

ARSEN W WODACH PODZIEMNYCH OKOLIC LUBLINA

ARSENIC IN GROUNDWATERS NEAR LUBLIN

ADAM POSTAWA¹, JOANNA JEŻ-WALKOWIAK², ALINA PRUSS², KATARZYNA WĄTOR¹

Abstrakt. W pracy przedstawiono wyniki badań nad przypadkami występowania arsenu w wodach podziemnych ujmowanych na potrzeby zaopatrzenia ludności w gminie Garbów koło Lublina. Obecność arsenu stwierdzono w wodzie z ujęcia we wsi Bogucin, która eksploatuje wody z poziomu paleoceńsko-kredowego występującego pod pokrywą przepuszczalnych i półprzepuszczalnych utworów czwartorzędowych. Arsen występuje w stężeniach 20–29 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ze względu na występowanie ponadnormatywnych stężeń żelaza (powyżej 3 mg/dm^3) i manganu (do 0,67 mg/dm^3), przed podaniem do sieci wody są uzdatniane poprzez napowietrzanie i filtrację na filtrach pospiesznych. W trakcie odżelaziania i odmanganiania następuje współstrącenie arsenu i dzięki temu zjawisku następuje obniżenie stężenia arsenu do poziomu 3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, czyli poniżej zawartości dopuszczalnej w wodach przeznaczonych do spożycia.

Słowa kluczowe: arsen, wody podziemne, technologia uzdatniania wody, okolice Lublina.

Abstract. Authors describe some aspects of occurrence of arsenic in raw water used for production of drinking water in Lublin region (E Poland). Arsenic in concentrations 20–29 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ was discovered in one intake exploiting water from Cretaceous-Paleocene semi confined aquifer. Together with arsenic High concentrations of iron (over 3 mg/dm^3) and manganese (up to 0.67 mg/dm^3) were present. Aeration and filtration processes are implemented in order to achieve acceptable content of iron and manganese, before water is supplied to consumers. Due to co precipitation processes during treatment concentration of arsenic decreases to 3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ thus treated water meets all sanitary standards.

Key words: arsenic, groundwaters, water treatment, Lublin (E Poland).

WSTĘP

Problemy występowania w wodzie przeznaczonej do spożycia metali i metaloidów i ich wpływ na zdrowie człowieka są przedmiotem badań naukowców w Polsce i na świecie od wielu lat. Wyniki tych badań stanowią podstawę do ustalania wartości dopuszczalnych określanych w przepisach sanitarnych poszczególnych krajów, dyrektywach Unii Europejskiej czy zaleceniach Światowej Organizacji Zdrowia. Szczególną uwagę zwraca się na metale i metaloidy o potwierdzonym działaniu toksycznym, jak na przykład ołów, kadm, czy arsen. Szkodliwy wpływ spożywania wody

zawierającej metale i metaloidy w wysokich stężeniach jest stosunkowo łatwy do wykrycia. Znacznie trudniejszym zagadnieniem jest ocena wpływu na organizm człowieka tych samych pierwiastków wchłanianych w niewielkich ilościach, ale w dłuższym okresie czasu. Część metali i metaloidów zawartych w wodzie przeznaczonej do spożycia ma pochodzenie naturalne i może występować w wodach, w wysokich stężeniach, już momencie ich ujmowania (Fe, Mn, As). Naturalnie wysokie stężenia żelaza i manganu, stwierdzane często w wodach podziemnych, są stosunkowo łatwo usu-

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: postawa@agh.edu.pl

² Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań

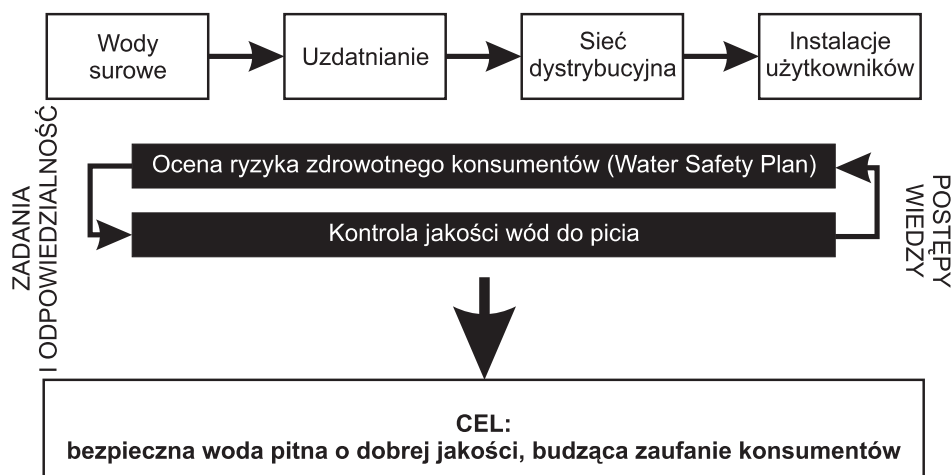


Fig. 1. Funkcje i podział odpowiedzialności w procesie produkcji „bezpiecznej wody przeznaczonej do spożycia o dobrej jakości, budzącej zaufanie konsumentów” (IWA, 2004)

Roles and responsibilities in production of good safe drinking water (IWA, 2004)

walne w procesach uzdatniania prowadzonych w dużych stacjach uzdatniania wód. Dla małych, lokalnych dostawców wody jest to często poważny problem. Coroczne raporty o stanie sanitarnym kraju publikowane przez Państwową Inspekcję Sanitarną wyraźnie wskazują, że to właśnie w wodach z ujęć o wydajności poniżej 100 m³/d najczęściej występują przekroczenia dopuszczalnych wartości podstawowych wskaźników jakości wód.

Z punktu widzenia konsumenta wody nie jest istotne, jakie jest źródło pochodzenia wody i jakim procesom została ona poddana na drodze od ujęcia do kranu. Istotne jest, aby była to woda o odpowiedniej jakości, budząca jego zaufanie (fig. 1).

Badania prowadzone w Europie i na Świecie wykazały, że odczucia konsumentów często różnią się z rzeczywistym składem chemicznym spożywanej wody. Najczęstszymi powodami do narzekania są walory estetyczne wody, rzadziej jej walory smakowe. Łatwo zauważyć zmianę zabarwienia wody lub zwiększoną mętność powodowaną, nawet stosunkowo niewielką i nieszkodliwą dla zdrowia, zawartością utlenionych form żelaza i manganu, czy osady węglanowe na naczyniach. Większość substancji potencjalnie szkodliwych zawartych w wodzie nie daje się jednak wykryć organoleptycznie. Dotyczy to szczególnie metali i metaloidów, na przykład ołowiu, kadmu czy arsenu.

W Polsce prowadzone są dwa rodzaje monitoringu jakości wód, stanowiących surowiec do produkcji wód przeznaczonej do spożycia.

Pierwszy jest częścią krajowego systemu monitoringu środowiska i jest nadzorowany przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ), drugi jest częścią państwowego monitoringu jakości sanitarnej wody nadzorowanego przez Główny Inspektorat Sanitarny (GIS). Wyniki monitoringu jakości sanitarnej wody prowadzonego po 2006 roku wykazały występowanie w województwie lubelskim wód podziemnych zawierających arsen w stężeniach wyższych od dopuszczalnych dla wód przeznaczonych do spożycia (GIS, 2008, 2009). W roku 2007 przypadki takie odnotowano w dwóch gminach powiatu lubelskiego. Były to gminy Garbów i Konopnica. O ile w gminie Konopnica przekroczenie dopuszczalnej zawartości arsenu w wodzie było niewielkie (13,3 µg/dm³), w gminie Garbów stwierdzono średnie stężenie arsenu w ujmowanej wodzie na poziomie 26,6 µg/dm³ (GIS, 2008). Raport za rok 2008 nie podaje danych szczegółowych jednak zawiera informację o udzieleniu odstępstwa na arsen w województwie lubelskim (GIS, 2009).

Autorzy podjęli próbę ustalenia pochodzenia zawartego w wodach arsenu i oceny stopnia narażenia konsumentów na spożywanie wody zawierającej ponadnormatywne stężenia tego pierwiastka. Analiza materiałów archiwalnych pozwoliła na wytypowanie do badań szczegółowych ujęcia we wsi Bogucin.

WŁAŚCIWOŚCI I WYSTĘPOWANIE ARSENU

Arsen jest pierwiastkiem dość pospolitym w skorupie ziemskiej i biosferze. Jego właściwości są znane człowiekowi od wielu stuleci. Chociaż niewielkie ilości arsenu działają

na organizmy zwierzęce stymulująco, związki arsenu uznaje się za toksyczne. Jego toksyczność zależy od wartościowości. Związki z As³⁺ są bardziej toksyczne od związków

z As^{5+} . Wchłanianie arsenu z przewodu pokarmowego zależy głównie od rozpuszczalności w wodzie i może sięgać nawet 95% (Yoshida i in., 2004). Pierwiastek ten kumuluje się w tkankach bogatych w keratynę, tj. nabłonek przewodu pokarmowego, włosy, skóra, paznokcie. Arsen i jego nieorganiczne związki mogą być przyczyną powstawania nowotworów układu oddechowego i skóry, a także zmian nowotworowych narządów wewnętrznych i chorób skóry (Yoshida i in., 2004). Tego typu problemy stwierdzono w rejonach występowania wód podziemnych zawierających wysokie stężenia arsenu, np. w Argentynie, Bangladeszu, Chile, Chinach i Indiach (Sun, 2004; Wantabe i in., 2004). Nieorganiczne formy arsenu zostały sklasyfikowane przez Światową Organizację Badań nad Rakiem (IARC) do pierwszej grupy toksyczności, a więc jako substancje rakotwórcze. W warunkach naturalnych arsen najczęściej występuje w związkach z żelazem i siarką (arsenopiryt, realgar, aurypigment). Charakteryzuje się wysoką podatnością na połączenia z substancją organiczną i wodorotlenkami żelaza i z tego powodu w wysokich koncentracjach występuje w węglu brunatnym oraz w niektórych skałach osadowych zawierających żelazo, np. w rudach darniowych. Średnie zawartości arsenu w glebach różnego typu wahają się w zakresie 0,2–16,3 mg/kg (Lis, Pasieczna, 2005). W glebach arsen występuje głównie w po-

-ziomach powierzchniowych zawierających zwiększone ilości substancji organicznej. W poziomach głębszych ulega sorpcji przez minerały ilaste i tlenki żelaza. Wartość tła geochemicznego arsenu we współczesnych glebach zazwyczaj nie przekracza 5 mg/kg (Lis, Pasieczna, 2005). Jedynie na południu Polski na Górnym Śląsku, w Bieszczadach oraz w Sudetach w glebach obserwowane jest niewielkie podwyższenie zawartości arsenu (Lis, Pasieczna, 1995). W wodach podziemnych jego stężenie zwykle nie przekracza 0,01 mg/dm³ (Macioszczyk, 1987). Podwyższone stężenia arsenu stwierdzano w ostatnich latach na Dolnym Śląsku i w województwie lubelskim (Pruss i in., 2009). Arsen uruchamiany może być do środowiska na skutek działalności człowieka, między innymi eksploatacji i przeróbki rud polimetalicznych, rud arsenu, spalania węgla zawierających arsenopiryt oraz wysiewanie nawozów fosforowych na pola uprawne, jak również przez zrzuty do środowiska gruntowo-wodnego odpadów i ścieków z zakładów garbarskich oraz ferm drobiu i świń. W ubiegłym wieku duże ilości arsenu wprowadzane były do środowiska na terenach zakładów przemysłu metalurgicznego, skórzanego i farbiarskiego wykorzystujących ten pierwiastek i jego związki, jak również w następstwie stosowania w rolnictwie pestycydów zawierających arsen i pasz wzbogaconych w mieszanki mineralne zawierające związki arsenu.

CHARAKTERYSTYKA REJONU BADAŃ

POŁOŻENIE I BUDOWA GEOLOGICZNA

Rejon badań zlokalizowany jest na północny zachód od Lublina na terenie gminy Garbów. Gminę zamieszkuje około 1000 osób. Łączna powierzchnia gminy wynosi 10 242 ha. Obszar ten należy do zachodniej części Wyżyny Lubelskiej, Płaskowyżu Nałęczowskiego. Jest to obszar pokryty lessami, dość silnie urzeźbiony, o dobrych glebach. Z tego powodu od wielu lat jest intensywnie użytkowany rolniczo. Do najstarszych rozpoznanych osadów w rejonie lubelskim należą utwory dewonu, wykształcone w postaci kwarcytów i piaskowców z przewarstwieniami mułowców, stwierdzone na głębokości ok. 4900 m. Karbon jest reprezentowany przez osady wizenu, namuru i westfalu, o łącznej miąższości do 1350 m. Bezpośrednio na powierzchni erozyjnej ścinającej skały karbońskie leżą osady jury środkowej, wykształcone jako piaskowce i wapienie piaszczyste. Miąższość tej serii dochodzi do 50 m. Jura górna jest reprezentowana przez wapienie organodetrytyczne i wapienie margliste oksfordu i kimerydu. Osady te osiągają miąższość do 200 m. Osady kredy są miąższości dochodzącej do 900 m, z czego wapienie piaszczyste, wapienie margliste, margle, opoki i gezy mastrychtu stanowią około 400 m. Osady paleogenu i neogenu zachowały się w postaci izolowanych płatów, o miąższości 20–25 m. Są to gezy z przewarstwieniami i soczewkami wapieni, mułków i ilów, a także piasków i mułków kwarcowych z glaukonitem. Utwory czwartorzędowe zalegają nieciągłą warstwą na zero-

dowanym, starszym podłożu. Ich miąższość jest bardzo zróżnicowana i ściśle związana z deniwelacjami starszego podłoża. Na wierzchołkach nie występują, natomiast w rynach erozyjnych osiągają miąższość do 90 m. Najstarszy czwartorzęd reprezentują preglacialne osady piaszczysto-żwirowe, mułki jeziorne oraz glinki i iły z rumoszem skał kredowych. Powyżej zalegają osady zlodowaceń południowopolskich, wykształcone jako gliny zwałowe, mułki piaszczyste, piaski rzeczne o różnej grubości ziaren oraz piaski ze żwirami wodnolodowcowymi. Najbardziej charakterystycznymi osadami pochodzącymi z okresu zlodowacenia północnopolskiego są lessy, które budują Płaskowyż Nałęczowski. Utwory holocenu reprezentowane są przez piaski i gliny, torfy, namuły torfiaste oraz namuły, wypełniające dna dolin rzecznych i zagłębień bezodpływowych, a także torfy przejściowe i piaski eoliczne w wydmach.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Obszar badań należy, zgodnie z podziałem Kleczkowskiego (1990), do Niecki Lubelskiej w GZWP 406 (Zbiornik Lublin). Według atlasu hydrogeologicznego Polski (Paczyński, 1995) jest zaliczany do regionu IX – lubelsko-podlaskiego, zaś według podziału na jednolite części wód podziemnych, leży na pograniczu JCWPd 106 i JCWPd 107 (fig. 2).

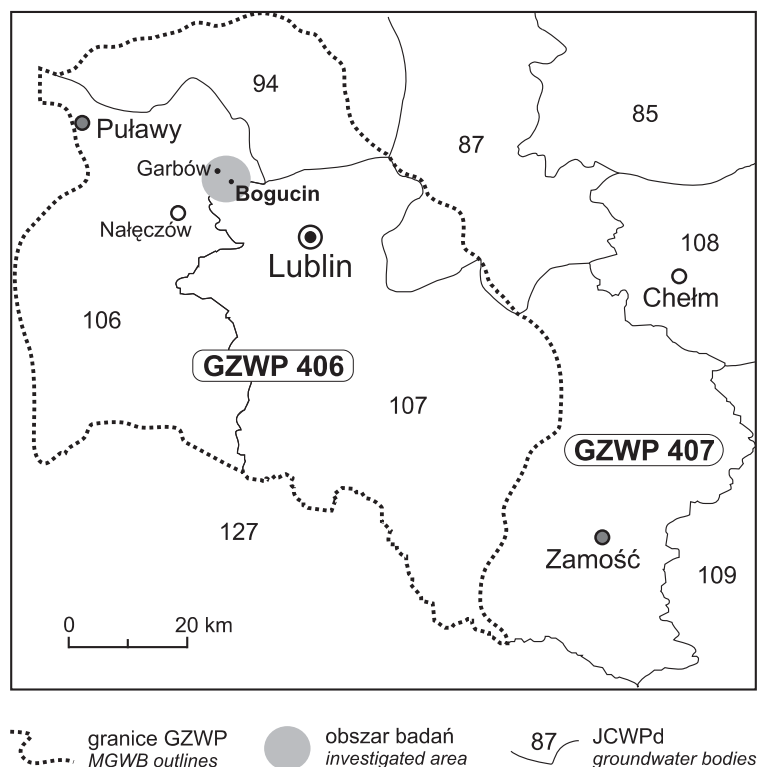


Fig. 2. Lokalizacja obszaru badań

Location of investigated area

Głównym użytkowym piętrzem wodonośnym jest tutaj piętro kredowe. Utwory kredowe wykształcone są jako margle, opoki i kreda piszcząca oraz inne przejściowe typy litologiczne. Dodatkowo występują pomiędzy nimi przejścia facjalne, co w połączeniu z pionową zmiennością wykształcenia litologicznego sprawia, że warunki występowania wód podziemnych są przestrzennie zróżnicowane, a warunki krążenia wód skomplikowane. Zmienność ta potęgowana jest przez zróżnicowaną szczelinowatość masywu wynikającą ze stopnia zaangażowania tektonicznego. Współczynnik filtracji utworów wodonośnych zmienia się w zakresie od 10^{-5} do 10^{-4} m/s. Strefa aktywnej wymiany wód w obrębie kredy górnej sięga 1001–50 m p.p.t. Wodonośne utwory kredowe występują niekiedy pod niewielkimi, izolowanymi płatami utworów paleogeńsko-neogeńskich wykształconych jako gezy, wapienie, mułki i ropy, niekiedy piaski i mułki kwarcowe z glaukonitem.

Lokalnie występują użytkowe poziomy w obrębie utworów czwartorzędowych.

UJĘCIE I STACJA UZDATNIANIA WODY W BOGUCINIE

Ujęcie wody działa oparte na dwóch studniach wierconych, czerpiących wodę z poziomu paleoceńsko-kredowego. Studnia podstawowa (nr 2) ma głębokość 82,0 m, zaś studnia awaryjna (nr 1) – 82,5 m. Studnie pracują w sposób nieciągły, są uruchamiane automatycznie w zależności od stop-

nia napełnienia zbiorników wodą uzdatnioną. Nominalna wydajność studni wynosi $51 \text{ m}^3/\text{h}$.

Stacja uzdatniania wody w Bogucinie została wybudowana w latach 70. XX wieku, natomiast w roku 2009 została zmodernizowana, zamontowano dodatkowe filtry.

Pierwszym procesem technologicznym realizowanym na stacji jest napowietrzanie wody. Jest to proces polegający na usunięciu z wody gazów rozpuszczonych i lotnych związków organicznych oraz zwiększeniu zawartości tlenu rozpuszczonego. W wyniku napowietrzania następuje wzrost wartości odczynu wody i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, czego efektem jest ułatwienie procesu odżelaziania i odmanganiania wody. Wprowadzenie do wody tlenu i usunięcie dwutlenku węgla wolnego stwarza warunki do hydrolizy i utleniania związków żelaza i manganu oraz zapobiega powstawaniu środowiska redukcyjnego pogłębiającego problemy ze smakiem i zapachem wody.

Woda napowietrzona kierowana jest na filtry pospieszne, gdzie zachodzi drugi proces technologiczny – filtracja. Jest to proces, podczas którego zapewnione zostaje usunięcie z oczyszczanej cieczy cząstek o średnicy $>0,1 \mu\text{m}$. Głównym zadaniem filtracji jest usunięcie z wody wytrąconych związków żelaza i manganu, które stanowią jeden z głównych problemów przy oczyszczaniu wód podziemnych. Istota odżelaziania wód polega na utlenianiu jonów Fe(II) do Fe(III) i usuwaniu wytrąconych związków Fe(OH)_3 z oczyszczonej wody w procesie sedymentacji i filtracji. Natomiast odmanga-

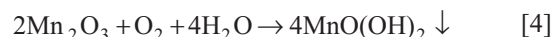
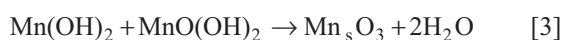
nianie polega na utlenianiu jonów Mn(II) do Mn(IV) i wytrąceniu ich w postaci $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ przy udziale katalitycznego działania ziaren złoża filtracyjnego (w klasycznej technologii uzdatniania wód podziemnych bez dawkowania reagentów chemicznych).

Hydroliza i utlenianie żelaza w wodzie po jej napowietrzeniu przebiega według reakcji:



Wodorotlenek żelazowy zatrzymuje się łatwo na filtrze.

Przebieg odmanganiania wody w czasie filtracji przez złożo pokryte tlenkami manganu można przedstawić za pomocą reakcji:



Dwutlenek manganu, na powierzchni którego sorbuje się wodorotlenek manganawy, redukuje się z czwartego do trzeciego stopnia utleniania, utleniając kosztem tego mangan zaadsorbowany, a następnie razem z zaadsorbowanym Mn(III) utlenia się do Mn(IV) tlenem rozpuszczonym w wodzie.

Na stacji wodociągowej Bogucin zastosowano cztery ciążeniowe filtry pospieszne, dwa o średnicy 1200 mm oraz dwa o średnicy 1000 mm.

Ostatnim procesem technologicznym jest dezynfekcja. Do rurociągu wody uzdatnionej, przy użyciu chloratorów C-52, dozowany jest chlor w postaci podchlorynu sodu. Transport uzdatnionej wody z odpowiednią wydajnością i ciśnieniem w sieci wodociągowej zapewniają dwa hydrofory, każdy o pojemności $2,5 \text{ m}^3$ (fig. 3). Woda uzdatniona magazynowana jest w dwóch zbiornikach stalowych, o pojemności 50 m^3 .

METODYKA BADAŃ

Badania składu chemicznego wód z ujęcia Bogucin wykonano w październiku 2010 roku. Próbkę ze studni pobrano bezpośrednio po uruchomieniu pompy (próbki „A”) – w celu określenia efektów stagnacji wody w otworze studziennym. Próbkę oznaczoną jako „B” pobierano były po ustaleniu podstawowych parametrów wody (temperatura, przewodność

elektryczna wody, pH). Próbkę wody pobierano także na poszczególnych etapach procesu uzdatniania, w celu określenia efektów uzdatniania. Lokalizacje punktów poboru próbek przedstawiono na schemacie technologicznym stacji uzdatniania w Bogucinie (fig. 3). Próbkę zostały dostarczone do laboratorium w ciągu 5 godzin od momentu pobrania.

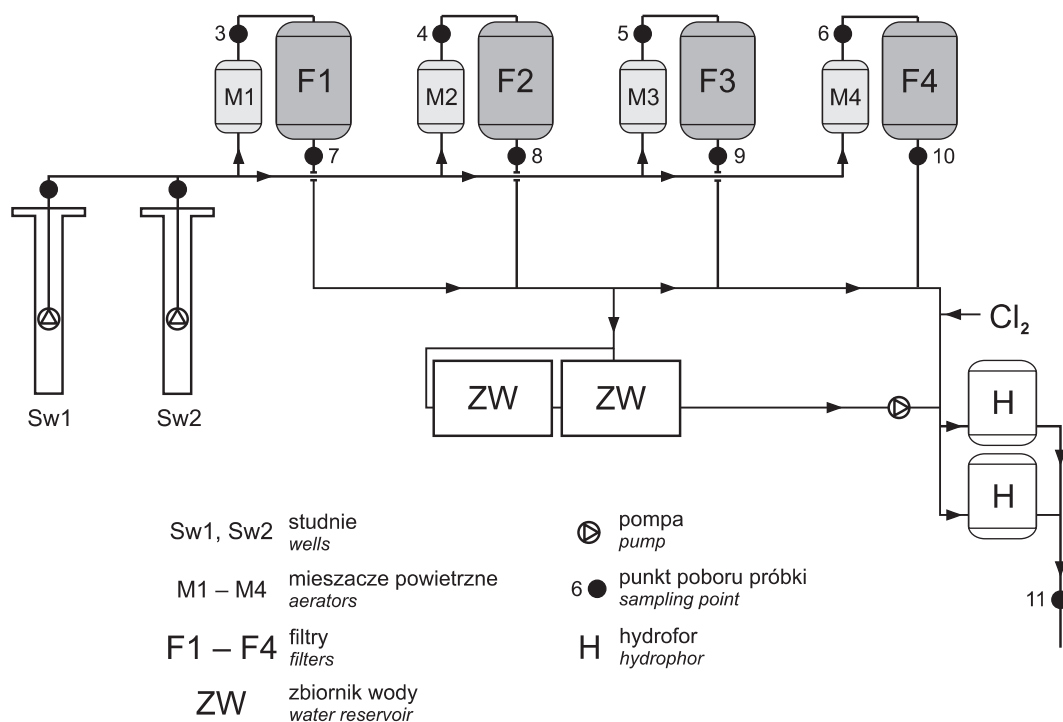


Fig. 3. Schemat technologiczny ujęcia Bogucin

Technical scheme of Bogucin intake

Oznaczenia zawartości metali i metaloidów wykonało akredytowane laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej, w Krakowie. Zastosowano metodę atomowej spektrometrii emisyjnej ze

wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP–OES) oraz metodę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP–MS).

WYNIKI BADAŃ

Wyniki oznaczeń metali i metaloidów w wodach ze studni wskazały na wysokie zawartości żelaza i manganu, znacznie przekraczające wartości dopuszczalne w wodach przeznaczonych do spożycia (tab. 1). Występowanie podwyższonych stężeń żelaza i manganu w wodach podziemnych jest w Polsce zjawiskiem typowym (Świączak i in., 2008). Należy także wspomnieć, iż w niewielkiej odległości na południowy zachód od Bogucina znajduje się, słynące z wód żelazistych, czerpanych z utworów wieku kredowego, uzdrowisko Nałęczów (Dowgiałło i in., 1969). Wody z ujęcia w Bogucinie odpowiadają typem chemicznym ($\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$) wodom z Nałęczowa.

Nieco wyższe stężenia żelaza zaobserwowano w wodzie ze studni nr 2, jednak stężenia manganu w wodzie z tej studni były w przybliżeniu dwukrotnie niższe niż w wodzie ze studni nr 1. Bezpośrednio przed okresem prowadzenia próbowania pracowała studnia nr 2, zaś studnia nr 1 była nieaktywna przez okres około tygodnia.

Zawarte w wodzie żelazo może mieć pochodzenie naturalne, gdyż w nadkładzie zasadniczej, kredowej warstwy wodonośnej występują utwory czwartorzędowe. Biorąc pod uwagę tryb pracy studni – okresowe, cykliczne działanie –

łatwo można wyjaśnić przedostawanie się do wody produktów utlenienia żelaza ze strefy wahań zwierciadła wód podziemnych. Zróżnicowanie zawartości manganu może być wynikiem zróżnicowania dróg zasilania omawianych studni. Mimo że zlokalizowane są w odległości 10–15 m od siebie mogą do nich dopływać wody prowadzone różnymi systemami szczelin, co w górotworze o charakterze szczelinowym jest zjawiskiem często spotykanym. O szczególnej roli szczelin w kształtowaniu warunków przepływu w kredzie lubelskiej wypowiadało się wcześniej wielu autorów (Herbich, 1980; Krajewski, 1984; Krajewski, Motyka 1999).

Wody pobrane bezpośrednio ze studni zawierają arsen w stężeniach dochodzących do $29 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Nieco wyższe stężenia odnotowano w wodzie ze studni nr 1 (tab. 1.) Stwierdzona zawartość arsenu jest wyraźnie wyższa od typowych dla czystych wód podziemnych w Polsce (Macioszczyk, 1987). Nie jest to jednak wartość niespotykana w rejonie lubelskim. Według wyników monitoringu chemicznego prowadzonego przez Państwową Służbę Hydrogeologiczną, w roku 2009 w otworze „Sadurki”, zlokalizowanym około 10 km na południe od Bogucina, stwierdzono występowanie arsenu w stężeniu $35 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Kazimierski, 2010). Ponad-

Tabela 1

**Stężenia wybranych metali i metaloidów
w wodach ujmowanych studniami ujęcia w Bogucinie**
Concentrations of selected metals and metalloids
in raw water from Bogucin intake

Badany parametr	Punkt poboru próbek (zgodnie ze schematem stacji uzdatniania wody – fig. 3)			
	studnia nr 1		studnia nr 2	
	próbka A	próbka B	próbka A	próbka B
	[mg/dm ³]			
Arsen	0,029	0,029	0,023	0,020
Żelazo	2,15	2,47	3,27	2,78
Mangan	0,665	0,666	0,268	0,266
Antymon	<0,0002	<0,0002	0,0004	0,0002
Chrom	0,007	0,006	0,010	0,009
Kadm	<0,0003	<0,0003	0,0008	<0,0003
Nikiel	0,004	0,005	0,017	0,007
Ołów	0,0007	0,0004	0,0043	0,0004
Selen	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Sód	7,74	7,77	9,24	9,09

Tabela 2

Zawartości wybranych składników w wodzie na kolejnych stopniach uzdatniania na ujęciu w Bogucinie

Concentrations of selected elements during treatment processes at Bogucin treatment station

Badany parametr	Numer próbki (zgodnie ze schematem stacji uzdatniania wody – fig. 3)									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	dopuszczalne stężenie*
	woda po procesie aeracji				woda po procesie filtracji				woda uzdatniona	
	[mg/dm ³]									
Arsen	0,022	0,021	0,020	0,021	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	0,010
Żelazo	3,95	3,49	3,08	2,98	0,04	0,02	0,03	0,02	0,01	0,200
Mangan	0,271	0,268	0,263	0,273	0,059	0,038	0,032	0,021	0,025	0,050
Antymon	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,005
Chrom	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007	0,007	0,007	0,050
Kadm	<0,0003	0,0007	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,005
Nikiel	0,010	0,009	0,008	0,008	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,020
Ołów	0,0005	0,0012	0,0005	0,0021	0,0005	0,0009	0,0002	0,0006	0,0007	0,025**
Selen	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,010
Sód	9,10	9,11	9,16	9,14	9,33	9,18	9,23	9,25	9,10	200

* wg rozporządzenia Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010

** – zaostrożenie do 0,01 mg/dm³ od 1.1.2013

normatywne stężenia arsenu w wodzie z tego otworu, wynoszące 28 µg/dm³, stwierdzano także w latach poprzednich (Kazimierski, 2009). Wiek utworów wodonośnych w otworze „Sadurki”, podobnie jak w studniach ujęcia w Bogucinie, określany jest, jako paleoceński. Warstwę wodonośną stanowią utwory piaszczyste. Występowanie arsenu w omawianym rejonie można uznać za zjawisko naturalne, najprawdopodobniej związane z występowaniem glaukonitów wieku paleoceńskiego. Glaukonity mogą zawierać w swoim składzie kilkuprocentowy udział minerałów pakietowych (Krzowski, 1993), dodatkowo „wspomagające” wiązanie arsenu. Po zmianie warunków utleniająco-redukcyjnych dochodzić może do uwalniania arsenu do środowiska wodnego. Brak jednak wystarczających przesłanek do ustalenia pierwotnego pochodzenia arsenu. Wody ujmowane studniami ujęcia Bogucin nie zawierają ponadnormatywnych stężeń innych metali (tab. 1).

Zastosowana na stacji w Bogucinie technologia uzdatniania wody pozwala na znaczne obniżenie zawartości żelaza, manganu i arsenu. Następuje spadek zawartości w wodzie żelaza do poziomu 0,01 mg/dm³, a manganu do stężenia 0,025 mg/dm³. Dodatkowo zawartość arsenu spada do poziomu 3 µg/dm³ (tab. 2). Arsen jest usuwany z wody w procesie sorpcji na wytrącających się w czasie uzdatniania tlenkach żelaza i manganu, które następnie zatrzymywane są w złożu filtracyjnym. Efekty eliminacji analizowanych metali wynoszą odpowiednio 99% dla żelaza, 92% dla manganu i 86% dla arsenu. Zawartości w wodzie arsenu, żelaza i manganu zostają obniżone do poziomu znacznie poniżej wartości dopuszczalnych, rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 (z późniejszymi zmianami), w wodach przeznaczonych do spożycia, czyli 10 µg As/dm³, 200 µg Fe/dm³ i 50 µg Mn/dm³.

WNIOSKI

Badania przeprowadzone w obszarze fragmentu Płaskowyżu Nałęczowskiego pozwoliły na ustalenie, iż wody podziemne z utworów kredowych i paleoceńskich w rejonie Lublina zawierają naturalnie wysokie stężenia żelaza (do 3,27 mg/dm³), manganu (do 0,667 mg/dm³) i arsenu (do 29 µg/dm³). Pochodzenie tych pierwiastków wiązać można z występowaniem w tym obszarze osadów zawierających glaukonit.

Stwierdzone stężenia Fe, Mn i As są znacznie wyższe od wartości dopuszczalnych w wodach przeznaczonych do spo-

życia i wody te wymagają uzdatniania – odżelaziania, odmanganiania i usunięcia arsenu. Powszechnie stosowana technologia polegająca na napowietrzaniu wody i filtracji na filtrach pospiesznych, pozwala na obniżenie zawartości żelaza i manganu do poziomu poniżej wartości dopuszczalnych pod warunkiem zastosowania procesu wielostopniowego. Stopień redukcji zawartości żelaza jest zazwyczaj wyższy niż manganu. Obniżenie zawartości w wodzie arsenu następuje w wyniku współstrącania i adsorpcji na powstających w procesie uzdatniania wodorotlenkach Fe(III)

i Mn(IV). Zjawiska te umożliwiają obniżenie zawartości arsenu do poziomu $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Niezbędne są dalsze badania zmierzające do ustalenia pierwotnego pochodzenia arsenu zawartego w wodach podziemnych w badanym rejonie.

Podziękowania. Autorzy dziękują wójtowi gminy Garbów Panu Kazimierzowi Firley za udostępnienie materiałów

dotyczących wskaźników jakości wody oraz stosowanych technologii uzdatniania wody w gminie, a także Pani Alfreddie Sykut za okazaną pomoc podczas wizyty w gminie.

Praca powstała dzięki finansowaniu ze środków na działalność statutową AGH w Krakowie (WGGiOŚ, 11.11.140.026).

LITERATURA

- DOWGIAŁŁO J., KARSKI A., POTOCKI I., 1969 — Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol., Warszawa.
- GIS 2008 — Stan sanitarny kraju 2007, Główny Inspektor Sanitarny. Warszawa.
- GIS 2009 — Stan sanitarny kraju 2008, Główny Inspektor Sanitarny. Warszawa.
- HERBICH P., 1980 — Tektoniczne uwarunkowania horyzontalnej anizotropii wodoprzepuszczalności utworów górnej kredy rejonu Chełma. *Tech. Poszuk. Geol.*, **19**, 3: 27–32.
- IWA, 2004 — The Bonn Charter for safe drinking water, International Water Association, September 2004.
- KAZIMIERSKI B. (red), 2010 — Rocznik Hydrogeologiczny Państwowej Służby Hydrogeologicznej. Rok hydrologiczny 2009. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy. Warszawa.
- KAZIMIERSKI B. (red), 2009 — Rocznik Hydrogeologiczny Państwowej Służby Hydrogeologicznej. Rok hydrologiczny 2008. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy. Warszawa.
- KLECZKOWSKI A.S. (red), 1990 — Mapa obszarów Głównych Zbiorników Wód Podziemnych wymagających szczególnej ochrony 1:500 000. AGH Kraków.
- KRAJEWSKI S., 1984 — Wody szczelinowe kredy lubelskiej. *Prz. Geol.*, **32**, 6: 359–364.
- KRAJEWSKI S., MOTYKA J., 1999 — Model sieci hydraulicznej w skałach węglanowych w Polsce. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **388**: 115–138.
- KRZOWSKI Z., 1993 — Trzeciorzędowe osady glaukonitowe na Wyżynie Lubelskiej w świetle geochronologii izotopowej glaukonitu. *Pr. nauk. Politech. Lubelskiej*, **231**.
- LIS J., PASIECZNA A., 2005 — Atlas geochemiczny Polski 1:2 500 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., 1987 — Hydrogeochemia. Wyd. Geol. Warszawa.
- PACZYŃSKI B. (red.), 1995 — Atlas hydrogeologiczny Polski. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- PRUSS A., JEŻ-WALKOWIAK J., SOZAŃSKI M.M. 2009 — Arsenic in groundwater at Poland and possibilities of its removal. Cost Action 637, 3rd International Conference, Ioannina, Greece, 21–23 October 2009.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. 2007 Nr 61, poz.417
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. 2010 nr 72 poz. 466.
- SUN G., 2004 — Arsenic contamination and arsenicosis In China, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **198**: 272–282.
- SZCZEPANOWSKA I., OBUCHOWSKI A., RACHWALD J., 2006 — Program ochrony środowiska na lata 2006–2014. Gmina Garbów. Lublin.
- ŚWIĄTCHAK J., SKOTAK K., BRATKOWSKI J., WITCZAK S., POSTAWA A., 2008 — Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce: 289–301. XX Jubileuszowa-Krajowa, VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Zaopatrzenie w Wodę, Jakość i Ochrona Wód”, Gniezno.
- WATANABE C., KAWATA A. i in., 2004 — Water intake in an Asian population living in arsenic-contaminated area. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **198**: 272–282.
- YOSHIDA T., YAMAUCHI H., SUN G.F., 2004 — Chronic health effects in people exposed to arsenic via the drinking water: dose-response relationship in review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, **198**: 243–252.

SUNMMARY

Historically, arsenic was not considered to be a problem but when the earlier drinking water directive of 1980 was revised in 1998, the former standard of $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ was tightened to $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. This new limit is exceeded by some groundwaters especially those in contact with volcanic rock, but also in relatively young waters occurring in Quaternary and Neogene-Paleogene deposits.

Arsenic exists in water in various speciation forms depending on solution chemistry. There are usually two soluble forms of arsenic in water, arsenate (As V) and arsenite (As III), occurring in several forms. At typical pH conditions of natural water (pH 6.5–8), As(V) exists as an anion, while As(III) remains as a neutral molecule. Consequently, these two arsenic species are subjected to different separation

mechanisms whereby the traditional treatment processes are more effective at removing arsenate but not arsenite.

According to Annual reports by Sanitary Inspection prior to 2007, arsenic concentrations in raw waters near Lublin (east Poland) were up to $26.6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

In 2010 Arsenic concentrations ranging from 20 to $29 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ were discovered in Bogucin intake exploiting water from Cretaceous-Paleocene semi confined aquifer. Together with arsenic high concentrations of iron (over

$3 \text{ mg}/\text{dm}^3$) and manganese (up to $0.67 \text{ mg}/\text{dm}^3$) were present. Treatment processes such aeration and filtration are implemented in order to achieve acceptable content of iron and manganese, before water is supplied to consumers. During treatment iron concentration was reduced to $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ while manganese concentration was reduced to $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Due to co precipitation processes during treatment concentration of arsenic decreases to $3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ thus treated water supplied to consumers meets all sanitary standards.

