

Maria WONS

Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Tczewie
ul. Obrońców Westerplatte 10, 83-110 Tczew
e-mail: psse_woda_tczew@op.pl

ECOLOGICAL ASPECTS IN GROUND WATERS MEANT FOR CONSUMPTION FROM TCZEW AREA

Summary

Results of ground waters analysis, which as one of the most precious abiotic elements of the environment are under special protection, were presented in the work. Long-term research results included 2 water intakes "Park" and "Mottawa" in Tczew (northern Poland) consisting of 19 operational openings taking water from three water-bearing layers: Cretaceous (4), Tertiary (10) and 5 Tertiary-Cretaceous. Low content of NO_2^- (from $0,000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NO}_2^-$ to $0,043 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NO}_2^-$) and NO_3^- (from $0,09 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NO}_3^-$ to $0,26 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NO}_3^-$) was found, placing lower than the NDS obligatory standards. Ammonia content (NH_4^+) turned out differently. Its content in raw water in general depiction of every water intake was characterized by overrunning the NDS standards. Fluorides in waters are a separate problem, the concentration of which was between $0,28$ to $2,80 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{F}$ at the highest concentration allowable (NDS) equaling $1,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{F}$. It was proved that 38% of samples overrun the quality standards. It was noted that the highest fluorides' concentration level was present in waters taken from water-bearing Cretaceous levels down to 150 m. Mixing the waters coming from different water-bearing layers turned out to be a sufficient procedure for getting good quality water with optimum fluorides' concentration.

ASPEKTY EKOLOGICZNE W WODACH PODZIEMNYCH PRZEZNACZONYCH DO SPOŻYCIA Z OBSZARU TCZEWA

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki analiz wód podziemnych, które jako jeden z najcenniejszych abiotycznych elementów środowiska podlegają szczególnej ochronie. Wieloletnie wyniki badań, obejmowały dwa ujęcia wody „Park” i „Mottawa” w Tczewie (północna Polska), na które składało się 19 otworów eksploatacyjnych ujmujących wody z trzech warstw wodonośnych: kredy (4), trzeciorzędu (10) i 5 trzeciorzędowo-czwartorzędowe. Stwierdzono, niskie zawartości NO_2^- (od $0,000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NO}_2^-$ do $0,043 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NO}_2^-$) i NO_3^- (od $0,09 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NO}_3^-$ do $0,26 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NO}_3^-$), które były poniżej obowiązujących norm NDS. Nieco inaczej kształtowały się zawartości amoniaku (NH_4^+), którego zawartość w wodach surowych w ujęciu całościowym każdego ujęcia charakteryzowała się przekroczeniem normy NDS. Oddzielnym problemem są fluorki w wodach, których stężenia mieściły się w granicach od $0,28$ do $2,80 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{F}$ przy najwyższym dopuszczalnym stężeniu (NDS) równym $1,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3} \text{F}$. Wykazano, że 38% próbek przekraczało normę jakości. Stwierdzono, że najwyższe stężenia fluorków miały miejsce w wodach pobieranych z poziomów wodonośnych kredy do głębokości 150 m. Mieszanie wód pochodzących z różnych warstw wodonośnych okazało się wystarczającym zabiegiem dla uzyskania wody dobrej jakości o optymalnym stężeniu fluorków.

1. Wstęp

Woda jako źródło życia włączona została do definicji żywności i musi odpowiadać wymaganiom sanitarnym określonym w rozporządzeniu [1].

Wody podziemne, jako jeden z elementów środowiska podlegają szczególnej ochronie. Są one ważnym źródłem wody pitnej, będąc w dużym stopniu narażone na różnego rodzaju zanieczyszczenia. Jako źródło wody do spożycia podlegają one stałemu monitorowaniu w celu wykrycia ewentualnego zagrożenia dotyczącego ich jakości, zarówno cechami hydrogeologicznymi, jak i o charakterze antropogenicznym.

Do największych potencjalnych źródeł zanieczyszczających wody można zaliczyć ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe, odpady komunalne i przemysłowe oraz obszarowe zanieczyszczenia pochodzące z rolnictwa. Szczególnie niebezpieczne są zanieczyszczenia organiczne, które mogą podlegać rozkładowi przez wiele lat, wchodząc często w ciąg łańcucha pokarmowego. Skutkiem tego może być występowanie poważnych zagrożeń zdrowotnych.

Wody podziemne są często zanieczyszczone azotanami (III), azotanami (V) i amoniakiem oraz fluorkami.

Azotany (V) to forma azotu o najwyższym stopniu utlenienia powstająca w procesie nitrifikacji azotu amonowego. Azotany stanowią od dawna problem zdrowotny dla człowieka i niektórych zwierząt, co ma ścisły związek z możliwością bakteryjnej ich redukcji do azotanów (III). Dlatego tak ważne jest ograniczanie ich zawartości w wodach podziemnych, które w Polsce w około 64% są źródłem zaopatrzenia ludności [2]. Ze względu na dużą ruchliwość azotany (V) mogą stosunkowo łatwo migrować do wód podziemnych, szczególnie w glebach lekkich. Zjawisko to staje się szczególnie niebezpieczne, kiedy pod glebami występują warstwy wodonośne, głównie płytkich wód czwartorzędowych [3, 4]. Zawartości form azotu w wodach wykorzystuje się często do oceny ich zanieczyszczenia. Jeżeli w wodach występują tylko azotany (V), świadczy to może o ich pochodzeniu z minionych lat. Mając na uwadze toksyczne właściwości azotanów (V) w wielu krajach świata z inicjatywy WHO opracowano dopuszczalne limity

zawartości azotanów (V) w wodach do spożycia, wynoszące $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [1].

Azotany (III) w wodach są różnego pochodzenia, w tym organicznego i nieorganicznego [5, 6]. Najczęściej powstają one wskutek utlenienia amoniaku lub redukcji azotanów (V). Coraz częściej zwraca się również uwagę na glebę, jako źródło tej formy azotu. Wprawdzie są one stosunkowo nietrwałe w wodach, ale ze względu na ich niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka nie powinny w nich występować.

Azotany (III), pochodzą z różnych źródeł (żywność, woda), ale kumulując się w organizmie, stanowią realne zagrożenia dla zdrowia. Mogą one powodować methemoglobinemię, awitaminozę i anemię. Ponadto wykazują one właściwości mutagenne, teratogenność i rakotwórcze oraz odpowiadają za powstawanie raka żołądka i jelit u osób dorosłych [7]. Z tego względu norma prawna regulująca poziom azotanów (III) w wodach do spożycia, wyznacza ich poziom do $0,50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [1].

Amoniak w wodach podziemnych pochodzi głównie z redukcji azotanów (V) i azotanów (III) w obecności siarkowodoru lub innych związków redukujących. Poza tym duża zawartość amoniaku w tych wodach wskazywać może na zwiększone ilości żelaza lub związków próchnicznych. Z punktu widzenia sanitarnego istotne znaczenie ma nie tylko zawartość amoniaku w wodzie, ale i jego pochodzenie. Często obecność amoniaku jest wywołana rozkładem odpadów zwierzęcych, co stwarza poważne zagrożenie, szczególnie w przypadku użytkowania wód do celów konsumpcyjnych. Z kolei pochodzenie nieorganiczne amoniaku w wodzie nie stanowi na ogół bezpośredniego znaczenia zdrowotnego gdyż efekty toksyczne jego działania obserwuje się dopiero przy spożyciu przekraczającym 200 mg/kg masy ciała. Jednakże amoniak może zmniejszać skuteczność dezynfekcji wody, przyczynić się do powstawania azotynów w sieci wodociągowej, powodować nieskuteczne usuwanie manganu, a także wywołać zmiany smaku i zapachu wody [7]. Niemniej od roku 2007 dopuszczalna wartość jonu amonowego w wodach do picia wynosi $0,50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4^+$.

Wskaźnikiem ewentualnego zanieczyszczenia wód może być obecność fluorków. Zagrożenie fluorkami w wodach do spożycia zależy jednak w dużym stopniu od warunków naturalnych [8, 9]. Głównym źródłem fluoru wzbogacającym wody podziemne są minerały uwalniające fluor w procesach wietrzenia: fluoroapatyt $[\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, fluoryt $[\text{CaF}_2]$ i kriolit $[\text{Na}_2\text{AlF}_6]$. Strefy występowania minerałów fluoronośnych charakteryzują się zawsze anomaliami, wysokimi jego zawartościami w wodach podziemnych. Stężenie fluoru w surowej wodzie zwykle nie przekracza $1,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, lecz w głębszych wodach podziemnych w okolicach bogatych w minerały fluorkowe może ono wynosić około $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tak rozległa anomalia fluorkowa występuje najczęściej w wodach piętra kredowego, w których ma miejsce bardzo intensywne rozpuszczenie minerałów zawierających fluor [10]. Fluorki są czasem dodawane do wody do picia w celu zapobiegania próchnicy zębów. Dopuszczalna wartość fluoru w wodzie pitnej wynosi $1,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [1], natomiast optymalna zawartość fluorków w wodzie, w zależności od klimatu, waha się w granicach od $0,7$ do $1,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stężenia przewyższające tę wartość niosą ze sobą ryzyko fluorozy zębów, natomiast znacznie wyższe wartości-fluorozy kości szkieletowych. W czasie ustalania krajowych norm dotyczących zawartości fluorków szczególnie ważne jest

uwzględnienie warunków klimatycznych, ilości spożywanej wody oraz pobieranie fluorków z innych źródeł (np. powietrza, żywności) [11, 12]. Na obszarach charakteryzujących się wysokimi naturalnymi poziomami fluorków zalecana dopuszczalna wartość może być trudna do przestrzegania, w pewnych warunkach, przy trudnościach technologicznych usuwania nadmiaru ich z wody.

Celem pracy było określenie, w jakim stopniu warunki geologiczne pozyskiwania wód do spożycia przesądzają o ich wartości użytkowej i możliwości uzdatniania.

Mając powyższe na względzie przeprowadzono badania dotyczące stężenia, azotanów (III), azotanów (V), amoniaku i fluorków w wodach głębinowych pobieranych do celów konsumpcyjnych.

2. Materiał i metodyka badań

2.1. Obiekt badań

Badania przeprowadzono na ujęciach wód podziemnych Tczewa: „Park” i „Motława”. Próbkę wody badano na przestrzeni lat 1990-2004 z dwóch ujęć: „Motława”, na którym eksploatowanych jest jedenaście studzien, w tym 10 ujmują wody trzeciorzędowej warstwy wodonośnej z głębokości 93-101,5 m, a jedna wody piętra kredowego z głębokości 150 m (rys. 1, tab. 1). Studnie ujęcia „Park” ujmują wody podziemne, czwartorzędowo-trzeciorzędowej warstwy wodonośnej (5 studni) z głębokości 92-101 m i piętra kredowego (3 studnie) z głębokości 150-180 m (rys. 2, tab. 1).

2.2. Warunki hydrogeologiczne i budowa geologiczna

Najstarszymi utworami rozpoznanymi na ujęciu „Motława” są kredowe margle i wapienie, do głębokości 150 m, o miąższości ponad 50 m (nie zostały przewiercone). Trzeciorzęd rozpoczyna się oligoceńskimi łałami i mułkami z glaukonitem i fosforytami, miąższości do kilku metrów. Przykrywa je seria kwarcowych piasków od bardzo drobno do gruboziarnistych, miąższości od 8,5 do 19,0 m (rys. 1).

Najstarszymi utworami czwartorzędowymi są wodnolodowcowe piaski zlodowaceń środkowopolskich, łączące się z leżącymi poniżej piaskami trzeciorzędowymi. W obrębie piętra czwartorzędowego występują cztery warstwy wodonośne, które na ogół tworzą nieciągłe soczewy wewnątrz glin zwałowych. Warstwy te tworzą piaski od drobno do gruboziarnistych. Trzeciorzędową warstwę wodonośną tworzą piaski o pełnej gamie uziarnienia, czasem ze żwirem. W partiach przystropowych mogą być zailone i zawierać substancje węgliste a przy spągu zamulone i zawierać glaukonit. Przystropowa część warstwy może być wieku czwartorzędowego. Miąższość trzeciorzędowej warstwy wodonośnej waha się w granicach od 8,5 do 19,0 m. Piętro kredowe rozpoznano jedynie w części stropowej. Wodę prowadzą szczelinowe partie wapieni i margli. Studnie ujęcia Motława ujmują wody podziemne piętra kredowego i trzeciorzędowej warstwy wodonośnej. Czwartorzędowe warstwy wodonośne są zasilane przede wszystkim dopływem lateralnym z wysoczyzny, w mniejszym stopniu przesączaniem z warstwy trzeciorzędowej i bezpośrednią infiltracją wód opadowych i roztopowych oraz wód powierzchniowych. Warstwa trzeciorzędowa jest zasilana dopływem lateralnym

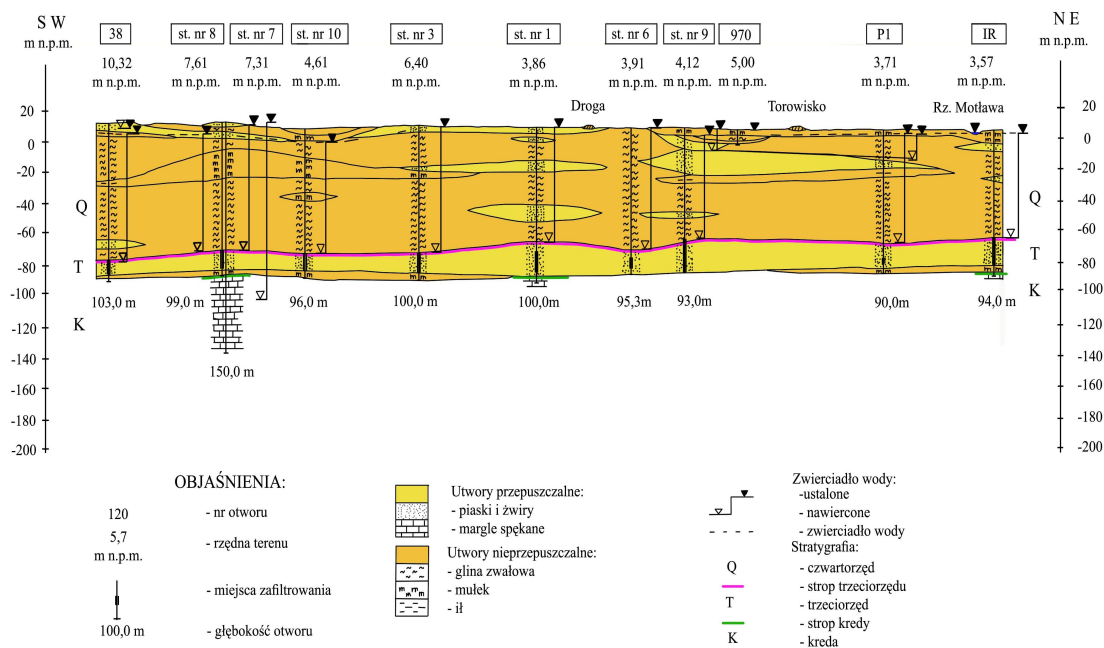
i przesączaniem. W warunkach przyrodniczych wody trzeciorzędowej warstwy wodonośnej przepływały z wysoczyzny na północ, w kierunku doliny Motławy. Pierwotne źródło wody, rozpoznane badaniami sprzed uruchomienia ujęcia Motława, układało się ponad terenem.

Pod wpływem eksploatacji ulegało obniżeniu i obecnie stabilizuje się, zależnie od wielkości poboru, na głębokości od 2,2 do 5,4 m. Wody szczelinowe piętra kredowego są zasilane wyłącznie

Tab. 1. Charakterystyka wybranych do badań punktów poboru wody na cele wodociągowe

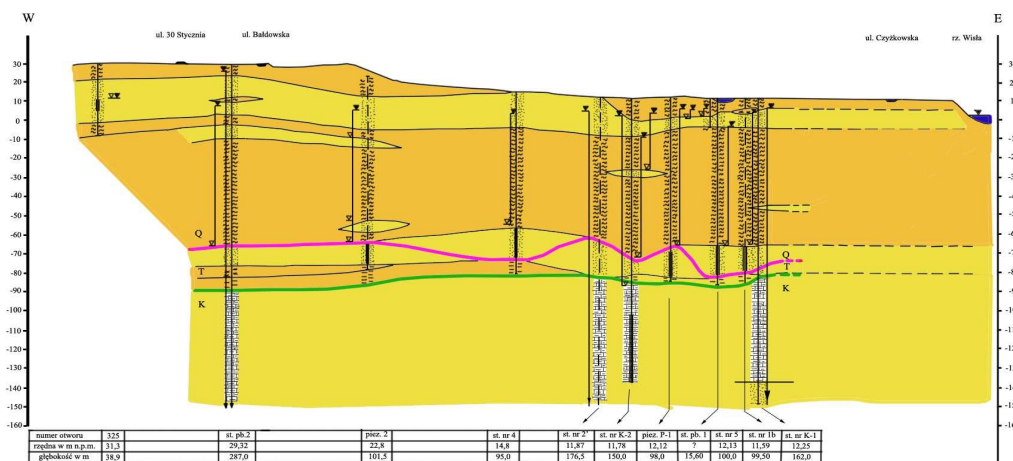
Table 1. Description of water sampling points chosen for research with the object of waterworks

Ujęcie/strefa Intake /zone	Piętro wodonośne Water-bearing level	Ilość studni, głębokość studni (m), Number of wells, depth of wells (m)
TCZEW	ujęcie „Park” Kreda (K) Czwartorzęd-Trzeciorzęd (QT)	3 / 150-180 / 5 / 92-101 /
	ujęcie „Motława” Trzeciorzęd (T) Kreda (K)	10 / 93-101,5 / 1 / 150 /



Rys. 1. Przekrój hydrogeologiczny studni głębinowych w ujęciu „Motława” w Tczew

Fig. 1. Hydrogeological cross-section of deep wells at the „Motława” in Tczew



Rys. 2. Przekrój hydrogeologiczny studni głębinowych w ujęciu „Park” w Tczew

Fig. 2. Hydrogeological cross-section of deep wells at the „Park” in Tczew

przesączaniem z trzeciorzędowej warstwy wodonośnej (być może również z niżej ległych piasków kredowych). Najstarszymi utworami rozpoznanymi na ujęciu „Park” są kredowe piaski drobnoziarniste o miąższości ponad 55 m (nie zostały przewiercone). Są przykryte kompleksem margli, często szczelinowatych, miąższości 113,5 m.

Trzeciorzęd rozpoczyna się oligoceńskimi iłami i mułkami z glaukonitem i fosforami, miąższości do kilku metrów. Przykrywa je seria kwarcowych piasków od drobnoziarnistych do gruboziarnistych o miąższości od 12 m do 19 m. Najstarszymi utworami czwartorzędowymi są wodnolodowcowe piaski zlodowaceń środkowopolskich,

łączące się z leżącymi poniżej piaskami trzeciorzędowymi. Zalega na nich kompleks gliny zwałowej zlodowceń północnopolskich, dzielony co najmniej dwoma sekwencjami wodnolodowcowych piasków i żwirów. Lokalnie w obniżeniach terenu stwierdzono holocenię piaski i namuły. W obrębie piętra czwartorzędowego występują cztery warstwy wodonośne, które na ogół tworzą nieciągłe soczewy wewnątrz glin zwałowych. Warstwę wodonośną budują piaski od drobno do gruboziarnistego, czasami piasek ze żwirem i żwir. Miąższość przewarstwień klastycznych wynosi od 5 do 25 m (rys. 2). Czwartorzędowo-trzeciorzędową warstwę wodonośną budują piaski o pełnej gamie uziarnienia, czasem piasek ze żwirem. W partiach przy stropowych mogą być zasilone i zawierać substancje węgliste, a przy spągu zamulone i zawierać glaukonit. Miąższość warstwy wodonośnej waha się w granicach od 12 m do 19 m a współczynnik filtracji wynosi od 0,13 do 0,41 m/h. W piętrze kredowym zostały rozpoznane dwie warstwy wodonośne. Wody szczelinowe piętra kredowego są zasilane wyłącznie przesączaniem głównie z czwartorzędowo-trzeciorzędowej warstwy wodonośnej, ubocznie z niżej leżących piasków kredowych a stopień mieszania jest zmienny. W warunkach przyrodniczych wody czwartorzędowo-trzeciorzędowej warstwy wodonośnej przepływały z wysoczyzny na wschód, w kierunku doliny Wisły. Obecnie filtracja jest zakłócona eksploatacją.

2.3. Metody analityczne

Amoniak w wodzie oznaczono metodą kolorymetryczną z odczynnikiem Nesslera, przy długości fali 410 nm i grubości kuwety 5 cm, azotany (III) metodą spektrofotometryczną z kwasem sulfanilowym i 1-naftyloaminą, przy długości fali 520 nm i grubości kuwety 5 cm, azotany (spektrofotometryczną) metodą spektrofotometryczną z salicylanem sodowym, przy długości fali 410 nm i grubości kuwety 5cm, zgodnie z normą a fluorki metodą spektrofotometryczną z odczynnikiem alizarynowo-cykonowym [13, 14, 15, 16].

Analizę warunków hydrogeologicznych przeprowadzono na podstawie operatów wodnoprawnych udostępnionych przez Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Tczewie. Zbiór danych scharakteryzowano za pomocą statystyki opisowej, uwzględniając przy tym czynniki środowiskowe. Czynniki te wykorzystano w analizie statystycznej, obliczając zależności korelacyjne oraz w analizie wariancji układów jednoczynnikowych (ANOVA) stosując parametryczny test Duncan'a, na poziomie istotności $p \leq 0,05$. Wpływ czynników środowiska na stężenia parametrów w analizowanych próbkach wody został określony przez analizę głównych składowych (PCA). Matematyczno-statystyczne opracowanie wyników wykonano korzystając z pakietu procedur statystycznych zawartych w programie STATISTICA 7.1.PL.

3. Wyniki badań i dyskusja

Wyniki wieloletnich badań przeprowadzonych w latach 1990-2004 na obszarze różniącym się pod względem ujęć wody i głębokości studni, nie stwierdzono wysokich stężeń azotanów (V) i azotanów (III). Przeciwnie, ilości te można

uznać za małe. Świadczą o tym wartości średnie przedstawione w tab. 2.

Ocena zawartości azotanów (V) i azotanów (III) w badanych wodach jest pozytywna ze względu na ich poziom, znacznie poniżej normy NDS. Wynika to głównie z dużej czystości tych wód pod względem zawartości azotanów (V). Zakres wahań ilościowych azotanów (V) w wodach ujmowanych z pięter wodonośnych kredy (4), trzeciorzędu (10) i 5 trzeciorzędowo-czwartorzędowe kształtował się od 0,00 do 0,26 mg-dm⁻³ NO₃⁻ a zakres wahań stężeń azotanów (III) wynosił od 0,00 do 0,043 mg-dm⁻³ NO₂⁻ bez istotnego statystycznie zróżnicowania między piętrami wodonośnymi. Świadczyć to może o niewystępowaniu na badanym terenie, punktowych źródeł prowadzących do zanieczyszczeń, nawet płytszych wód trzeciorzędowo-czwartorzędowych.

Nieco inaczej kształtowały się zawartości amoniaku, którego występowanie w wodach, w ujęciu całościowym, za sprawą poszczególnych studni w każdej strefie (Park i Motława) obszaru badanego wykazała przekroczenia NDS (tab. 2).

Jednakże ponadnormatywne zawartości tego jonu w wodach surowych wskazują na pochodzenie naturalne związane z głębokością pięter wodonośnych, czego potwierdzeniem jest wspomniana już niska zawartość azotanów (V) i azotanów (III).

Na obecność amoniaku w wodach surowych miały wpływ układy geologiczne i związane z nimi warstwy wodonośne. Analiza średnich stężeń amoniaku w wodach surowych wykazała duże różnice zawartości między wodami badanych ujęć. Wynika z nich, że badane wody ujmowane z pięter wodonośnych (K), (T) i (T-Q) zawierały amoniak w ilościach skrajnych od 0,74 do 1,53 mg-dm⁻³ NH₄⁺ (tab. 2) z tendencją do niższych stężeń w wodach pobieranych z pięter kredy na ujęciu „Motława” (od 0,51 do 0,66 mg-dm⁻³ NH₄⁺). Okazało się, że bez istotnego wpływu na obecność amoniaku w wodach surowych miały lata badań. Brak tego wpływu wzmacniają dane analizy testem Duncana (rys.3), z których wynika, że badane wody zgrupowane były w jednej grupie jednorodnej (a). Oznacza to, że mimo różnic między nimi, ich wielkości mieszczą się w obliczonym przedziale błędów standardowego średniej arytmetycznej.

W odniesieniu do amoniaku mimo przedstawionych różnic między piętrami wodonośnymi i ujęciami (Park i Motława) generalnie trzeba podkreślić, że wody te nie odpowiadały obowiązującym normom sanitarnym z tego względu wody do konsumpcji wymagały procesom uzdatniania.

Oceniając jakość wód w ujęciu całościowym nie można pominąć również wpływu czynników chemicznych na obecność amoniaku w wodach surowych. Wpływ ten określono za pomocą analizy korelacyjnej między poszczególnymi parametrami (tab. 3).

W przypadku badanych wód, wielkości współczynnika korelacyjnego amoniaku kształtowane były w szeregu malejącym, statystycznie istotnym przez takie parametry, jak: fluorki > azotany (III) > azotany (V), którym odpowiadały odpowiednio wartości korelacyjne: $r = -0,32$; $-0,30$; $0,29$.

Oddzielnym zagadnieniem są ujęcia wód anomalii fluorkowych. W świetle wyników badań można stwierdzić, że występowanie fluorków w badanych wodach

determinowane było w dużym stopniu uwarunkowaniem geologicznym, co ma także związek z głębokością warstw wodonosnych (tab 4).

Na podstawie przeprowadzonych badań 19 studni głębinowych w Tczewie o zróżnicowanym położeniu ujęć i głębokości studni (od <100 do 180 m) (tab. 1) stwierdzono zawartość fluorków od 0,5 mg·dm⁻³ do 2,80 mg·dm⁻³. Najwyższa wartość dotyczyła pieter kredy (rys. 1 i 5), a

Tab. 2. Statystyczna charakterystyka stężeń azotanów (III), azotanów (V) i amoniaku w wodach surowych w latach 1990-2004

Table 2. Statistic characteristics of nitrites, nitrates and ammonia concentration in raw waters between years 1990-2004

Tczew Intake/zone	Piętro wodonośne Water-bearing level	Azotany (III); Nitrites (mg·dm ⁻³ NO ₂ ⁻)					Azotany (V); Nitrates (mg·dm ⁻³ NO ₃ ⁻)					Amoniak; Ammonia (mg·dm ⁻³ NH ₄ ⁺)				
		X	Min	Max	±SD	CV (%)	X	Min	Max	±SD	CV (%)	X	Min	Max	±SD	CV (%)
Tczew „Park”	K	0,017	0,005	0,033	0,009	52,9	0,12	0,00	0,22	0,06	50	1,00	0,80	1,33	0,09	9
	T-Q	0,014	0,000	0,040	0,009	64,3	0,08	0,00	0,26	0,07	87,5	1,13	0,96	1,21	0,11	9,7
	K	0,018	0,006	0,026	0,008	44,4	0,10	0,03	0,18	0,07	70	0,61	0,51	0,66	0,05	8,2
	T	0,015	0,001	0,043	0,010	66,6	0,09	0,01	0,22	0,06	66,6	1,13	0,74	1,53	0,14	12,4

Objaśnienia: K – kreda, T – trzeciorząd, TQ – trzeciorząd-czwartorzęd, X – wartość średnia, Min – wartość minimalna, Max – wartość maksymalna, CV – współczynnik zmienności, SD – odchylenie standardowe

Tab. 3. Współczynniki korelacji prostej (r) Pearsona przy poziomie istotności p<0.05 dla stężeń parametrów w wodach z ujęć Tczewa względem ich parametrów

Table 3. Pearson's correlation coefficient (r) at the level of relevance p<0.05 for concentration parameters in Tczew water intakes in respect of their parameters

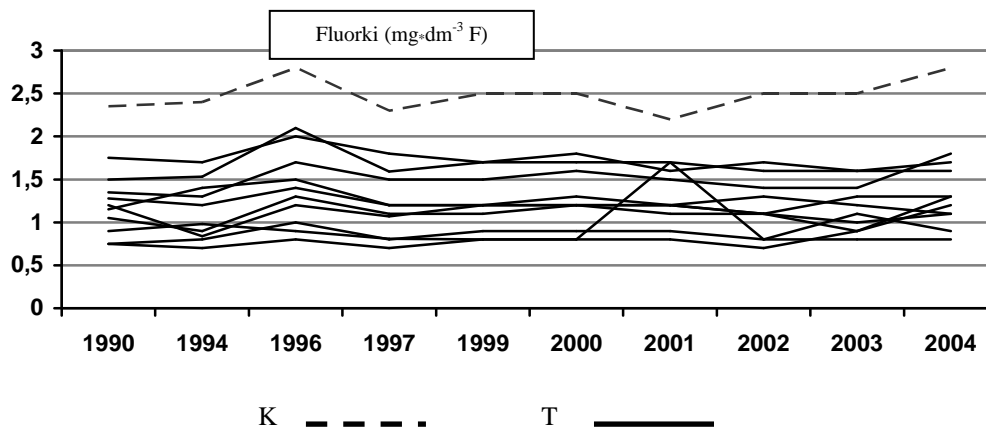
Zmienne Variables	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	F
NH ₄ ⁺	-	0.03	0.16	-0.32*
NO ₂ ⁻	-	-	-0.11	-0.30*
NO ₃ ⁻	-	-	-	0.29*
F	-	-	-	-

* - marked correlation coefficients relevant at p<0.05

Tab. 4. Wpływ piętra wodonośnego na stężenie fluorków w wodach głębinowych

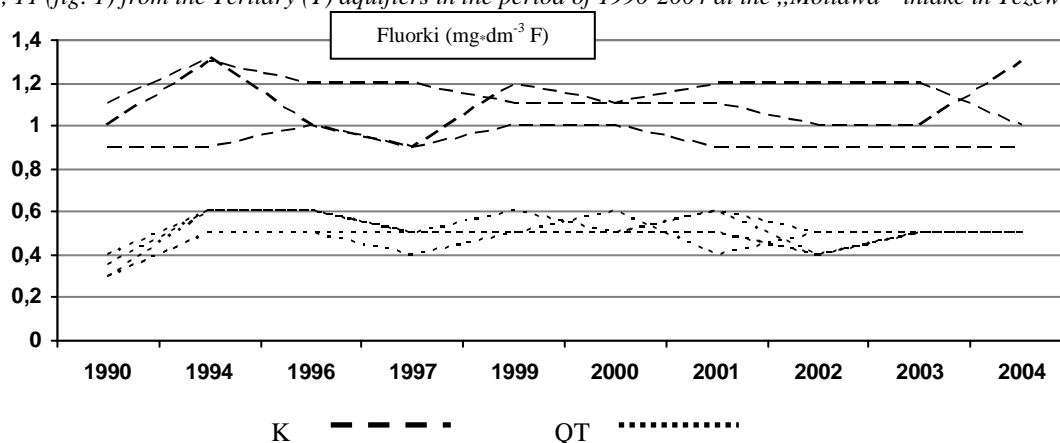
Table 4. The influence of water-bearing level on fluorides' concentration in deep-well waters

Intake/zone	Water-bearing level	Valuables (mg·dm ⁻³)				Percentile (%)		
		Minimum	Maximum	Average	Standard departure (±SD)	Mediana Q50	Quartile Q75	Quartile Q25
Tczew „Park”	QT	0,28	1,20	0,51	0,13	0,50	0,54	0,50
Tczew „Park”	K	0,81	1,32	1,06	0,14	1,00	1,20	0,90
Tczew „Motława”	K	2,20	2,80	2,50	0,18	2,50	2,60	2,35
Tczew „Motława”	T	0,70	2,10	1,22	0,33	1,20	1,50	0,90



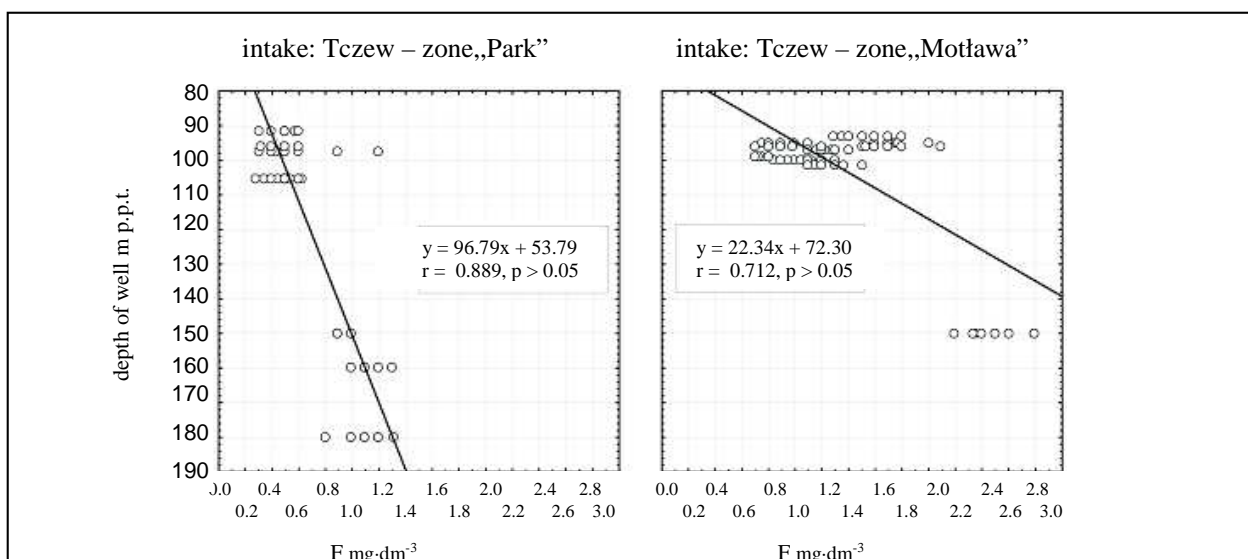
Rys. 5. Jakość wód surowych pobranych ze studni nr 7 piętra kredy (K) i ze studni nr 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 (rys. 1) z pięter trzeciorzędu (T) w latach 1990-2004 z ujęcia Motława w Tczewie

Fig. 5. Quality of raw water supplied from the well no 7 from the Cretaceous (K) aquifers as well as from the wells no 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 (fig. 1) from the Tertiary (T) aquifers in the period of 1990-2004 at the „Motława” intake in Tczew



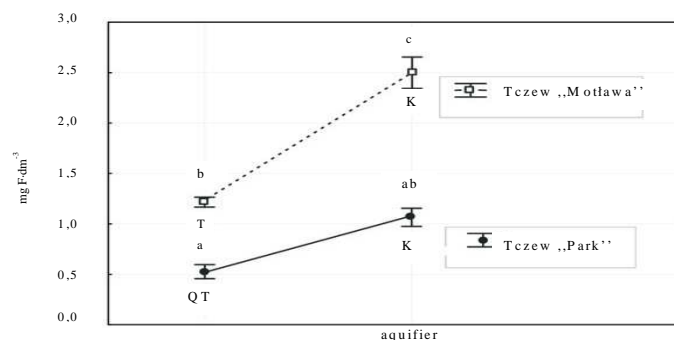
Rys. 6. Jakość wód surowych pobieranych ze studni nr K1, K2, K3 z pięter kredy (K) oraz ze studni 1B, 2A, 4, 5, 6 (rys. 2) z pięter czwartorzędu i trzeciorzędu (QT) w latach 1990-2004 na ujęciu Park w Tczewie

Fig. 6. Quality of raw water supplied from the well no K1, K2, K3 from the Cretaceous (K) water horizon as well as from the wells no 1B, 2A, 4, 5, 6 (fig. 2) from the common Tertiary and Quaternary (QT) aquifers in the period of 1990-2004 at the „Park” intake in Tczew



Rys. 7. Zmiany zawartości fluorków w wodach podziemnych ujęcia Tczew w strefie „Park” i „Motława”

Fig. 7. Changes in fluorides concentrations in the undergroundwater at the intake „Park” and „Motława” in Tczew



Rys. 8. Średnia zawartość fluoru w wodach podziemnych w zależności od piętra i głębokości ujmowanej wody. Pionowe zakresy oznaczają 95% przedział ufności. Różne symbole literowe oznaczają grupy średnich różniących się istotnie statystycznie w teście Duncana, gdy $P < 0.05$

Fig. 8. Average concentration of fluorides in the groundwater in relation to water horizon and the depth of uptake water. Vertical bars denote 95% range of confidence. Different letters denote groups of means that statistically differ in the Duncan test at $P > 0.05$

Z rodzajem warstw wodonośnych związana była głębokość studni. Najgłębsze, mające do 150 m (Tczew – ujęcie „Motława”) oraz 150-180 m (Tczew – ujęcie „Park”) sięgały utworów kredowych. W ujmowanych wodach stężenie fluorków wahało się w bardzo szerokim zakresie od 0,28 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{F}$ do 2,8 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{F}$ (tab. 4). Najniższymi stężeniami (średnio 0,51 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{F}$) charakteryzowały się wody pobierane z warstw czwartorzędowo-trzeciorzędowych, zaś najwyższymi (średnio od 1,06 do 2,50 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) z poziomów kredy. Analiza odchyłeń standardowych stężeń fluorków w badanych wodach na przestrzeni lat wykazała najwyższe ich zróżnicowanie na ujęciu Tczew - „Motława” ($\pm\text{SD}=0,33$), co mogło być spowodowane zmiennością poboru wód.

Oznaczone stężenia fluorków w badanych wodach wskazują, że obecnie obowiązujące normy w pełni spełnia tylko ujęcie Tczew „Park”, zaś w większości występują ciągle lub okresowe (Tczew-„Motława”, kreda Q75=2,60, trzeciorzęd Q75=1,50) ich przekroczenia. Woda z przekroju kredy charakteryzowała się wartościami środkowymi rzędu 1,1 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{F}$ wewnątrz całkowitego zakresu od 0,8 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{F}$ do 2,8 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{F}$. Należy jednak zauważyć, że grubość warstwy wodonośnej kredy (uszczelnione osady marglowe) wpłynęła na zawartość fluorków w wodzie. Stężenie fluorków wzrastało poprzez cały przekrój warstw wodonośnych jak wskazano przez prezentowany układ równań regresji oraz statystycznie istotną korelację współczynników: współczynników = 0,89 dla ujęcia „Park” oraz $r = 0,71$ dla ujęcia „Motława” (rys.5). Ponadto wykazano, że w głębszych warstwach sięgających 180 m stężenie fluorków było statystycznie mniejsze niż w próbkach wody pobranych z tego samego profilu na głębokości 100-150 m.

Stwierdzono, że w niektórych przypadkach badanych próbek (38%) przekroczone najwyższe dopuszczalne stężenie fluorków (1,5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{F}$) z profilu wodonośnego kredy. Stężenie fluorków jest jednak trudne do obniżenia przy obecnie dostępnych technologicznych i ekonomicznych metodach uzdatniania. Jednakże ważnym jest istnienie studni o zróżnicowanych profilach wodonośnych, a tym samym o zróżnicowanym poziomie stężeń fluorków.

Na podstawie analizy stężeń wykazano, że woda pobrana z różnych warstw wodonośnych tworzyła grupy średnich, statystycznie istotnie różniące się w teście Duncan’a (rys. 6).

Powyższe dane dowodzą, że mieszanie wód pochodzących z różnych źródeł jest efektywnym zabiegiem zapewniającym uzyskanie optymalnego stężeniu fluorków w wodzie przeznaczonej do konsumpcji. Poza tym przedstawione wyniki wskazują, iż woda wydobyta z omawianych ujęć cechowała się zadawalającą jakością. Należy więc uznać poziom kredowy na tym obszarze jako cenny i wymagający ochrony, poprzez wzmoczoną ochronę wyżej zalegających, aktualnie młodszych poziomów użytkowanych. W obliczu wznoszącego się zużycia wód podziemnych zaleca się rozsądne korzystanie ze źródeł wody w celu zagwarantowania obfitości zasobów wody dla przyszłych pokoleń. Dlatego istotne jest przy tym prowadzenie przez dostawcę wody określonych ocen wszystkich swoich działań eksploatacyjnych, a między innymi w zakresie ochrony wód w celu wykluczenia różnych zmieniających się czynników monitorując jednocześnie stężenia związków powodujących zanieczyszczenia wód, których obecność wynika głównie z kryterium hydrogeologicznego.

Należy jednakże sobie zdawać sprawę z tego, że w celu zapewnienia ciągłego dotrzymania ustalonych wymagań bardzo ważne jest prowadzenie odpowiedniego monitoringu wody, zgodnie z określonymi przepisami prawa.

4. Wnioski

1. Jakość wód surowych pobieranych na potrzeby zaopatrzenia ludności uwarunkowana była głównie cechami hydrogeologicznymi złoża, przede wszystkim wiekiem i głębokością zalegania.
2. Niskie zawartości azotanów (III) i azotanów (V), nie przekraczające odpowiednio wartości 0,033 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NO}_2^-$ i 0,26 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NO}_3^-$ świadczą o braku wpływu czynników antropopresji na wody podziemne.
3. Zawartości amoniaku w wodach (od 0,66 do 1,53 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4^+$), przekraczające dopuszczalną normę NDS (0,50 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4^+$) wynikały głównie z charakteru pięter (kredowe, trzeciorzędowe, trzeciorzędowo-czwartorzędowe), z których była ujmowana woda, wymagająca uzdatnienia przed jej przeznaczeniem do celów konsumpcyjnych.
4. Współczynniki korelacji przy poziomie istotności $p < 0,05$ wykazały, że największy, istotny wpływ na zawartość jonu amonowego w badanych wodach miały kolejno: fluorki ($r = -0,32$), azotany (III) ($r = -0,30$) oraz azotany (V) ($r = 0,29$).

5. Fluorki w wodach surowych charakteryzowały się zróżnicowanymi stężeniami (od 0,28 do 2,80 mg·dm⁻³ F) w zależności od profilu wodonośnego i głębokości złoża.
6. Stężenie fluorków nawet w ramach tego samego profilu, było największe na głębokości do 150 m, charakterystycznej dla warstw kredowych, które stanowiły spękane margle.
7. Optymalną zawartością fluorków charakteryzowała się woda mieszana pochodząca z różnych studni a przeznaczona na zaopatrzenie ludności.

5. Literatura

- [1] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U, Nr 61, poz. 417., 2007.
- [2] Kłoss-Trębaczek H.; Osuch-Pajdzińska E.; Roman M.; Skutki wdrożenia dyrektywy Unii Europejskiej 98/83/EC dotyczącej jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Ochrona Środowiska, R. 25, nr 3, s. 3-8, 2003.
- [3] Białach L., Gorycki J., Młyńczak A., Nowak A., Odoj M., Orłowski R., Roeding E., Świerszcz W., Warchoń W., Zaleski A., 1997, Studium rozpoznania ilości i jakości wód podziemnych z piętra kredowego, trzeciorzędowego i czwartorzędowego na terenie województwa gdańskiego i elbląskiego. Maszynopis. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne Sp. z o.o. Gdańsk, 4-12, 1997.
- [4] Demuth S. Friend 97-Regionale Hydrologie FRIEND und die 3. Internationale Konferenz vom 30. Oktober 1997 in Postojna, Slovenien. Deutsche Gewässerkundliche. Mitteilungen (DGM), 42, Nr. 4, s. 164-165, 1998.
- [5] Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, SA, Warszawa, 397. 1999.
- [6] Błaszyk T., Górski J. Zanieczyszczenie, zagrożenie i ochrona wód podziemnych w Polsce, Wyd. UAM. Seria Geologia nr 13, Poznań, 48-57, 1993.
- [7] WHO Guidelines for drinking water quality. Genewa (wyd.3) www.who.int/water_sanitation_health. 2004.
- [8] Koc J., M. Wons, K. Glińska-Lewczuk and S. Szymczyk. Content of Iron, Manganese and Fluorine in Groundwater and After its Purification to Potable Water. Polish. J. Environ. Stu., 15, No. 2a, 364-370, 2006.
- [9] Koc J., K. Glińska-Lewczuk. and M. Wons. Influence of hydrogeological conditions on fluorine concentrations in underground water intended for consumption. Journal of Elementology. 12, 4, 303-316, 2007.
- [10] Indulski J. A. Fluor i fluorki .PZWL. Warszawa, 22-23, 63-69, 1989.
- [11] Sikorska-Jaroszyńska M., Czelej G. Fluor w stomatologii i medycynie. Lublin, 185, 2000.
- [12] Ahmadian M.R. Aluminium fluoride associates with the small guanine nucleotide binding proteins. FEBS Letters, 408 (3), 315-8. 1997.
- [13] PN-73/C-04576.01. Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu amonowego metodą kolorymetryczną z odczynnikiem Nesslera., 1-3.
- [14] PN-73/C-04576.06. Oznaczanie azotu azotynowego metodą kolorymetryczną z kwasem sulfanilowym i 1-naftyloaminą, 1-4.
- [15] PN-82/C-04576/08. Badania zawartości związków azotu. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym, 1-4.
- [16] PN-70/C-04588. Oznaczanie zawartości fluoru, 1-3.