podziemnych, nazywane są procesami hydrogeochemicznymi. Obejmują one udział ośrodka skalnego w tworzeniu chemizmu wód podziemnych. Poza skałami w skład układu wchodzi również: woda wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami i zawiesinami oraz gazy. Na proces całościowy składa się wiele procesów jednostkowych, które można opisać prawami fizyki bądź chemii [8]. Wszystkie procesy hydrogeochemiczne można podzielić ze względu na efekty, jakie powodują:

- procesy, w których następuje przemieszczanie się substancji w wodach (np. dyfuzja),
- procesy, w których woda jest wzbogacana w określony składnik (np. ługowanie),
- procesy, w których woda jest zubażana w określony składnik (np. sorpcja),
- procesy, w których woda jest zarówno wzbogacana, jak i zubażana w określony składnik (np. wymiana jonowa).

Inna klasyfikacja, o dużym znaczeniu metodologicznym, za podstawowe kryterium, dzielące wszystkie reakcje chemiczne na dwie grupy, przyjmuje stosunki energetyczne reagujących układów oraz szybkość przebiegu reakcji. Do grupy pierwszej należą reakcje, których szybkość oraz zachodzące stosunki energetyczne sprzyjają ustalaniu się równowagi chemicznej - reakcje odwracalne (np. rozpuszczania, wytrącania). Analogicznie do drugiej grupy reakcji należą procesy trudniej odwracalne lub też nieodwracalne (np. procesy wietrzenia skaleni).

Przebieg określonych procesów, częstotliwość ich występowania oraz ich wpływ na kształtowanie chemizmu wód podziemnych w dużym stopniu zależą od warunków środowiska. Niektóre jednostkowe procesy zachodzą powszechnie i odgrywają ważną rolę w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych. Należą do nich: hydratacja, hydroliza, sorpcja, wymiana jonowa, rozpuszczanie oraz wytrącanie, utlenianie i redukcja. Inne natomiast wywierają wpływ tylko w określonych warunkach (np. ultrafiltracja) lub też mają charakter wyłącznie lokalny (np. radioliza wody - w przypadku substancji promieniotwórczych) [8].

### Ługowanie i wymywanie skał

Przykładem procesu powszechnie zachodzącego w środowisku jest ługowanie skał. Jest to proces definiowany szerzej niż rozpuszczanie. Ługowanie jest rozumiane jako rozpuszczanie minerału bądź też grupy minerałów i wynoszenie produktów rozpuszczania poza obszar występowania ługowanych skał. Jest to proces złożony, na który składa się wiele procesów jednostkowych: hydroliza, hydratacja, a także procesy utleniająco-redukcyjne. Duży wpływ na ługowanie ma obecność takich gazów, jak: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, oraz takie czynniki, jak pH, temperatura, ciśnienie. Do minerałów skał osadowych, które najłatwiej ulegają rozpuszczaniu, należą: halit, gips, anhydryt, kalcyt oraz dolomit. Nieco inaczej przebiegają procesy ługowania skał magmowych oraz metamorficznych. Tworzące je minerały są znacznie trudniej rozpuszczalne, natomiast wody krążące między nimi mają charakter szczelinowy, co w znacznym stopniu ogranicza kontakt z ośrodkiem skalnym.

Wymywanie jest procesem pokrewnym do ługowania, jednak odnosi się do większych kompleksów skalnych lub obszarów [11].

### Wytrącanie faz stałych

Czynnikami inicjującym proces wytrącania się różnego rodzaju faz stałych w wodach podziemnych może być:

- zmiana warunków fizycznych (temperatura, ciśnienie),
- zmiana warunków chemicznych (stężenia, pH),
- działalność mikroorganizmów.

Pod pojęciem fazy kryją się zarówno minerały, jak i organiczne oraz nieorganiczne substancje amorficzne. Te drugie charakteryzują się dużo większą rozpuszczalnością niż krystaliczne minerały, a zatem ich wpływ na skład chemiczny wód podziemnych ma większe znaczenie. Jednak ich rola jest do dziś mało zbadana.

Wytrącanie minerałów jako faz stałych zmienia zarówno skład wód, jak i warunki środowiska (ich przepływ) poprzez zmianę rozmiaru i geometrii przestrzeni porowych. Powoduje to pogorszenie parametrów filtracji, a na znacznych głębokościach procesy wytrącania mogą prowadzić do przejścia osadu w litą skałę. Do wytrącania dochodzi w momencie trwałego przesylenia wody względem danego składnika, czyli po przekroczeniu jego iloczynu rozpuszczalności. Zatem kolejność wytrącania się faz stałych zależy od ich rozpuszczalności. W pierwszej kolejności wytrącają się minerały najtrudniej rozpuszczalne [11].

### Mieszanie się wód o różnym składzie

Proces nazywany też: współdziałaniem hydrogeochemicznym wód różnego rodzaju w przyrodzie występuje powszechnie i ma podstawowe znaczenie w kształtowaniu się chemizmu wód podziemnych. Mieszanie zwykle zachodzi szybko i obejmuje znaczne masy wód. Efekty procesu zależą od chemizmu wód tworzących ten układ, proporcji ilościowej między nimi oraz od warunków środowiska (głównie hydrodynamicznych). Mieszanie się wód o różnym chemizmie zawsze prowadzi do przesunięcia równowag hydrogeochemicznych. Ogólnie można wyróżnić trzy podstawowe typy takich efektów:

- wytrącanie faz gazowych i stałych,
- rozpuszczanie faz gazowych i stałych,



- zastępowanie jednych minerałów w ośrodku skalnym przez inne.  
W warunkach naturalnych następstwa mieszania się wód mogą wzajemnie przechodzić z jednych w drugie lub współwystępować [11].

### Utlenianie i redukcja

Reakcje redoks (utleniania i redukcji) należą do najpowszechniej zachodzących w środowisku i mających ogromne znaczenie w kształtowaniu składu wód podziemnych. Utlenianie jest procesem, w którym dany pierwiastek podwyższa swój stopień utlenienia - poprzez utratę elektronów walencyjnych jego atomów. Analogicznie redukcja to obniżenie stopnia utlenienia poprzez przyjęcie elektronów przez atomy danego pierwiastka. Znaczenie tych procesów jest bezpośrednio związane ze zmianą zdolności migracyjnych poszczególnych pierwiastków przy zmianie ich stopnia utlenienia. Reakcje redoks mają wpływ na skład wód podziemnych zarówno w warunkach naturalnych, jak i zakłóconych antropopresją. Odgrywają one również ważną rolę w procesach samooczyszczania się wód. W wodach podziemnych najbardziej aktywnym utleniaczem jest tlen, jednak jego rolę mogą spełniać także: żelazo(III), mangan(IV), siarka(VI) oraz azot(V) [11].

### Procesy sorpcyjne

Podobnie jak procesy utleniania i redukcji, są to procesy, które bardzo powszechnie zachodzą w przyrodzie i mają duży wpływ na kształtowanie się składu chemicznego wód podziemnych. Składają się na nie: adsorpcja, desorpcja i wymiana jonowa. Zachodzą one na granicy fazy stałej i ciekłej (np. minerału i wody). W znacznym stopniu zmieniają one skład gleb, skał, gruntu, a jednocześnie wód podziemnych. Podobnie jak procesy redoks, odgrywają one szczególną rolę w samooczyszczaniu się wód powierzchniowych i podziemnych. Adsorpcja to proces fizykochemiczny polegający na gromadzeniu się na powierzchni adsorbentów (minerałów) molekuł adsorbentu (molekuł rozpuszczonych w wodzie). Analogicznie desorpcja jest procesem odwrótnym i polega na przechodzeniu do roztworu uprzednio zaadsorbowanych molekuł. Na przebieg tych procesów wpływa wiele czynników, między innymi stężenie adsorbentu, rozdrobnienie i właściwości powierzchni adsorbentu oraz warunki środowiska (pH, temperatura, ciśnienie). W wodach podziemnych klimatów umiarkowanych dominują procesy adsorpcji kationów, natomiast w wilgotnych tropikach częściej do czynienia mamy z adsorpcją anionów. Podstawowymi adsorbentami kationów w wodach podziemnych są minerały ilaste, zeolity, substancja organiczna, wodorotlenki i tlenki szeregu metali. Adsorbentami anionów zaś głównie wodorotlenki glinu i żelaza. Szczególną uwagę poświęcić należy wymianie jonowej. Proces ten polega na adsorbowaniu z wody przez składniki fazy stałej jonów, na miejsce innych, które odłączają się i przechodzą do roztworu. Najczęściej jest to reakcja odwracalna i przebiega w ilościach równoważnych [11].

### Czynniki abiotyczne i biologiczne wpływające na chemizm wód podziemnych

Skład wód podziemnych jest efektem współdziałania procesów oraz wielu czynników zachodzących w określonych warunkach środowiska. Możemy podzielić je na geograficzne, w skład których wchodzi:

- rzeźba terenu - wpływa na przebieg procesów warunkującej chemizację wód podziemnych, im bardziej urozmaicona rzeźba terenu, tym intensywniej zachodzą procesy mineralizacji;
- hydrografia - w dużym stopniu zależy od budowy geologicznej i warunków klimatycznych, najważniejsze znaczenie mają: gęstość sieci hydrograficznej, głębokość wcięć, kontakt wód powierzchniowych z podziemnymi oraz ingerencja wód morskich na terenach przybrzeżnych;
- klimat - pośrednio wpływa na chemizm wód podziemnych, największe znaczenie mają takie czynniki, jak: opady atmosferyczne, temperatura powietrza, parowanie, wiatr (na terenach morskich);
- gleby - jako strefa aktywna biologicznie dostarcza do wód łatwo rozpuszczalne związki, jej łatwość zmiany pH ma znaczący wpływ na migrację poszczególnych pierwiastków.

W przypadku czynników geologicznych należy również wymienić procesy: diagenety, wietrzenia, magmatyzmu, tektoniczne, składu mineralnego oraz ciśnień geostatycznych.

Wody podziemne stanowią specyficzną, zróżnicowaną przestrzennie niszę ekologiczną dla wielu różnego rodzaju organizmów żywych, które w znaczący sposób wpływają na skład zamieszkałych przez nie wód. Największe znaczenie mają tutaj bakterie, ale w przypadku wód gruntowych można zauważyć również wpływ roślin naczyniowych. Bakterie występują w różnych środowiskach hydrogeochemicznych, od powszechnie występujących słabo mineralizowanych wód gruntowych po skrajnie kwaśne wody kopalniane czy wody termalne obszarów wulkanicznych. Bardzo aktywnie uczestniczą one w cyklu wielu przemian biogeochemicznych - obiegu pierwiastków, takich jak: węgiel, azot, siarka, żelazo, mangan, jod, miedź, kadm, a nawet rtęć. Dzięki zdolności biodegradacji materii organicznej odgrywają ogromną rolę w procesach samooczyszczania się wód [11].

## Część eksperymentalna

### Budowa geologiczna terenu Malborka

Pod względem geologiczno-tektonicznym teren Malborka należy do syneklizy perybałtyckiej i leży w peryferyjnej strefie platformy wschodnioeuropejskiej. Skąły prekambryjskiego podłoża leżą głęboko (na głębokości ponad 3000 m) i podobnie jak zalegający na nich kompleks staropaleozoiczny (kambr, ordowik, sylur) nigdzie na terenie miasta nie zostały nawiercone. Ze skał mezozoicznego cyklu sedimentacyjnego rozpoczynającego się w cechszynie nawiercono na terenie powiatu tylko najmłodsze - kredowe. Osady trzeciorzędowe są nieciągłe przestrzennie. W rejonie depresji podłoża czwartorzędu przebiegającej w rejonie koryta Nogatu osady czwartorzędowe zalegają bezpośrednio na osadach kredowych mastrychtu nawierconych w Malborku na głębokościach 87,0 i 94,5 m p.p.m. Dno depresji musi leżeć głębiej, gdyż w bezpośrednim sąsiedztwie miasta w kamienicy nawiercono kredę na głębokości 106,5 i 111,9 m p.p.m. Większe miąższości uzyskują osady trzeciorzędowe na wyniesieniach podłoża czwartorzędu (-60 do -70 m n.p.m.) i tam lokalnie występuje zarówno paleogen (pleocen i oligocen), jak i występujący wyspowo neogen-miocen. Na terenie miasta nawiercono utwory trzeciorzędowe w południowej, środkowej i wschodniej części miasta. Utwory miocenu udokumentowano w dwóch otworach na głębokości od 62,6 m p.p.m. do 80,1 m

p.p.m. oraz od 73,8 do 81,0 m p.p.m. Utwory oligocenu przewiercono w czterech otworach na głębokościach odpowiednio 80,1÷88,5 m p.p.m., 83,5÷89,5 m p.p.m. i 87,8÷93,8 m p.p.m. oraz 96,7÷104,7 m p.p.m., a w piątym nawiercono oligocen na gł. 81,0 m p.p.m., nie osiągając spągu na gł. 88,7 m p.p.m. Tylko w ostatnim przypadku (Piaski) zostały udokumentowane utwory paleocenu na głębokości 93,8÷117,8 m p.p.m. W pozostałych głębszych wierceniach na terenie miasta, które osiągnęły spąg czwartorzędu, nie rozdzielono utworów trzeciorzędowych nawierczanych na głębokościach 64,0, 70,0 i 78,7 m p.p.m. W pierwszym przypadku osady kredowe podłoża stwierdzono na głębokości 102,0 m p.p.m., w pozostałych na głębokościach odpowiednio 132,0 i 108,2 nie osiągnięto jednak spągu trzeciorzędu [9].

Generalnie miąższość utworów czwartorzędowych jest duża (rzędu 70 i więcej metrów). Wykazują one duże zróżnicowanie genetyczne i litologiczne, gdyż obejmują osady lodowcowe i wodnolodowcowe, zastoiskowe, rzeczne, jeziorne, morskie i bagienne. Osady morskie i rozległy kompleks deltowych osadów rzecznych są charakterystyczne dla Żuław. W Malborku stwierdzono dobrze wykształcone osady interglacjalne interglacjalu mazowieckiego o miąższości do 50 m i emskiego o miąższości dochodzącej do 40 m. W Kałdowie osady aluwialne, powszechnie dominujące wśród utworów powierzchniowych, przeważnie o dość ciężkim składzie mechanicznym, stały się skałą macierzystą dla żyznych gleb typu mad. Wysoczyzna polodowcowa Pojezierza Hławskiego w okolicy Malborka wykazuje dominację glin zwałowych i ilów zastoiskowych [12].

### Zaopatrzenie Malborka w wodę

Mieszkańcy powiatu malborskiego na ogół są zaopatrywani w wodę z wodociągów. W Malborku pracują studnie głębinowe pobierające wody podziemne zarówno dla potrzeb przemysłu, jak i wodociągów komunalnych. Jakość ujmowanych tam wód jest lepsza, co leży u podstaw projektowanego przyłączenia tej sieci do sieci Centralnego Wodociągu Żuławskiego.

Tabela 2  
Zwodociągowanie miasta Malborka na tle powiatu malborskiego [12]

Table 2  
Water supply of the town of Malbork on the background of Malbork District [12]

Lp.	Gmina	Długość sieci wodociągowej	Liczba przyłączy do budynków	Stopień zwodociągowania
		[km]	[sztuki]	[%]
1	Miasto Malbork	135,80	2686	100
2	Gmina Malbork	35,90	572	96
3	Miłoradz	37,00	927	99
4	Lichnowy	46,80	525	98
5	Stare Pole	57,00	729	100
6	Nowy Staw	50,20	837	95
7	<b>Łącznie</b>	<b>362,7</b>	<b>6276</b>	<b>X</b>

Dotychczas jednak miasto posiada odrębną sieć wodociągową zaopatrywaną z własnego ujęcia (8 studni) czerpiącego wody z głębokości 190÷250 m p.p.t. i częściowo

zaopatruje również podmiejskie miejscowości gminy Malbork. Według „Strategii rozwoju powiatu malborskiego” eksploatowanych jest 7 studni ujmujących wody z warstw kredowych (studnia nr 3, 4, 5, 6, 7) - 950 m<sup>3</sup>/h i trzeciorzędowo-czwartorzędowych (studnia nr 8 i 9) - 389 m<sup>3</sup>/h.

Zatwierdzone zasoby dla całego ujęcia miasta Malborka zgodnie z obowiązującym pozwoleniem wodnoprawnym na pobór wód podziemnych wynoszą 450 i 9800 m<sup>3</sup>/d. Szczegółowe informacje na temat długości sieci w Malborku przedstawiono w tabeli 2.

Część gmin podłączona jest do Centralnego Wodociągu Żuławskiego (gminy Nowy Staw i Stare Pole w całości, gminy Malbork i Lichnowy - częściowo). Miasto Malbork jest w pełni zwodociągowane. Problemy sprowadzają się do dbałości o jakość wody dostarczanej wodociągiem (budowa stacji uzdatniania wody), modernizacji i przebudowy sieci oraz konserwacji urządzeń [12].

Zużycie wody na potrzeby gospodarki narodowej w 2003 r. w mieście Malbork wyniosło 1970,6 dam<sup>3</sup>, z czego 1877,4 dam<sup>3</sup> na potrzeby gospodarstw domowych i socjalno-bytowe, reszta 93,2 dam<sup>3</sup> przypada na przemysł. W tabeli 3 przedstawiono dane dotyczące jakości wody do spożycia w mieście Malbork z ujęć wód podziemnych powiatu malborskiego (ocena GUS w 2001 i 2002 roku) [12].

Tabela 3  
Jakość wody do spożycia w mieście Malbork z ujęć wód podziemnych powiatu malborskiego  
(ocena GUS w 2001 i 2002 roku) [12]

Table 3  
Quality of drinking water in Malbork from intakes groundwater of Malbork District  
(Evaluation of the GUS in 2001 and 2002)

Miejscowość	Rodzaj wodociągu	Rok 2001	Rok 2003
		[mg/dm <sup>3</sup> ]	[mg/dm <sup>3</sup> ]
Malbork	publiczny	zła: fluorki 1,5÷3,5	zła: fluorki 1,5÷2,9
Malbork - szpital	lokalny	zła: żelazo 1,6÷6,0, mangan 0,06÷0,19, amoniak 0,9÷2,4, mętność 15÷37, barwa 5÷50	zła: żelazo 2,8, mętność 22, amoniak 1,79
Malbork - wytwórnia waty	lokalny	dobra	Dobra

Wartości dopuszczalne: fluorki - 1,5 mg/dm<sup>3</sup>; żelazo - 0,2 mg/dm<sup>3</sup>; mangan - 0,05 mg/dm<sup>3</sup>; amoniak - 0,5 mg/dm<sup>3</sup>; mętność <dm<sup>3</sup>

### Lokalizacja miejsca pobierania próbek

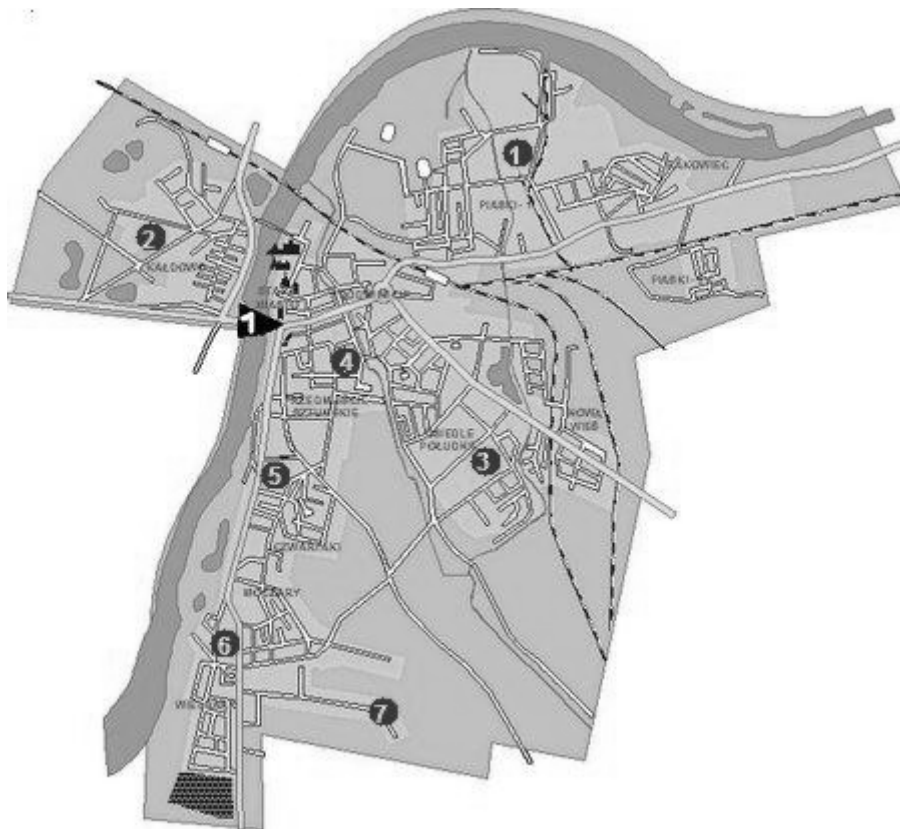
Próbki wody pitnej pobierano z siedmiu odległych od siebie punktów (główne dzielnice) położonych na terenie miasta Malbork (rys. 1):

- miejsce pobrania próbek nr 1 - dzielnica Piaski, ulica Daleka,
- miejsce pobrania próbek nr 2 - dzielnica Kałdowo, aleja Rodła,
- miejsce pobrania próbek nr 3 - dzielnica Południe, ulica Kotarbińskiego,
- miejsce pobrania próbek nr 4 - dzielnica Śródmieście, ulica Kościuszki,
- miejsce pobrania próbek nr 5 - dzielnica Czwartaki, aleja Armii Krajowej,
- miejsce pobrania próbek nr 6 - dzielnica Wielbark, ulica Słupecka,
- miejsce pobrania próbek nr 7 - dzielnica Wielbark, ulica Głowackiego.

Próbki pobierane były sześciokrotnie: w październiku 2008, listopadzie 2008, grudniu 2008, styczniu 2009, lutym 2009 oraz marcu 2009. Pobierano je bezpośrednio z sieci



wodociągowej do pojemników z tworzywa sztucznego pojemności 100 cm<sup>3</sup>, a następnie zamrażano. Po przetransportowaniu ich do laboratorium przechowywano je w niskiej temperaturze i poddawano jak najszybszej analizie, ponieważ nie były one konserwowane za pomocą środków chemicznych.



Rys. 1. Plan miasta Malborka z zaznaczonymi miejscami pobierania próbek

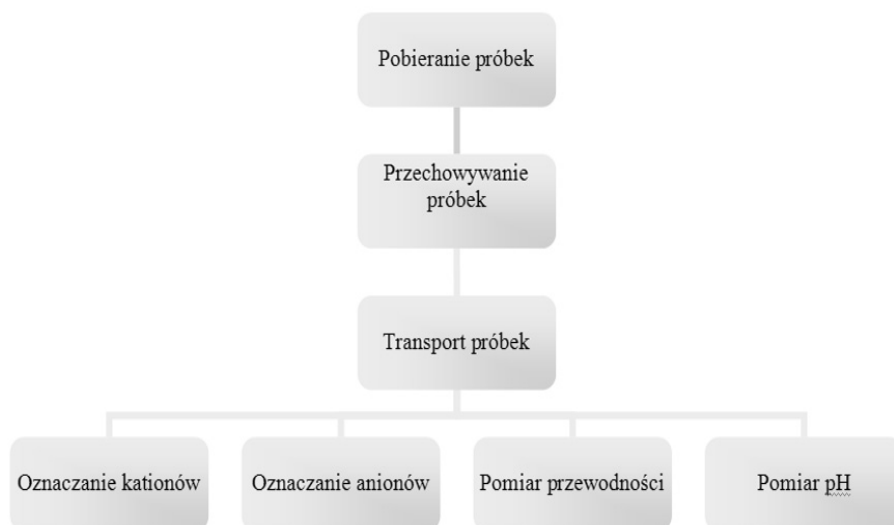
Fig. 1. The Malbork city map with marked sample collection places

### Oznaczone związki i parametry

Badaniom poddano próbki wody pitnej pobrane z sześciu głównych dzielnic miasta Malborka. Dokonano ich analizy w celu oznaczenia następujących składników i parametrów fizykochemicznych:

- aniony: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,
- kationy: Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>,
- konduktywność (przewodnictwo właściwe),
- pH.

Uproszczony schemat postępowania z zebranymi próbkami wody pitnej przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Schemat postępowania z próbkami przeznaczonymi do badań

Fig. 2. Schema of the handling of samples undergoing analysis

### Aparatura

W tabeli 4 przedstawiono zestawienie sprzętu używanego do oznaczania poszczególnych składników oraz parametrów fizykochemicznych.

Wykaz aparatury pomiarowej wykorzystanej do przeprowadzenia badań

Tabela 4

List of measuring equipment used for analysis

Table 4

Analizowana substancja lub parametr	Aparatura
Aniony	Chromatograf jonowy Dionex 500
Kationy	
Konduktywność	pH/tlenomierz mikrokomputerowy CX - 401 firmy ELMERTON
pH	Konduktometr mikrokomputerowy CX - 401 firmy ELMERTON

### Wyniki i ich omówienie

Badaniom poddano 42 próbki wody pitnej pobrane w siedmiu odległych od siebie dzielnicach miasta Malbork. W tabeli 5 zestawiono otrzymane wyniki (zakres oraz wartości średnie) oznaczeń poszczególnych analitów oraz wartości zmierzonych parametrów fizykochemicznych. Ich graficzna interpretacja zamieszczona została na rysunkach 3-15, natomiast dyskusję uzyskanych wyników przedstawiono w tabeli 6.

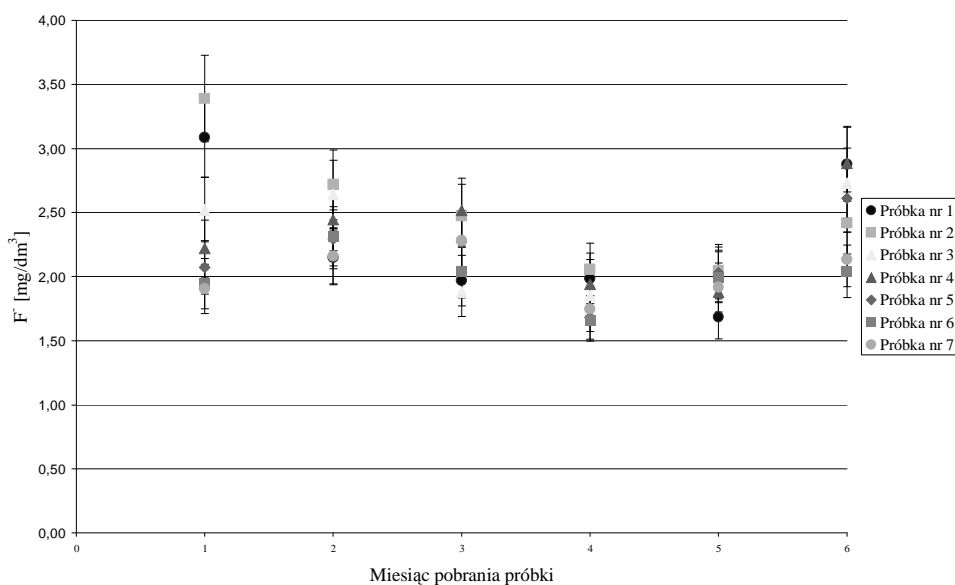
Tabela 5

Zestawienie uzyskanych wyników - zakres i wartość średnia

Table 5

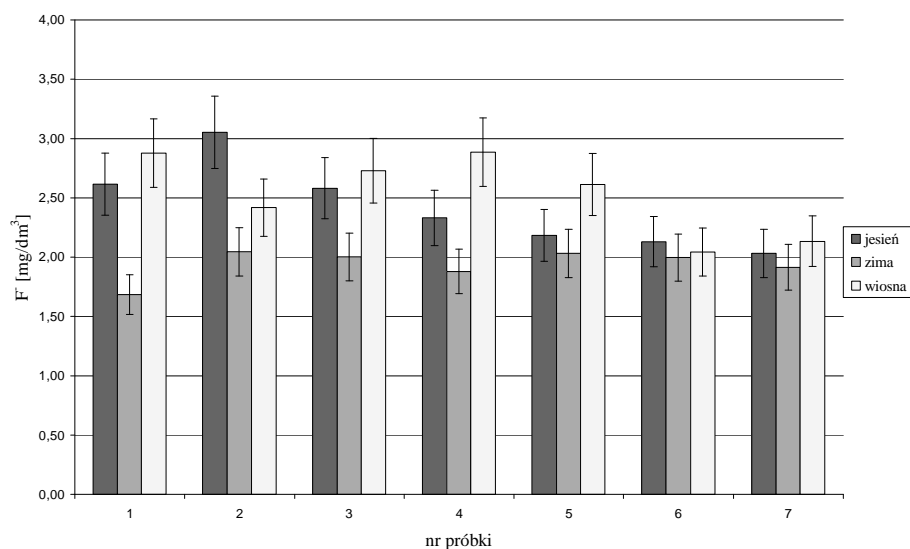
Summary of the obtained results - the range and average value

Parametr	Jednostka	Jesień 2008		Zima 2008/2009		Wiosna 2009	
		Zakres	Wartość średnia	Zakres	Wartość średnia	Zakres	Wartość średnia
pH	-	7,67÷8,62	8,10	7,54÷8,14	7,80	8,01÷8,34	8,10
Konduktywność	[mS/cm]	0,91÷1,21	1,08	1,01÷1,17	1,10	0,87÷1,04	0,99
F <sup>-</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	<b>1,90÷3,39</b>	<b>2,42</b>	<b>1,66÷2,72</b>	<b>2,15</b>	<b>2,04÷2,88</b>	<b>2,53</b>
Cl <sup>-</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	106,00÷143,00	118,38	86,37÷131,11	105,79	124,61÷159,67	137,13
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	n.o.÷0,30	0,02	n.o.÷0,41	0,08	n.o.	n.o.
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	n.o.÷0,65	0,24	n.o.÷0,18	0,03	n.o.÷0,42	0,14
Na <sup>+</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	83,44÷360,53	325,08	287,76÷364,28	329,03	325,60÷397,21	371,87
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
K <sup>+</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	5,95÷9,98	7,18	6,05÷9,96	7,72	9,07÷12,08	10,42
Mg <sup>2+</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	7,61÷12,08	10,05	7,56÷13,03	9,96	8,04÷8,88	8,43
Ca <sup>2+</sup>	[mg/dm <sup>3</sup> ]	9,92÷25,26	14,99	9,02÷22,55	13,75	1,72÷4,34	2,70



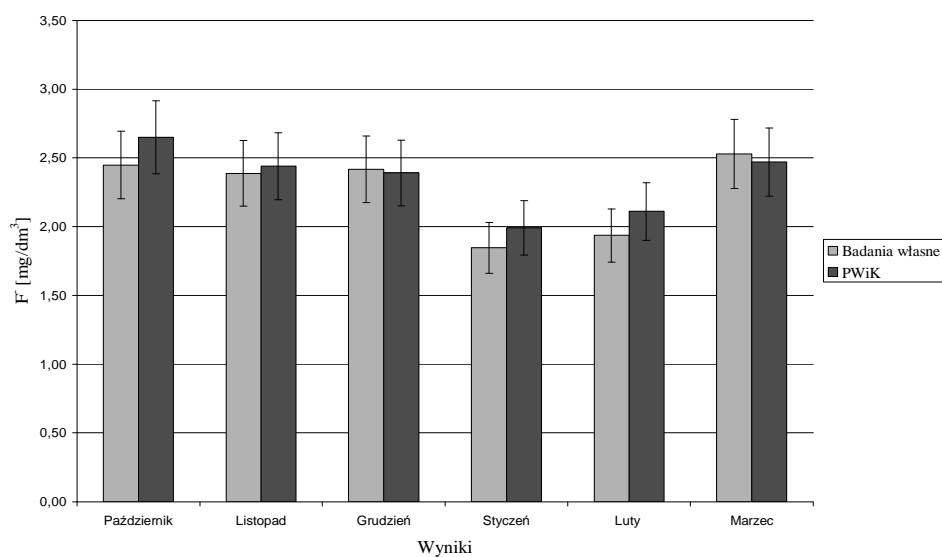
Rys. 3. Zmiany stężenia jonu fluorokowego w próbkach wód pitnych z obszaru miasta Malborka

Fig. 3. Changes in the concentration of fluoride ion in drinking water samples from the town of Malbork



Rys. 4. Zmiany stężenia jonu fluorkowego w próbkach wód pitnych z obszaru miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

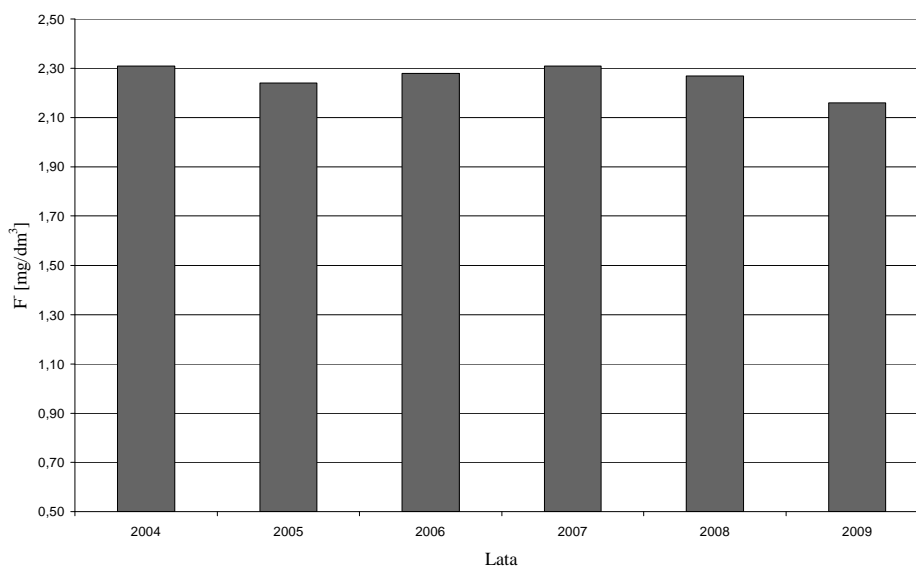
Fig. 4. Changes in the concentration of fluoride ion in drinking water samples from the town of Malbork (depending on the season)



Rys. 5. Porównanie oznaczonych stężeń jonów fluorkowych w próbkach wód pitnych z obszaru miasta Malborka z wynikami pomiarów prowadzonych przez PWiK Malbork

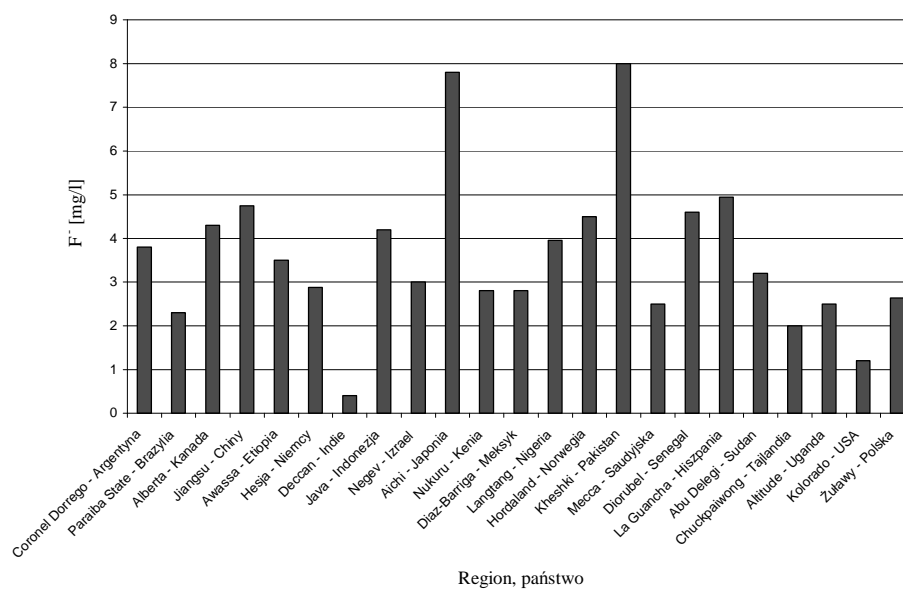
Fig. 5. The comparison of concentrations of fluoride ion in drinking water samples from the town of Malbork with the results of measurements carried out by PWiK Malbork





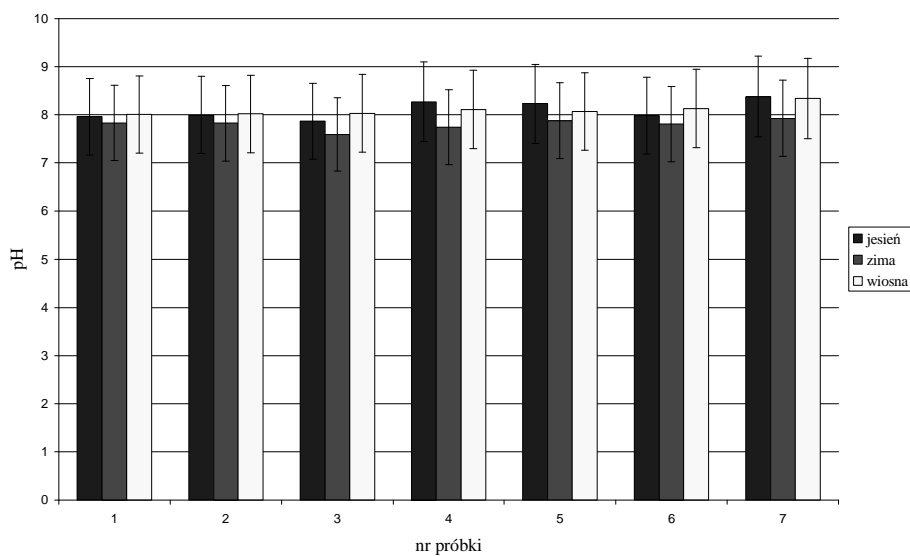
Rys. 6. Stężenie jonu fluorkowego w próbkach wód pitnych z obszaru miasta Malborka w okresie 2004-2009

Fig. 6. The concentrations of fluoride ion in drinking water samples from the town of Malbork city during the 2004-2009



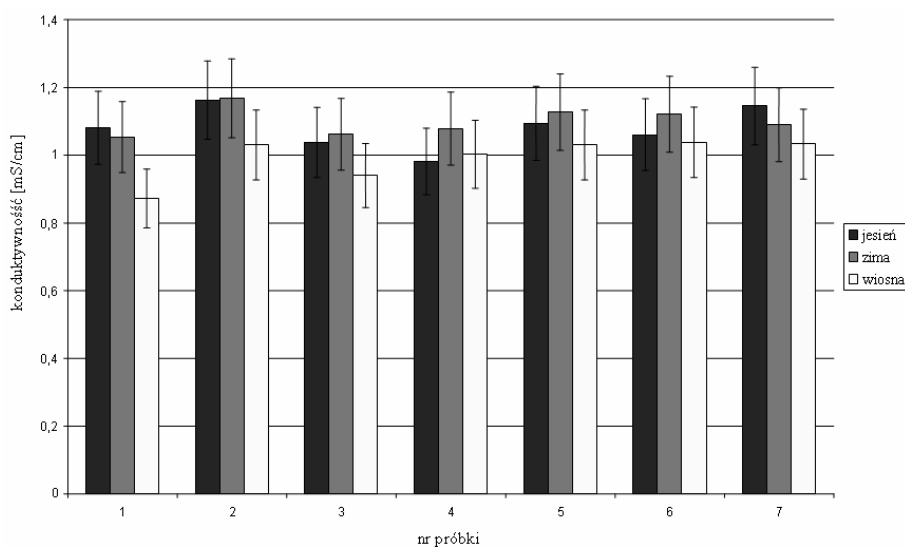
Rys. 7. Stężenie jonu fluorkowego w próbkach wód pitnych z różnych regionów geograficznych [13]

Fig. 7. The concentrations of fluoride ion in drinking water samples from various geographical regions



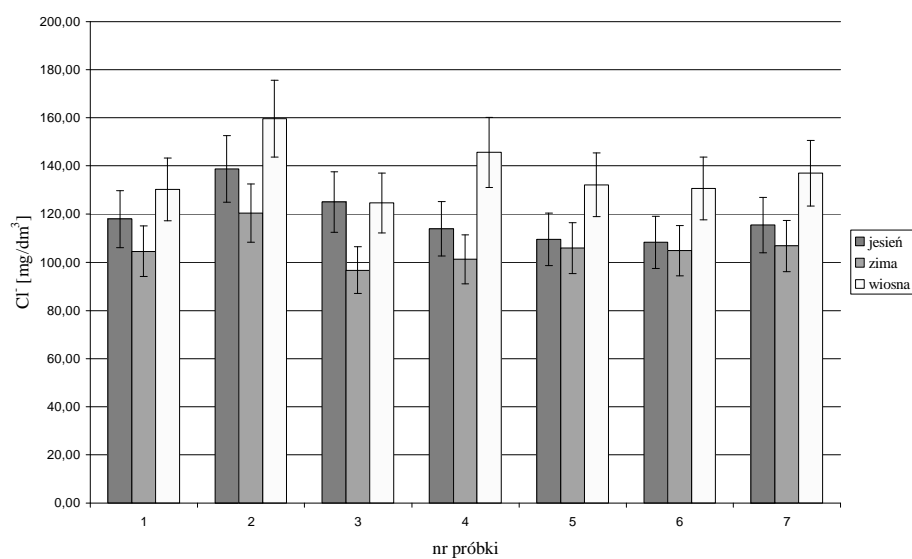
Rys. 8. Wartości pH próbek wód pitnych z terenu miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

Fig. 8. Value of pH in drinking water samples from the town of Malbork (depending on the seasons of the year)



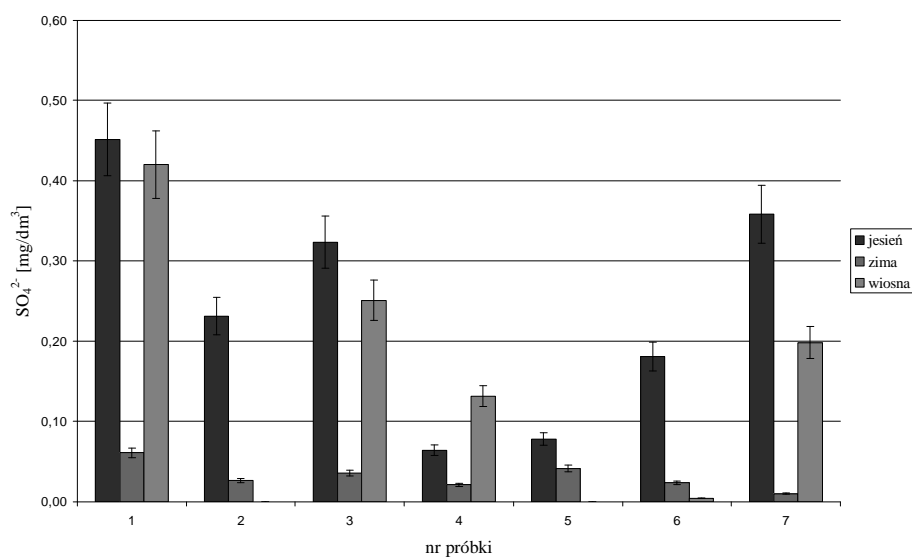
Rys. 9. Konduktowność próbek wód pitnych z terenu miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

Fig. 9. Conductivity of drinking water samples from the town of Malbork (depending on the seasons)



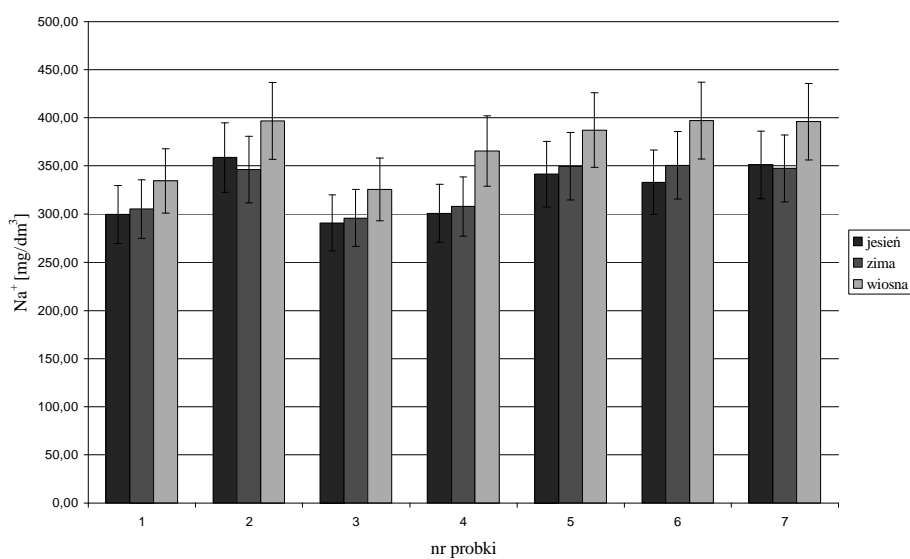
Rys. 10. Zmiany stężenia jonu chlorkowego w próbkach wód pitnych z terenu miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

Fig. 10. Changes in the concentration of chloride ion in drinking water samples from the town of Malbork (depending on the seasons)



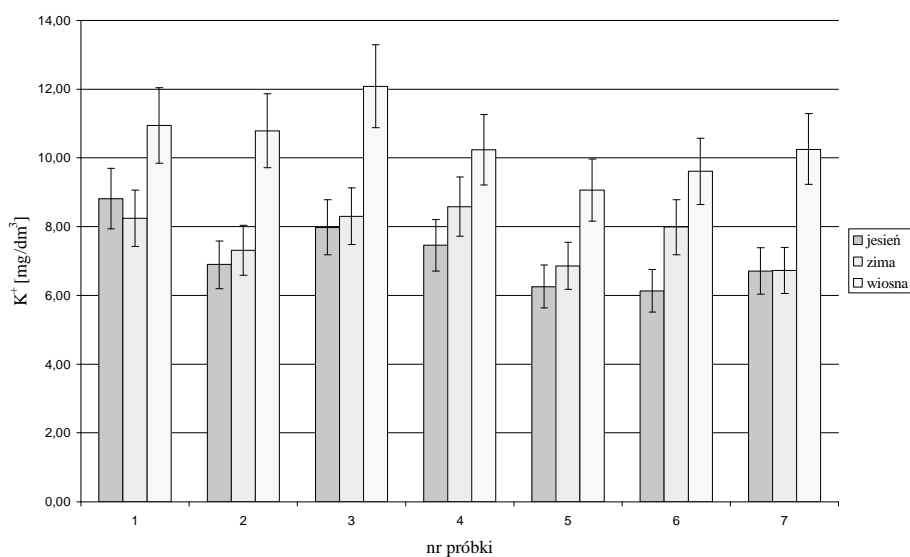
Rys. 11. Zmiany stężenia jonu siarczanowego w próbkach wód pitnych z terenu miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

Fig. 11. Changes in the concentration of sulfate ion in drinking water samples from the town of Malbork (depending on the season)



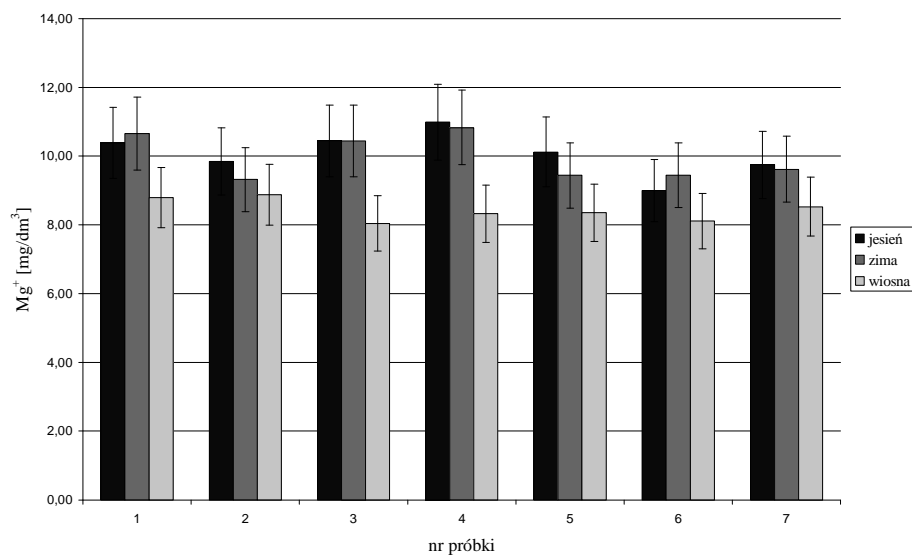
Rys. 12. Zmiany stężenia jonu sodowego w próbkach wód pitnych z terenu miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

Fig. 12. Changes in the concentration of sodium ion in drinking water samples from the town of Malbork (depending on the season)



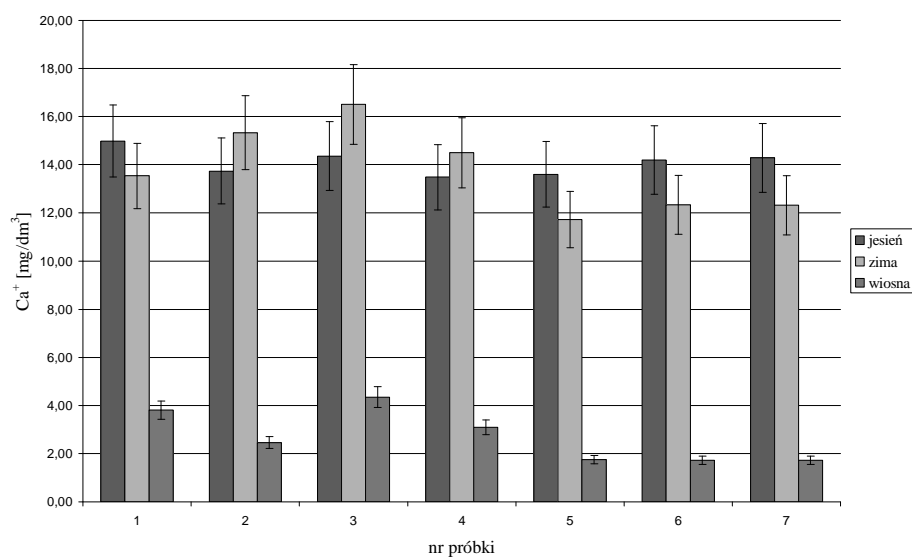
Rys. 13. Zmiany stężenia jonu potasowego w próbkach wód pitnych z terenu miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

Fig. 13. Changes in the concentration of potassium ion in drinking water samples from the town of Malbork (depending on the season)



Rys. 14. Zmiany stężenia jonu magnezowego w próbkach wód pitnych z terenu miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

Fig. 14. Changes in the concentration of magnesium ion in drinking water samples from the town of Malbork (depending on the season)



Rys. 15. Zmiany stężenia jonu wapniowego w próbkach wód pitnych z terenu miasta Malborka (z uwzględnieniem pór roku)

Fig. 15. Changes in the concentration of calcium ion in drinking water samples from the town of Malbork (depending on the season)

Tabela 6

Wyniki i ich omówienie

Table 6

Results and discussion

Parametr	Omówienie wyników	Numer rysunku
Jony fluorkowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>obecność jonów fluorkowych stwierdzono we wszystkich analizowanych próbkach;</li> <li>we wszystkich badanych próbkach wartość stężeń przekroczyła wartość <math>1,6 \text{ mg/dm}^3</math> - przekraczając wartość dopuszczalną <math>1,5 \text{ mg/dm}^3</math>;</li> <li>widać wyraźny spadek stężenia jonów w sezonie zimowym w przypadku punktów pomiarowych 1-5;</li> <li>porównanie danych dotyczących wyników otrzymanych przez PWiK Malbork wskazuje, że nie różnią się one statystycznie istotnie na poziomie prawdopodobieństwa 95%;</li> <li>oznaczony poziom stężeń utrzymywał się na podobnym poziomie w okresie 2004-2009.</li> </ul>	3-6
pH	<ul style="list-style-type: none"> <li>wszystkie badane próbki miały odczyn powyżej 7,5;</li> <li>wszystkie badane próbki spełniają wymagania dotyczące pH stawiane wodzie pitnej - zakres <math>6,5 \div 9,5</math>;</li> <li>uzyskane wartości są nieznacznie mniejsze w porze zimowej dla wszystkich punktów pomiarowych.</li> </ul>	8
Konduktywność	<ul style="list-style-type: none"> <li>wszystkie próbki spełniają wymagania dotyczące wartości konduktywności dla wody pitnej - do <math>2,5 \text{ mS/cm}</math>;</li> <li>uzyskane wartości nie zmieniają się znacząco w zależności od pory roku.</li> </ul>	9
Jony chlorkowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>obecność jonów chlorkowych stwierdzono we wszystkich analizowanych próbkach;</li> <li>wszystkie badane próbki spełniają wymagania dotyczące jonów chlorkowych stawiane wodzie pitnej - <math>250 \text{ mg/dm}^3</math>;</li> <li>widać wyraźny spadek stężenia jonów w sezonie zimowym w przypadku punktów pomiarowych 1-4.</li> </ul>	10
Jony azotanowe(III)	<ul style="list-style-type: none"> <li>obecność jonów azotanowych(III) stwierdzono w 6 z analizowanych próbek;</li> <li>wszystkie analizowane próbki spełniają wymagania dotyczące jonów azotanowych(III) stawiane wodzie pitnej - <math>0,5 \text{ mg/dm}^3</math>;</li> <li>obecności jonów azotanowych(III) nie stwierdzono w żadnej z analizowanych próbek;</li> </ul>	-
Jony azotanowe(V)	<ul style="list-style-type: none"> <li>wszystkie analizowane próbki spełniają wymagania dotyczące jonów azotanowych(V) stawiane wodzie pitnej - <math>50 \text{ mg/dm}^3</math>.</li> </ul>	-
Jony siarczanowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>obecność jonów siarczanowych stwierdzono w 25 analizowanych próbek;</li> <li>we wszystkich analizowanych próbkach stężenie jonów nie przekroczyło wartości <math>0,65 \text{ mg/dm}^3</math>;</li> <li>wszystkie analizowane próbki spełniają wymagania dotyczące jonów siarczanowych stawiane wodzie pitnej - <math>250 \text{ mg/dm}^3</math>.</li> </ul>	11

Jony sodowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>obecność jonów sodowych stwierdzono we wszystkich analizowanych próbkach;</li> <li>stężenia jonów sodowych we wszystkich próbkach wody przekracza wartość 280 mg/dm<sup>3</sup>;</li> <li>wszystkie badane próbki nie spełniają wymagań dotyczących jonów sodowych stawianych wodzie pitnej - 200 mg/dm<sup>3</sup>;</li> <li>widać wyraźny wzrost stężenia jonów w sezonie wiosennym w przypadku wszystkich punktów pomiarowych.</li> </ul>	12
Jony amonowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>obecności jonów amonowych nie stwierdzono w żadnej z analizowanych próbek;</li> <li>wszystkie analizowane próbki spełniają wymagania dotyczące jonów amonowych stawiane wodzie pitnej - 0,5 mg/dm<sup>3</sup>.</li> </ul>	-
Jony potasowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>obecności jonów potasowych stwierdzono we wszystkich z analizowanych próbkach;</li> <li>widać wyraźny wzrost stężenia jonów potasowych w sezonie wiosennym w przypadku wszystkich punktów pomiarowych.</li> </ul>	13
Jony magnezowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>obecności jonów magnezowych stwierdzono we wszystkich z analizowanych próbkach;</li> <li>wszystkie badane próbki spełniają wymagania dotyczące jonów magnezowych stawiane wodzie pitnej - 125 mg/dm<sup>3</sup>;</li> <li>widać wyraźny spadek stężenia jonów w sezonie wiosennym w przypadku wszystkich punktów pomiarowych.</li> </ul>	14
Jony wapniowe	<ul style="list-style-type: none"> <li>badaniu poddano 42 próbki wody pitnej;</li> <li>obecności jonów wapniowych stwierdzono we wszystkich z analizowanych próbkach;</li> <li>widać bardzo wyraźne zmniejszenie stężenia jonów w sezonie wiosennym w przypadku wszystkich punktów pomiarowych.</li> </ul>	15

## Wnioski

W ramach przyjętego programu badawczego poddano analizie 42 próbki wody pitnej z terenu miasta Malborka na zawartość wybranych jonów, wartości pH i konduktywności. Wykonano łącznie 168 analiz. Otrzymane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji (PWiK) Malbork (z okresu 10.08-03.09) oraz z danymi z lat 2004-2008.

Głównym odstępstwem od normy jakości badanej wody jest ponadnormatywne stężenie jonów fluorkowych. Niezadawalający stan jakościowy wód podziemnych na terenie powiatu malborskiego częściowo wynika z uwarunkowań naturalnych i stanowi ich trwałą cechę. W związku z tym woda dla zaopatrzenia ludności wymaga stałego i skutecznego uzdatniania. Wiąże się to z koniecznością modernizacji Centralnego Wodociągu Żuławskiego. Dodatkowo zły stan wody z wielu lokalnych ujęć wskazuje na konieczność ich modernizacji lub podłączenia wodociągów lokalnych do wodociągu centralnego, bowiem w dużym zakładzie uzdatniania wody łatwiej jest uzyskać odpowiednie dla niej parametry.

Dodatковым źródłem zanieczyszczenia wód podziemnych jest również ich kontakt z zanieczyszczonymi wodami powierzchniowymi. Do przenikania zanieczyszczeń



z powierzchni terenu dochodzi w wyniku działalności rolniczej, „dzikich” lub niedostatecznie zabezpieczonych składowisk i wylewisk odpadów, z nieodpowiednio składowanych nawozów, środków ochrony roślin i innych substancji chemicznych, z nieuszczelnionych zbiorników sanitarnych (szamb), spływów zanieczyszczonych wód z terenów komunikacyjnych i magazynowych. Przyczyną groźnego zanieczyszczenia wód podziemnych mogą być również katastrofy naturalne lub sztuczne: zalanie przez wody powodziowe terenów oczyszczalni ścieków, awarie komunikacyjne pojazdów przewożących substancje szkodliwe, awarie w zakładach przemysłowych i stacjach paliw.

Dla ochrony i poprawy stanu wód podziemnych konieczne jest:

- realizowanie programu związanego z ochroną wód powierzchniowych, w tym zwłaszcza programu skanalizowania powiatu, oczyszczania ścieków kanalizacji opadowej i zmniejszania zanieczyszczeń powierzchniowych;
- rygorystyczne przestrzeganie ograniczeń zagospodarowania i użytkowania terenu w strefie ochrony pośredniej ujęcia wody;
- właściwa polityka lokalizacyjna terenów i obiektów przemysłowych i magazynowych (m.in. poza zasięgiem zagrożenia powodziowego);
- likwidacja dzikich wysypisk i wylewisk, kontrola funkcjonowania składowisk odpadów;
- kontrola funkcjonowania składowisk i magazynów substancji chemicznych.

## Literatura

- [1] Macioszczyk A i Dobrzyński D.: Hydrogeochemia. WN PWN, Warszawa 2002.
- [2] Nowak W. i Wrobel S.: *Effect of fluorine compounds emitted by processing phosphorite industrial works on fluorine content in vegetables*. Chem. Inż. Ekol., 2002, **9**, 1267-1274.
- [3] Kozerski B., Macioszczyk A., Pazdro Z. i Sadurski A.: *Fluor w wodach podziemnych regionu gdańskiego*. Ann. Soc. Geol. Pol., **57**, 349-374.
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze (DzU Nr 35, poz. 205).
- [5] Dąbrowska E., Balunowska M. i Letko R.: *Zagrożenia wynikające z nadmiernej podaży fluoru*. Nowa Stomatol., 2001, **4**, 22-27.
- [6] Krystek J., Olczak-Kobza M. i Turek A.: *Determination of fluoride in toothpastes*. Chem. Inż. Ekol., 1997, **4**, 377-382.
- [7] Machoy Z. i Machoy-Mokrzyńska A.: *Aktualne kierunki badań nad fluorem*. Ann. Acad. Med. Stetin., 2006, **52**, 73-77.
- [8] Machoy-Mokrzyńska A.: *Fluor czynnikiem przedwczesnego starzenia*. Ann. Acad. Med. Stetin., 2004, **50**, 9-13.
- [9] Boguszewska-Gutenbaum H., Turska-Szybka A. i Remiszewski A.: *Fluoroza zębów - opis przypadku*. Now. Stomatol. 2006, **2**, 68-72.
- [10] Polkowska Ż.: *Badania poziomu zawartości wybranych składników wody wodociągowej na terenie dużej aglomeracji miejskiej (Gdańsk)*. Chem. Inż. Ekol., 2003, **10**, 335-350.
- [11] Byczkowski A.: Hydrologia. Wyd. SGGW, Warszawa 1996.
- [12] [www.malbork.pl/pliki/program\\_ochrony\\_srodowiska.doc](http://www.malbork.pl/pliki/program_ochrony_srodowiska.doc)
- [13] Fawell J., Bailey K., Chilton J., Dahi E., Fewtrell L. i Magara Y.: Fluoride in Drinking Water. IWA, London 2006.



## DETERMINATION OF FLUORIDE IONS IN DRINKING WATER SAMPLES COLLECTED FROM THE AREA OF THE TOWN OF MALBORK

Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology

**Abstract:** The analysis of drinking water samples collected from the area of town of Malbork was presented in this research study. The water samples were collected six times at one month intervals from October 2008 to March 2009 at seven sampling sites located in the main districts of town of Malbork. The parameters such as: the content of cations:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ; the content of anions:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ ; conductivity and pH were determined in the collected samples. The obtained results allowed to analyse the drinking water samples qualitatively and quantitatively. In all investigated samples, the concentration of fluoride ions was higher than the permissible limit, what is observed for years. The significant relationship between the concentration of selected ions and the season of the year was also noticed.

**Keywords:** drinking water, Malbork, fluoride ions