

Stanisław Gumuła, Krzysztof Pytel

Ocena wybranych własności fizykochemicznych wód na przykładzie wyników pomiarów z ZUW i stacji SANEPID

Katastrofalny stan czystości cieków wodnych w Polsce w dwudziestym wieku stał się konsekwencją szeregu działań podjętych w polityce środowiskowej w latach powojennych. Lata gwałtownego rozwoju miast i przemysłu niosły z sobą krańcowe pogorszenie jakości wód. Do lat siedemdziesiątych XX wieku blisko 60% wód prowadzonych przez rzeki to były wody pozaklasowe i wody III klasy czystości, w latach dziewięćdziesiątych stanowiły one blisko 80% wszystkich wód. Systematyczne, chociaż łagodne zmniejszenie procentowe ilości wód klasy III oraz pozaklasowych prowadzonych przez rzeki polskie obserwujemy dopiero w ostatnim dziesięcioleciu XX wieku. Obserwujemy zwiększenie zasięgu wód klasy I oraz redukcję odcinków rzek nadmiernie zanieczyszczonych. W niewielkim stopniu, chociaż zauważalnie zwiększyła się długość rzek z wodami I klasy czystości kosztem rzek z wodami o niższych klasach czystości. Postęp stał się możliwy na skutek prowadzonej z uporem polityki w zakresie gospodarki wodnej, w której z założenia zredukowano objętość nieoczyszczonych ścieków komunalno-bytowo-przemysłowych usuwanych do wód. Na obszarze Małopolski, według normy uwzględniającej pięć klas czystości, do końca 2004 roku nie stwierdzono wód bardzo dobrej jakości (klasa I) ani dobrej jakości (klasa II), wody zadowalającej jakości (klasa III) to 13%, wody niezadowalającej jakości (klasa IV) wystąpiły w ponad 26%, natomiast wody złej jakości (klasa V) stwierdzono w przypadku blisko 61% długości rzek [2].

Właściwości fizyczne i skład chemiczny wody [1][2][3][4][5][6][7]

Obieg wody w przyrodzie oraz jej właściwość czyniąca z niej doskonały rozpuszczalnik przyczynia się do uznania wody za wyjątkowy związek chemiczny, nie-

spotykany w środowisku naturalnym jako czysty chemicznie związek tlenu i wodoru. Magazyny wody zlokalizowane w rzekach, jeziorach, morzach i oceanach akumulują większość substancji, które naturalnie występują w skorupie ziemskiej oraz gromadzą substancje wytwarzane przez człowieka, niejednokrotnie wyjątkowo niebezpieczne. Zarówno zakres procentowej zawartości, jak i rodzaj pierwiastków spotykanych w wodach jest bardzo szeroki i uzależniony od częstości występowania związku chemicznego, jego rozpuszczalności oraz zachodzących heterogenicznych procesów fizyczno-chemicznych. Woda spotykana w środowisku naturalnym cechuje się dużą niejednorodnością, jednocześnie jej parametry chemiczne, fizyczne i biologiczne są uzależnione od szeregu bodźców środowiskowych, którymi mogą być zarówno struktura geologiczna obszaru, jak i czynnik ludzki.

Wskaźniki fizyczne jakości wody

Woda spotykana w przyrodzie cechuje się wskaźnikami fizycznymi, z których ważniejsze to temperatura, gęstość, pojemność cieplna, lepkość, barwa, mętność i przezroczystość, unosiny i zawiesiny, przewodność elektryczna oraz cechy organoleptyczne, takie jak smak i zapach. Z zaprezentowanych czynników przeanalizowano wpływ barwy wody oraz mętności i przezroczystości.

Różnorodna barwa wody spowodowana jest obecnością w wodzie substancji humusowych, planktonem, roślinnością, jonami, czy często ściekami. Barwa wody może być barwą rzeczywistą bądź pozorną. Z barwą rzeczywistą stykamy się po usunięciu z wody mętności. Barwa pozorna jest konsekwencją występowania w wodzie niewielkich cząstek zawieszonych w wodzie razem z substancjami rozpuszczonymi. Barwę pozorną można oznaczyć bez sączenia lub odwirowania wody. Wody naturalne o zabarwieniu zielonkawożółtym mają zazwyczaj barwę z zakresu 5–25 [mgPt/dm³]. Podczas gdy wody z terenów leśnych charakteryzują się zabarwieniem od koloru żółtego do ciemnobrązowego, to wody zawierające sole żelaza odznaczają się zabarwieniem zielonkawoniebieskim. Wody zawierające siarkowodór cechują się zabarwieniem seledynowym, natomiast wszelakie zanieczyszczenia przemysłowe objawiają się różnorodnym zabarwieniem, przy czym zazwyczaj natężenie zabarwienia ilustruje stopień zanieczyszczenia wody.

Mętność i przezroczystość wody są cechami optycznymi wody. Ich występowanie spowodowane jest zawartością i charakterem pływających lub zawieszonych w wodzie substancji. Mętność wywołują substancje będące drobnymi zawiesinami powodującymi rozproszenie światła lub absorbowanie części widma promieniowania widzialnego. Cząstkami pochodzenia nieorganicznego lub organicznego mogą być elementy skał i gleb, glina, iły, związki żelaza, manganu, glinu, mogą nimi być również substancje organiczne, mikroorganizmy czy plankton. Przezroczystość jest przeciwstawnością mętności. Określenie przezroczystości informuje o stopniu zanieczyszczenia wody i jest konieczne przy ocenie wody do celów socjalnych i przemysłowych. Mętność wody wpływa przede wszystkim na jej wygląd i smak. Woda do celów socjalno-bytowych powinna być klarowna.

Chemiczne wskaźniki jakości wody

Skład chemiczny wody określa jej chemiczne własności, które odgrywają dominującą rolę przy ocenie przydatności wody do potrzeb komunalno-przemysłowych. Na skład chemiczny wody wpływa: stężenie substancji rozpuszczonych, zasadowość i kwasowość, ilości gazów rozpuszczonych, substancje rozpuszczone w postaci jonowej, twardość ogólna, rozpuszczone związki organiczne. Z zaprezentowanych czynników zostanie przeanalizowany wpływ odczynu wody.

Ważnym wskaźnikiem wynikającym ze składu chemicznego wody, decydującym o możliwości wykorzystania wody jest jej odczyn, określany ilościowo stężeniem jonów wodorowych. Naturalny odczyn wód powierzchniowych powinien mieścić się w zakresie 6,5–8,5 [pH], czyli spełniać wymogi wody pitnej. Wody o małych wartościach pH powodują korozję, wody zaś o dużym pH wykazują skłonność do pienienia się. Odczyn odgrywa niebagatelną rolę w procesach technicznych oraz w przebiegu procesów biochemicznych w przyrodzie. Wpływa również na organizm człowieka. Przyczynami zmiany odczynu wody mogą być „kwaśne deszcze” czy wpływające kwaśne ścieki. Powodem zakwaszenia wód powierzchniowych mogą być wody podziemne. Nadmierne zakwaszenie wód sprzyja wmywaniu metali ciężkich z osadów dennych. Wysokie wartości odczynu mogą być skutkiem odprowadzania ścieków alkalicznych. Powodem częstych wahań pH, nawet w ciągu doby, jest eutrofizacja zbiorników intensyfikująca proces fotosyntezy. Rodzaj podłoża wpływa na odczyn wody, która złobiąc koryto w podłożu kwarcowym przyjmuje odczyn kwaśny, osiągając blisko 5 [pH]. Woda przepływając przez podłoże wapienne przyjmuje odczyn zasadowy w granicach 8 [pH]. Odczyn wody jest istotnym parametrem jej składu chemicznego.

Analiza fizykochemicznych wskaźników jakości wody

Obecność niektórych pierwiastków i związków chemicznych w wodzie może świadczyć o jej zanieczyszczeniu. Określenie pełnego składu wody jest niejednokrotnie bezcelowe, a ocena jakości wody może być dokonana w sposób skrócony, poprzez oznaczenie tylko tych cech wody, które pełnią rolę wskaźników opisujących jej właściwości.

Metoda i cel analizy [4]

Jako wskaźniki jakości wód można przyjąć wskaźniki fizykochemiczne, wskaźniki bakteriologiczne czy biologiczne. Przeprowadzono analizę wyników pomiarów wybranych fizykochemicznych parametrów wody pobranej bezpośrednio z rzeki oraz

uzyskanych w zakładzie uzdatniania wody. Wybrane właściwości badano używając następujących metod:

- barwa – metoda porównawcza dwuchromianowo-kobaltowa,
- mętność – metoda wizualna,
- odczyn pH – metoda elektrometryczna.

Celem analizy jest określenie przydatności, celowości oraz zasadności stosowania danych metod uzdatniania wody poprzez porównanie wody czerpanej (Sanepid) z wodą uzdatnioną – (ZUW). Dodatkowym celem jest określenie w badanych wodach ewentualnego przekroczenia obowiązujących norm oraz oszacowanie wartości zmian wartości średnich miesięcznych wybranych wskaźników fizykochemicznych wody bezpośrednio pobranej z rzeki i wody uzdatnionej. Celem opracowania jest również wykazanie zmian przebiegu wartości wybranych wskaźników fizykochemicznych w skali sześcioletniego okresu analizy.

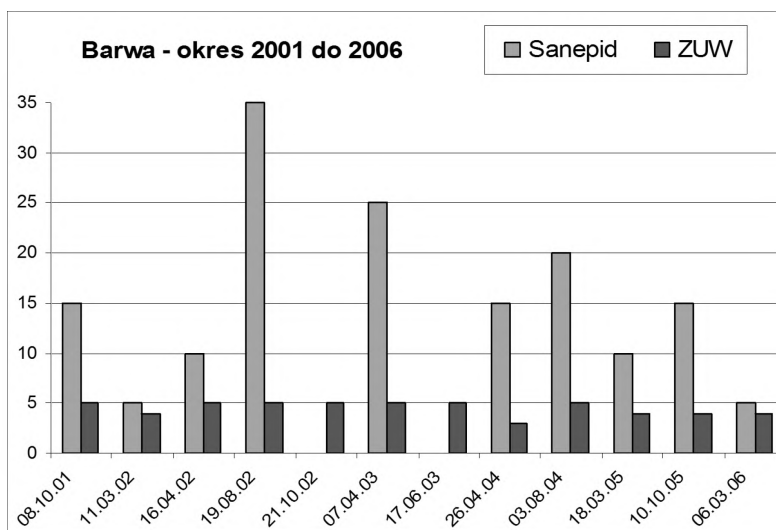
Jednym z ważniejszych elementów związanych z badaniem wody jest właściwe pobieranie próbek do analizy, odzwierciedlające rzeczywisty stan i warunki panujące w miejscu jej pobrania. Próbkę pobrano w sposób zmniejszający do minimum zmiany w ich składzie. Do pobrania próbek wody używano butelek szklanych lub z tworzywa sztucznego, ze szkła nieprzezroczystego, naczynie nie zanieczyszczało ani nie zmieniało składu próbki, substancja oznaczana nie reagowała z materiałem naczynia. Oznaczanie wykonano w dniu pobrania próbek.

Określenie zmian wartości barwy dla okresu od roku 2001 do roku 2006

Przebieg wykresu obrazuje, że w Zakładzie Uzdatniania Wody następuje uzdatnienie wody tak, aby jej barwa miała wartość równą lub poniżej 5. Obliczono wartość średnią i odchylenie standardowe dla otrzymanych wyników. Wartość średniej arytmetycznej wyników otrzymanych dla barwy w okresie 2001–2006 wynosi:

$$\bar{x}_{Sanepid} = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^n x_i = 7,66$$

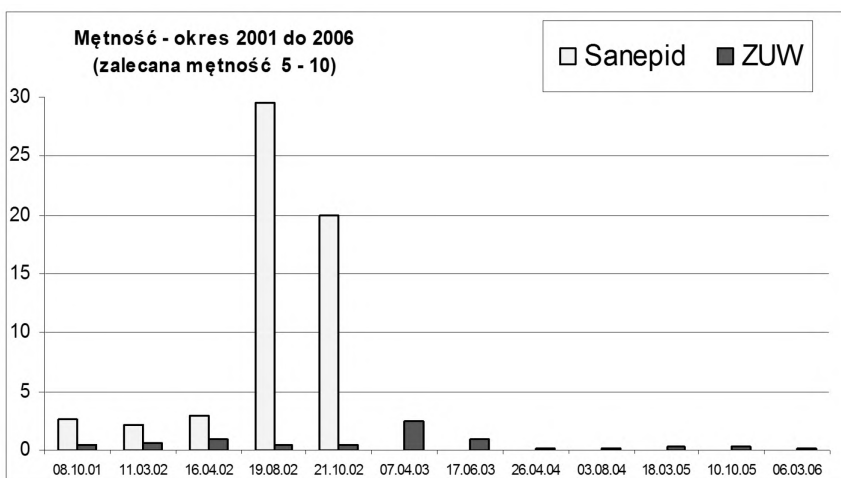
$$\bar{x}_{ZUW} = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^n x_i = 7,54$$



Rys. 1. Zmiana zabarwienia w okresie od roku 2001 do roku 2006 dla Sanepidu i ZUW

Określenie zmian wartości mętności dla okresu od roku 2001 do roku 2006

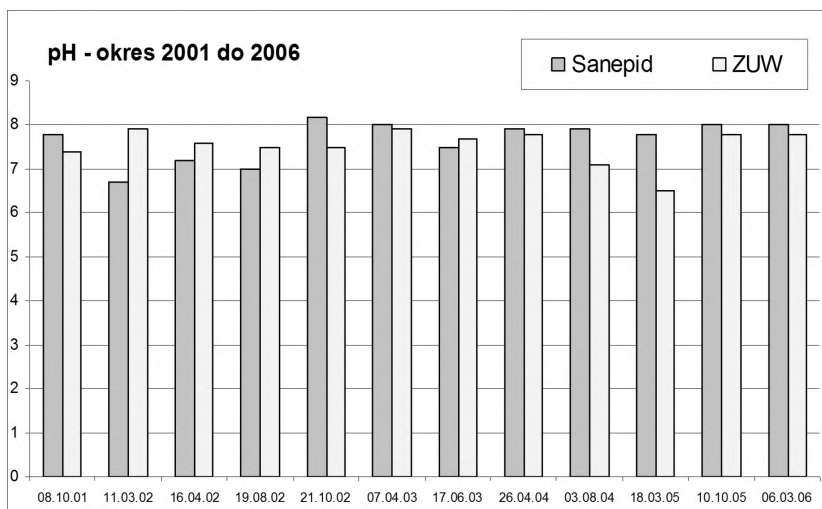
W ZUW następuje eliminacja mętności wody. Według obowiązującej normy zalecana mętność powinna mieścić się w granicach od 5 do 10. Patrząc na wyniki ponad 2-krotnie została przekroczona norma dla wody nieuzdatnionej. Wartość mętności wody uzdatnionej dla całego okresu analizy wynosiła poniżej 5, a przez większość analizowanego okresu wynosiła poniżej 1.



Rys. 2. Zmiana mętności w okresie od roku 2001 do roku 2006 dla Sanepidu i ZUW

Określenie zmian wartości odczynu wody dla okresu od roku 2001 do roku 2006

Przeprowadzona analiza graficzna wyników pH otrzymanych dla Sanepidu i ZUW wskazuje, że wartości tego wskaźnika wahają się od 6,5 do 8,17. Najniższą wartość zanotowano w ZUW, a najwyższą w Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej.



Rys. 3. Zmiana pH w okresie od roku 2001 do roku 2006 dla Sanepidu i ZUW

Przebieg wykresu wskazuje, że wartość odczynu wody nie ulega dużym zmianom. Obliczono wartość średnią i odchylenie standardowe dla otrzymanych wyników. Wartość średniej arytmetycznej wartości pH dla okresu 2001–2006 wynosi:

$$\bar{x}_{Sanepid} = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^n x_i = 7,66$$

$$\bar{x}_{ZUW} = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^n x_i = 7,54$$

Wartość odchylenia standardowego i odchylenia standardowego od średniej dla otrzymanych wyników obliczono poniżej zarówno dla Sanepidu, jak i ZUW:

$$s_{Sanepid} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} (x_i - 7,66)^2}{12 - 1}} = 0,4627$$

$$s_{ZUW} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} (x_i - 7,54)^2}{12 - 1}} = 0,4033$$

$$s_{x_{Sanepid}} = \frac{s_{Sanepid}}{\sqrt{12}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} (x_i - 7,66)^2}{12(12 - 1)}} = 0,1336$$

$$s_{x_{ZUW}} = \frac{s_{ZUW}}{\sqrt{12}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{12} (x_i - 7,54)^2}{12(12 - 1)}} = 0,1164$$

Niepewność pomiarowa pojedynczego pomiaru dla Sanepidu wynosi zatem 0,46, a niepewność średniej arytmetycznej wynosi 0,13. Natomiast dla ZUW 0,40 i 0,12. Ostatecznie można zapisać:

$$\bar{x}_{Sanepid} = (7,66 \pm 0,13) \quad \bar{x}_{ZUW} = (7,54 \pm 0,12)$$

Wyniki pomiarów wody uzdatnionej uzyskane w ZUW i SANEPID dla wybranych dni w latach 2001-2006

Porównano wyniki wybranych wskaźników fizykochemicznych analizowanych dla okresu 2001–2006. Po analizie wartości średnich okazało się, że otrzymane wyniki w małym stopniu odbiegają od otrzymanych dla tych rezultatów wartości średnich. Prawie wszystkie otrzymane wyniki dla analizowanych dwóch jednostek badawczych wskazały pewną zależność pokazującą, że zazwyczaj wartości średnich są niższe dla ZUW w porównaniu do Sanepidu.

Data	ZUW			SANEPID		
	mętność	barwa	pH	mętność	barwa	pH
08.10.01	0,4	5	7,8	2,7	15	7,8
11.03.02	0,6	4	6,7	2,2	5	6,7
16.04.02	1	5	7,2	2,9	10	7,2
19.08.02	0,5	5	7	29,5	35	7
21.10.02	0,4	5	8,17	20	brak	8,17
07.04.03	2,5	5	8	brak	25	8
17.06.03	1	5	7,5	brak	brak	7,5
26.04.04	0,2	3	7,9	brak	15	7,9
03.08.04	0,2	5	7,9	brak	20	7,9
18.03.05	0,27	4	7,8	brak	10	7,8
10.10.05	0,3	4	8	brak	15	8
06.03.06	0,2	4	8	brak	5	8

Tabela 1. Wyniki pomiarów wody uzdatnionej uzyskane w ZUW i SANEPID

Dla pojawiających się incydentalnie odstępstw obliczono odchylenia standardowe od ich średnich wartości dla badanego okresu. Na podstawie uzyskanych wyników pH stwierdzono, że średnie wartości tego wskaźnika nie są bardzo zróżnicowane i odpowiadają wymaganiom stawianym wodzie do picia, której pH powinno wynosić od 6,5 do 8,5. Odczyn wody jest istotnym wskaźnikiem składu chemicznego wody i ma duże znaczenie techniczne w procesach uzdatniania wody, gdyż najwyższy stopień obniżenia barwy podczas koagulacji uzyskuje się przy pH wynoszącym około 6, a najlepsze efekty usuwania żelaza osiąga się przy pH 6,8–7,2. Ma on również zna-

czenie przy kontroli korozyjności wody w wodociągach, a przede wszystkim wpływa na organizm człowieka (pH krwi wynosi 7,2) i przebieg procesów biochemicznych w przyrodzie. Porównując barwę wody przed uzdatnieniem i po nim stwierdzono ponadtrzykrotne obniżenie średniej wartości tego wskaźnika po uzdatnieniu (Sanepid – 15,5; ZUW – 4,5), co jest wartością o wiele niższą od obowiązującej normy wynoszącej 15. Podobnie kształtują się wyniki mętności wody, której średnie wartości po uzdatnieniu nie przekraczają 0,63 NTU przy normie wynoszącej 1 NTU. Woda do picia powinna być klarowna, a przekroczenia tych wskaźników powodują, że woda wygląda na brudną i nieapetyczną.

Podsumowanie

Woda do picia i do celów gospodarczych nie może zawierać substancji szkodliwych dla zdrowia, powinna być klarowna, bezbarwna, bez zapachu i mieć przyjemny, orzeźwiający smak. W wyniku zastosowanych technologii uzdatnienia wody w ZUW osiągnięto dużo niższe niż dopuszczają normy wartości mętności oraz barwy. Można z tego wyciągnąć wniosek, że stosując oczyszczanie wody za pomocą wybranych metod, skutecznie są usuwane z wody cząstki decydujące o mętności wody lub intensywności jej barwy. Uzyskane w zakładzie uzdatniania wody wyniki jednoznacznie wskazują, że stosowane metody oczyszczania wody są skuteczne i usuwają niepożądany nadmiar zanieczyszczeń fizykochemicznych. Po przeprowadzeniu analizy rezultatów stosowanych metod uzdatniania wody można wnioskować, że technologia uzdatniania wody jest odpowiednio dobrana do występujących okresowo przekroczeń norm wód rzecznych.

Bibliografia

- [1] Chełmicki W., *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2002
- [2] Chełmicki W., *Degradacja i ochrona wód*, Pracownia Wydawnicza IG UJ, Kraków 1997
- [3] Dojlido J., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995
- [4] Hermanowicz W. i inni, *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999
- [5] Kowal A., *Odnowa wody*, Oficyna Wydawnicza PW, Wrocław 1996
- [6] Kowal A., Świdarska-Bróź M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo PWN, Warszawa-Wrocław 2000
- [7] Stańczykowska A., *Ekologia naszych wód*, Wydawnictwo Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997

Valuation of chosen physical and chemical parameters of water on the basis of measurement results collected from ZUW (Water Treatment Station) and the SANEPID (Sanitary-Epidemiological Station)

Abstract

The chosen parameters of water that determine its usefulness for drinking and economic purposes are presented in this article. The chosen examples of water usefulness take into account the following parameters: colour of water, clarity, and reaction of water. The chosen parameters are characteristic for estimating the physical and chemical properties of water. The samples were collected from the main stream of water at the depth up to 50cm below the water surface or below the glacial surface. The comparative analysis of measurement results was conducted for 6 subsequent years of research.

Key words: ecology, conservation of environment.