



Pracownia studencka  
**Katedry Analizy Środowiska**

# **Teoria do ćwiczeń laboratoryjnych**

**Ćwiczenia nr 1-3**

**Monitoring jakości wody**

**MONITORING ŚRODOWISKA**

Gdańsk, 2010

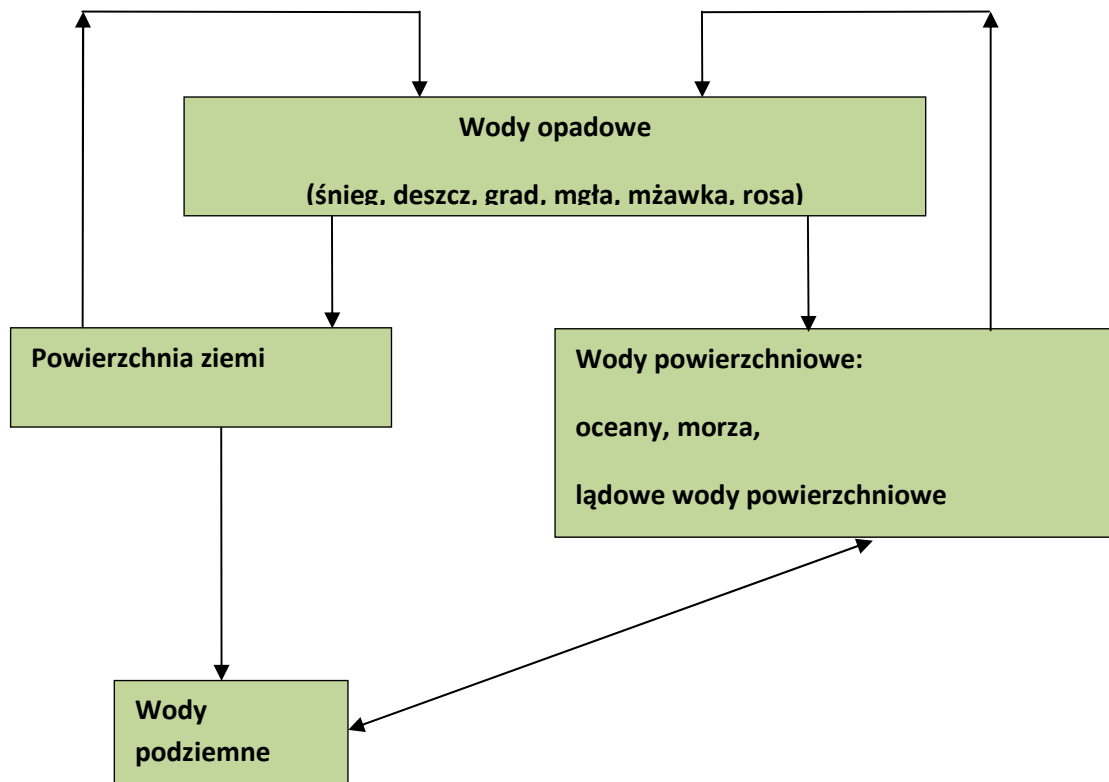
# 1. Wprowadzenie

Wszystkie wody znajdujące się na powierzchni Ziemi (wody powierzchniowe) tworzą hydrosferę o masie ok.  $1,35 \times 10^{18}$  t (z czego 98% to morza i oceany, tylko 2% udział mają wody lądowe). Woda hydrosfery to rozcieńczony roztwór różnych związków chemicznych. Na tej podstawie wody dzieli się na słodkie i słone (Tab. 1).

Jony	Wody	
	morskie	rzeczne
Na <sup>+</sup>	10500	7,6
K <sup>+</sup>	400	2
Mg <sup>2+</sup>	1300	4,5
Ca <sup>2+</sup>	400	19,5
Cl <sup>-</sup>	19000	8,9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2700	16,2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	140	65,5

Tab. 1. Zawartość podstawowych jonów w wodach morskich i rzecznych (mg/dm<sup>3</sup>).

Wody naturalne występują w przyrodzie w ciągłym cyklu obiegowym (Rys.1). Są to wody opadowe, powierzchniowe i podziemne.



Rys. 1. Schemat cyrkulacji wody w środowisku naturalnym.

W czasie cyrkulacji do wód naturalnych przedostają się substancje organiczne, nieorganiczne, w tym również gazy, których skład zależy od wprowadzających je, poszczególnych elementów środowiska.

## 2. Źródła zanieczyszczeń wód naturalnych

### 2.1. Wody opadowe

Zanieczyszczenia wód opadowych zależą od zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Są nimi:

- gazy ( dwutlenek węgla, azot, amoniak, siarkowodór, dwutlenek siarki i in. – **patrz: „Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego”**),
- ciecze i substancje stałe rozpuszczone w wodzie (azotany, wodorowęglan amonu, chlorek i siarczan(VI) sodu, kwas siarkowy(VI), produkty niepełnego spalania paliw, chemiczne środki chwastobójcze, owadobójcze, grzybobójcze i in.),
- ciała stałe (nierozpuszczalne sole nieorganiczne magnezu i wapnia, metale ciężkie,

pierwiastki radioaktywne, pył, sadze, pyłki roślinne, mikroorganizmy).

Wody opadowe nie nadają się do picia bez uzdatniania, mogą być natomiast używane do innych potrzeb. Są wodami miękkimi o zasoleniu do kilkudziesięciu  $\text{mg/dm}^3$ .

## 2.2. Wody powierzchniowe

Wody opadowe dostają się do wód powierzchniowych bezpośrednio lub po zetknięciu z ziemią, spływając do rzek, jezior i innych zbiorników powierzchniowych. Kontakt z ziemią zmienia ich skład fizyczno-chemiczny i mikrobiologiczny. Wody powierzchniowe mają większe zasolenie niż opadowe (do  $500 \text{ mg/dm}^3$ ) i większą twardość ogólną (10 – 15 stopni twardości, co odpowiada  $60\text{-}90 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ ).

Skład wody w zbiorniku powierzchniowym zależy od składu wód opadowych i od jego zlewni czyli obszaru, z którego spływają do niego wody opadowe. Zlewnie są podstawą podziału państwa na jednostki hydrograficzne. Główny podział hydrograficzny to obszary - jednostki hydrograficzne najwyższego rzędu. Teren Polski obejmuje następujące obszary:

- 1 - dorzecze Odry,
- 2 - dorzecze Wisły,
- 3 - zlewnia Zalewu Szczecińskiego,
- 4 - dorzecza rzek przymorza,
- 5 - zlewnia Zalewu Wiślanego,
- 6 - dorzecze Niemna,
- 7 - dorzecze Dniestru,
- 8 - dorzecze Dunaju,
- 9 - dorzecze Łaby.

Skład wód powierzchniowych zależy od: czasu kontaktu z glebą, rodzaju gleby, zagospodarowania zlewni i związanego z nim zanieczyszczenia gleby, pory roku i intensywności opadów oraz warunków geograficznych, jak: ukształtowanie oraz pokrycie terenu. Wody powierzchniowe są zwykle zanieczyszczone również dlatego, że odprowadzane są do nich ścieki (przemysłowe i komunalne) nie zawsze dostatecznie oczyszczone. Zanieczyszczenia mogą przedostawać się do wód bezpośrednio lub pośrednio.

- Bezpośrednio - powierzchniowe wody śródlądowe, morskie wody przybrzeżne, wody atmosferyczne, wody glebowe i płytkie wody gruntowe mogą zostać zanieczyszczone

ściekami przemysłowymi i komunalnymi, ługowaniem różnych substancji chemicznych z wysypisk odpadów, opadami pyłów atmosferycznych, wymywaniem z gleb zawierających nawozy mineralne oraz środki ochrony roślin.

- Pośrednio - ścieki komunalne, przemysłowe i kopalniane w bezpośrednim sąsiedztwie powodują wyraźny wzrost stężenia pierwiastków śladowych w wodzie, osadach dennych i organizmach wodnych. Część tych zanieczyszczeń może być przenoszona dalej, w ciekach wodnych. Wody kopalniane mogą migrować na znaczne głębokości, powodując zanieczyszczenie wód wglębnych.

Rodzaj i ilość zanieczyszczeń wprowadzanych do wód powierzchniowych decyduje nie tylko o ich jakości, ale również o stanie związanych z nimi ekosystemów. Przypadkowe, krótkotrwałe zanieczyszczenia wód powierzchniowych są usuwane przez samooczyszczanie w procesach biochemicznych, w których dochodzi do rozkładu związków organicznych na proste związki nieorganiczne, takie jak: CO<sub>2</sub>, sole kwasu azotowego i siarkowego i wodę.

Parlament Europejski ustanowił tzw. "Ramową Dyrektywę Wodną" określającą zasady polityki wodnej, której głównymi celami są: ochrona wód przed zanieczyszczeniem, zapobieganie degradacji wód oraz poprawa stanu ekosystemów wodnych. Zgodnie z tymi zasadami, podstawą polityki wodnej w Polsce jest obserwacja i kontrola jakości wód powierzchniowych poprzez monitoring diagnostyczny (kontrolny), operacyjny (uzupełniający) i badawczy.

Monitoring kontrolny obejmuje ocenę stanu wód oraz ocenę długoterminowych zmian tego stanu na podstawie pomiaru szerokiego spektrum wskaźników chemicznych, biologicznych, fizyko-chemicznych i hydromorfologicznych. Wyniki pomiarów służą również do opracowywania planów zagospodarowania wód w danej zlewni.

Wody, których stan jest słaby lub zły, nie gwarantujący poprawy w ciągu kilku najbliższych lat, objęty jest monitoringiem operacyjnym. Monitoring operacyjny obejmuje badanie wskaźników podstawowych i specyficznych, zależnych od rodzaju presji i wykorzystywany jest od oceny krótkoterminowych zmian jakości wód.

Monitoring badawczy stosuje się do tych wód, które nie zostały dotąd rozpoznane. Stosowany jest często przy realizacji Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego.

Na podstawie wyników badań monitoringowych, wody powierzchniowe poddaje się ocenie ogólnej ich jakości oraz odrębnie klasyfikacji wód powierzchniowych przeznaczonych dla wodociągów, wód powierzchniowych przeznaczonych dla kąpielisk i wód powierzchniowych będących środowiskiem życia ryb.

Oceny ogólnej jakości wód powierzchniowych dokonuje się na podstawie wartości 52

wskaźników fizyko-chemicznych i biologicznych. Wyróżnia się 5 klas czystości wód:

**I** - wody bardzo dobrej jakości, dla których wartości poszczególnych wskaźników jakości kształtowane są tylko poprzez naturalne procesy zachodzące w warstwie wodonośnej,

Przypisanie klasy czystości wody odbywa się na podstawie pomiarów wykonywanych 1 raz w miesiącu. Woda należy do danej klasy, jeśli odpowiednia ilość próbek (np. dla wód wodociągowych - 95%) nie przekracza granicznych wartości 52 wskaźników.

Woda pitna w Polsce pochodzi w porównywalnych ilościach z wód powierzchniowych i wód gruntowych (studni) i w niewielkiej ilości z ujęć głębinowych.

**II** - wody dobrej jakości, dla których wartości wskaźników jakości wody nie wskazują na źródło antropogeniczne,

**III** - wody zadowalającej jakości, wartości wskaźników jakości wody są podwyższone w wyniku naturalnych procesów lub słabego działania antropogenicznego,

**IV** - wody niezadowalającej jakości; wartości wskaźników jakości wody są podwyższone w wyniku naturalnych procesów lub słabego działania antropogenicznego, a wartości większości ich przekraczają wartości dopuszczalne dla wody przeznaczonej do picia,

**V** - wody złej jakości; wartości wskaźników jakości wody dowodzą antropologicznego pochodzenia zanieczyszczeń.

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 23 grudnia 2002 r. w sprawie kryteriów wyznaczenia wód wrażliwych na zanieczyszczenie związkami azotu ze źródeł rolniczych (Dz. U. Nr 241, poz. 2093) wody podziemne klasyfikuje się też na podstawie zawartości azotanów. Wody powierzchniowe, które mogą być wykorzystane do produkcji wody pitnej klasyfikuje się wg 3 kategorii:

- **kategoria A1** — woda najlepszej jakości (odpowiada jej klasa I czystości wód), wymagająca jedynie prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji,
- **kategoria A2** — woda gorszej jakości (klasa II i III czystości wód), wymagająca typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania wstępnego, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, dezynfekcji (chlorowania końcowego),
- **kategoria A3** — woda słabej jakości (odpowiada jej klasa IV czystości wód), wymagająca wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym, dezynfekcji (ozonowania, chlorowania końcowego).

Kategorie jakości wód przeznaczonych do spożycia ocenia się na podstawie parametrów przedstawionych w Tabeli 1. W tabeli podane są wartości dopuszczalne (dotyczą oceny łagodniejszej) i zalecane (dotyczą oceny ostrzejszej). Ocena ostrzejsza jest wymagana w przypadku ujęć wodnych zaopatrujących powyżej 100 000 ludności i przy kategorii A3. Dane umieszczone w tabeli określają kategorie wód przed ich uzdatnianiem.

Ocenę jakości wód powierzchniowych przeznaczonych do kąpielisk przeprowadza się na podstawie pomiarów 15 wskaźników bakteriologicznych i fizykochemicznych dotyczących wód naturalnych (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 16 października 2002r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach, Dz. U. nr 183, poz.1530). W rozporządzeniu podany jest wykaz wskaźników i ich wartości pożądane i dopuszczalne oraz częstotliwość pomiarów. Ocenę przeprowadza się po rocznym okresie obserwacji i jest ona pozytywna, gdy 80 % próbek odpowiada wymaganiom bakteriologicznym a 95% próbek - pozostałym wymaganiom.

Ocenę jakości wód naturalnych, będących środowiskiem życia ryb (nie dotyczy hodowli ryb) dokonuje w skali roku na podstawie wielkości 14 wskaźników fizykochemicznych, mierzonych 1 raz na miesiąc. Rozporządzenie MŚ z dn. 4 października 2002 r. w sprawie warunków, jakim powinny odpowiadać wody śródlądowe będące środowiskiem życia ryb w warunkach naturalnych, Dz. U. nr 176, 2002 r. ustala, jakim warunkom powinny odpowiadać wody będące środowiskiem naturalnym dla ryb łososiowatych (wyższa jakość) i ryb karpowatych (niższa jakość).

W Tabeli 2 przedstawiono parametry wód kategorii A1, A2 i A3.

L.p.	Wskaźniki jakości wody	Jednostki miary	Wartości graniczne wskaźników jakości wody					
			A1		A2		A3	
			Zalecane	Dopuszczalne	Zalecane	Dopuszczalne	Zalecane	Dopuszczalne
1	pH		6,5-8,5	6,5-8,5	5,5-9,0	5,5-9,0	5,5-9,0	5,-9,0
2	Barwa	mg/l	10	2) 20*	50	2) 100*		2) 200*
3	Zawiesiny ogólne	mg/l	25	25		30		35
4	Temperatura	°C	22	2) 25*	22	2) 25*	22	2) 25*
5	Przewodność	µS/cm przy 20 °C	1000	1000	1000	1000	1000	1000
6	Zapach	Stopień rozcieńczenia przy 25 °C	3	3	10	10	20	20
7	Azotany	mg/l	25	2) 50*		2) 50*		2) 50*

8	Fluorki	mg/l	0,7-1,0	1,5*	0,7-1,7	1,5	0,7-1,7	1,5
9	Żelazo	mg/l	0,1	0,3*	1,0	2,0*	1,0	2,0
10	Mangan	mg/l	0,05	0,05	0,1	0,1	1,0	1,0
11	Miedź	mg/l	0,02	0,05 <sup>2</sup> 0,05* )	0,05	0,05	1,0	0,5
12	Cynk	mg/l	0,5	3,0*	1,0	5,0*	1,0	5,0*
13	Bor	mg/l	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
14	Nikiel	mg/l		0,05		0,05		0,2
15	Wanad	mg/l		1,0		1,0		1,0
16	Arsen	mg/l	0,01	0,05*		0,05*	0,05	0,05*
17	Kadm	mg/l	0,001	0,005*	0,001	0,005*	0,001	0,005*
18	Chrom ogólny	mg/l		0,05*		0,05*		0,05*
19	<sup>+6</sup> Chrom	mg/l		0,02*		0,02*		0,02*
20	Ołów	mg/l		0,05*		0,05*		0,05*
21	Selen	mg/l		0,01*		0,01*		0,01
22	Rtęć	mg/l	0,0005	0,001*	0,0005	0,001*	0,0005	0,001*
23	Bar	mg/l		0,1*		1,0*		1,0*

\* - wody spełniają wymagania, jeżeli wskaźniki jakości wody oznaczone gwiazdką (\*) nie są przekraczane w 95% próbek dla danej kategorii jakości wody, pozostałe wskaźniki jakości wody nie mogą być przekraczane w 90 % próbek dla danej kategorii jakości wody.

2)

– Odstępstwa dopuszczalne z powodu wyjątkowych warunków, określonych w § 4 ust.2 rozporządzenia.

Tab. 2. Wymagania, jakim powinny odpowiadać kategorie jakości wody A1 – A3. Załącznik nr 1 do rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. (poz. 1728).

### 2.3. Wody podziemne

Wody opadowe, po przefiltrowaniu przez przepuszczalne warstwy gruntu, wypełniają wolne przestrzenie między ziarenkami piasku i szczeliny w spękanych skałach, tworząc wody podziemne. Wodonośne warstwy piasku znajdują się między nieprzepuszczalnymi warstwami gliny czy iłów. Skład wód podziemnych zależy od czynników naturalnych, takich jak: wietrzenie skał, erozja gleby, rozkład materii roślinnej oraz od czynników antropogenicznych. W czasie filtracji do głębszych warstw gruntu, której prędkość jest mała, zachodzą procesy biochemiczne i sorpcyjne, dlatego wody podziemne nie są zbyt zanieczyszczone fizyko-chemicznie czy bakteriologicznie. Najbardziej zanieczyszczone są wody zaskórne, które znajdują się nad powierzchniową warstwą



nieprzepuszczalną. Im wodonośne warstwy piasku znajdują się głębiej i od powierzchni oddziela je więcej warstw nieprzepuszczalnych, tym woda zawiera mniej zanieczyszczeń (wody głębinowe). Najbardziej oczyszczone są wody wgłębne (wody artezyjskie), zalegające na głębokości ponad 20 m. Wody artezyjskie mogą być bezpośrednio używane do spożycia, jeśli zawartość soli (np. manganu, czy żelaza) jest odpowiednia dla wody pitnej.

Wg Ramowej Dyrektywy Wodnej Unii Europejskiej (z dn. 23 października 2000 r. – 2000/60/EC) i polskiego Prawa Wodnego (z dn. 18 lipca 2001 r., Dz. U. Nr 115, z późniejszymi zmianami) wody podziemne jako integralna część środowiska naturalnego podlegają ochronie. Ochrona wód podziemnych obejmuje:

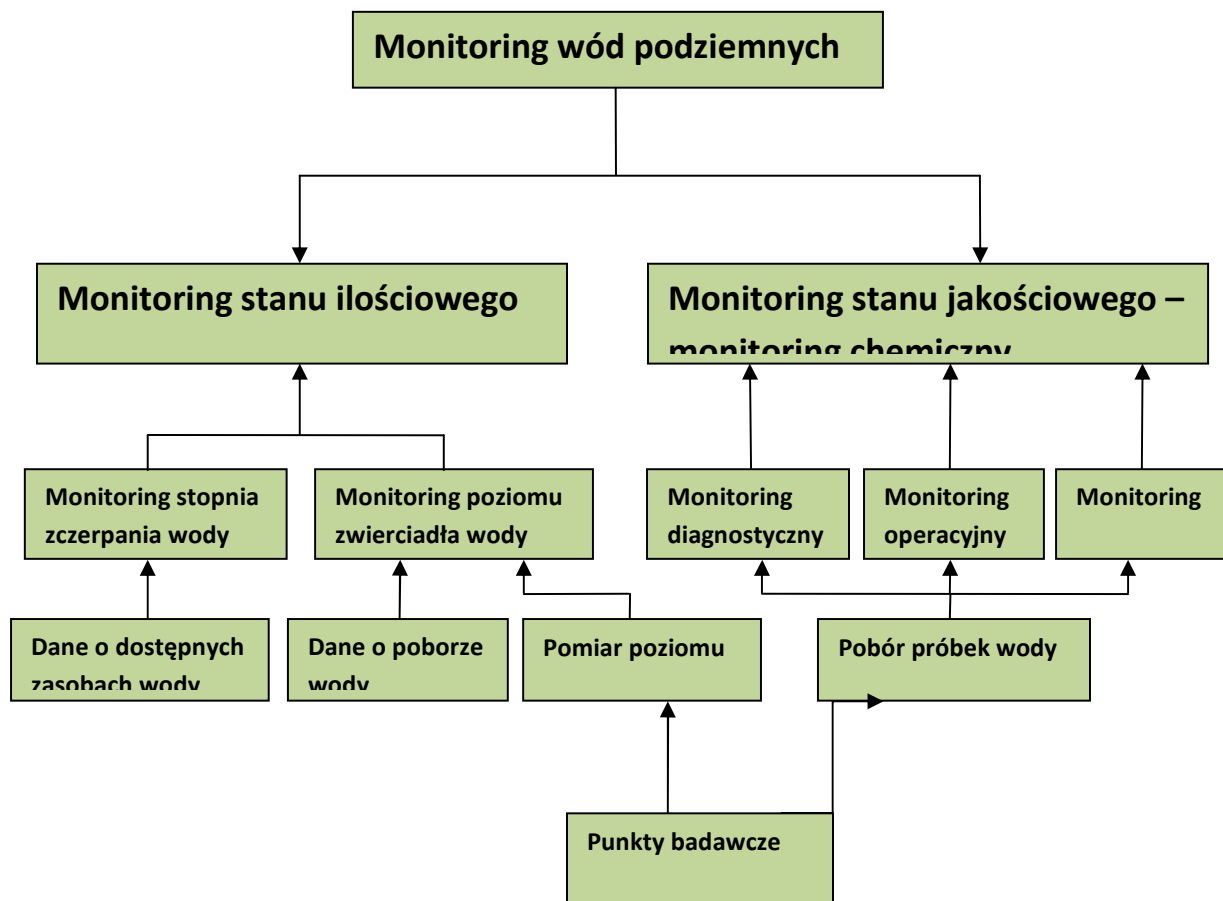
- utrzymanie równowagi między zasilaniem wód podziemnych a ich poborem,
- zapobieganie niekorzystnym zmianom stanu chemicznego wody i jej ilości,
- zmianie kierunku niekorzystnych trendów wzrostu zanieczyszczeń antropogenicznych,
- zachowanie lub osiągnięcie dobrego stanu ilościowego i jakościowego (chemicznego).

Kontrola stanu wód podziemnych wymaga wyznaczenia punktów poboru, które będą odpowiadały właściwym do wykorzystania zasobom wody, skali zaopatrzenia w wodę, warunkom hydrogeologicznym warstw wodonośnych (np. kierunkowi spływu wód podziemnych, które określa Mapa Hydrologiczna Polski) i lokalizacji obszarów chronionych. Kryteria wyboru punktów poboru wody muszą również uwzględniać obszary o wzmożonej antropopresji, by móc oceniać zagrożenia dla używanych warstw wodonośnych, śledzenie stopnia ich degradacji oraz określenie trendów i szybkości zmian. Punkty poboru wody to studnie wiercone, piezometry, studnie kopane i źródła. Strukturę krajowego monitoringu wód podziemnych przedstawiono na Rys. 2.

Badania jakości wód obejmują:

wskaźniki fizyko-chemiczne (odczyn, przewodność elektryczna właściwa, twardość ogólna, rozpuszczony węgiel organiczny, suma substancji rozpuszczonych, zasadowość mineralna i zasadowość ogólna),

wskaźniki chemiczne, takie jak pierwiastki (arsen, bar, bor, chrom, cynk, glin, kadm, lit, magnez, mangan, miedź, nikiel, ołów, potas, sód, stront, wanad, wapń i żelazo), związki chemiczne (amoniak, azotany(III), azotany(V), chlorki, cyjanki, fluorki, fosforany(V), krzemionka, siarczany(VI), węglany i wodorowęglany). Pomiary i badania wykonywane są raz w roku.



Rys. 2. Schemat działania monitoringu wód podziemnych.

## 2.4. Ścieki

Wody, które zostały zanieczyszczone w obiegach bytowo-gospodarczych, komunalnych, przemysłowych i innych nazywa się ściekami. Na zanieczyszczenia składają się substancje organiczne, nieorganiczne, radioaktywne lub/i mikroorganizmy. Skład ścieków zależy od procesów, jakim były poddawane wody, dlatego ścieki dzieli się na:

- bytowo-gospodarcze,
- przemysłowe,
- miejskie,
- opadowe (wody opadowe zmywające powierzchnię ziemi).

Ścieki odprowadza się do zbiorników wód powierzchniowych. W zbiornikach powierzchniowych zachodzą procesy samooczyszczania pod warunkiem, że zdolność samooczyszczania zbiornika jest wystarczająca. Jeśli nie, ścieki muszą być poddane oczyszczeniu w takim stopniu, aby nie przekraczały możliwości zbiornika do ich unieszkodliwiania.

Ścieki miejskie, czy bytowo gospodarcze zawierają dużo materii organicznej (wydzieliny ludzi i zwierząt, odpadki organiczne, wody z mycia i prania itp.) i stanowią zagrożenie epidemiologiczne z powodu dużego namnożenia bakterii również chorobotwórczych. Duże ilości materii organicznej zwiększają zapotrzebowanie tlenu w zbiornikach naturalnych i zagrażają życiu biologicznemu.

Ścieki przemysłowe, choć nie stanowią zagrożenia bakteriologicznego, zawierają często substancje nie ulegające biodegradacji w zbiornikach naturalnych (np. pestycydy, masy plastyczne, związki powierzchniowo czynne czy inne) lub wręcz substancje toksyczne (np. cyjanki, sole ołowiu, rtęci, arsenu). Nawet nietoksyczne chlorki, siarczany, fosforany nieorganiczne stają się szkodliwe, jeśli są wprowadzane ze ściekami w dużych stężeniach. Oczyszczanie ścieków generuje osady ściekowe zawierające duże ilości substancji organicznych i nieorganicznych, czasami również groźne bakterie. Osady te muszą ulegać przeróbce.

Duże trudności w oczyszczaniu sprawiają odcieki ze składowisk odpadów komunalnych. Powodem trudności jest zmieniający się skład odcieków, zależny od rodzaju odpadów i czasu eksploatacji wysypiska. Wraz z czasem składowania zwiększa się ilość wielkocząsteczkowych związków organicznych opornych na biodegradację.

### **3. Zanieczyszczenia wód**

W wodach znajduje się szeroka gama związków organicznych różnego pochodzenia. Wśród substancji pochodzenia naturalnego można wymienić związki: humusowe, chlorofil, produkty przemiany materii organizmów żywych, związki pochodzące z rozkładu obumarłych części roślin i zwierząt. Człowiek wprowadził do naturalnego środowiska wodnego wiele niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych, takich jak: pestycydy, fenole, jedno- lub wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ftalany, barwniki organiczne, substancje powierzchniowo czynne, substancje ropopochodne, oleje, tłuszcze i inne. Substancje te dostają się do wody czasami w sposób niezamierzony, z powodu awarii rurociągów, katastrof zbiornikowców. W większości jednak wprowadzane są z nieoczyszczonymi lub źle oczyszczonymi ściekami, z odciekami hałd górniczych czy wysypisk odpadów i bezpośrednio przez stosowanie środków ochrony roślin i nawozów. Coraz częściej mówi się o zagrożeniu środkami utrwalającymi żywność, lekami weterynaryjnymi, powszechnie stosowanymi środkami przeciwbólowymi, hormonalnymi oraz produktami ich przemian w organizmie i środowisku naturalnym.

Substancje obecne w wodzie można ogólnie podzielić na nieorganiczne (mineralne) i

organiczne. Taki podział niewiele mówi o przydatności wody do spożycia. Substancje znajdujące się w wodzie podzielono więc na 3 kategorie:

- związki bezpośrednio szkodliwe dla zdrowia (trucizny, metale ciężkie),
- związki, których obecność bezpośrednio nie zagraża zdrowiu, ale jest uciążliwa, np. związki cynku, miedzi, związki azotowe, chlorki, substancje powodujące twardość czy suchą pozostałość,
- związki pożądane lub nie, w określonych granicach stężeń, jak związki fluoru czy jodu.

### **3.1.Zanieczyszczenia organiczne**

Do głównych zanieczyszczeń organicznych wód należą: pestycydy, fenole, jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne (BTEX), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i związki powierzchniowo czynne (detergenty).

#### **Pestycydy**

Pestycydy to liczna grupa związków i preparatów chemicznych wykorzystywana do niszczenia chwastów, zaprawiania ziarna siewnego, zwalczania chorób roślin i szkodników upraw roślinnych a nawet do walki z owadami przenoszącymi choroby, jak malaria czy tyfus. Pestycydy przedostają się do środowiska wodnego głównie z pól uprawnych oraz ze ścieków przemysłowych i odcieków ze składowisk odpadów, ale mogą też pochodzić z bezpośredniego zastosowania jako środka do niszczenia larw owadów czy roślin wodnych, przypadkowego lub umyślnego wyrzucania do zbiorników wodnych, niewłaściwego magazynowania czy składowania pestycydów lub ich opakowań.

Najbardziej niebezpieczne są pestycydy chloroorganiczne (DDT, metoksychlor, lindan i in.). Są to związki bardzo odporne na rozkład chemiczny, biologiczny czy fotochemiczny i długo zalegają w środowisku. Mimo zakazu stosowania niektórych pestycydów chloroorganicznych i zastępowania ich coraz częściej fosforoorganicznymi i karbaminianowymi (szybciej ulegają degradacji), stanowią one ciągłe zagrożenie dla środowiska naturalnego. Znaczna ich część kumuluje się w organizmach żywych. Nieraz jest ich więcej w organizmie wodnym niż w samej wodzie a łańcuch pokarmowy może zwielokrotnić ich stężenie i powodować przedostawanie się do organizmu człowieka.

Pestycydy znajdujące się w środowisku wodnym zakłócają jego równowagę biologiczną, działają toksycznie na ryby i zooplankton, opóźniają samooczyszczanie się wód, powodują pienienie wody i pogarszają jej właściwości organoleptyczne. Zawartość sumy insektycydów chloroorganicznych w wodach powierzchniowych śródlądowych nie powinna

przekraczać  $0,05 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  a insektycydów fosforoorganicznych i karbaminianowych –  $1,0$

## Fenole

Fenole są bardzo często używane jako reagenty w przemyśle chemicznym a wśród nich głównie fenol i krezol. Odprowadzane ze ściekami do środowiska wodnego stanowią poważne zagrożenie. Znajdują się przede wszystkim w ściekach z koksowni, gazowni, rafinerii, z zakładów produkcji tworzyw sztucznych, barwników, środków ochrony roślin. Do wód podziemnych fenole przedostają się z wysypisk odpadów komunalnych, gdzie powstają w wyniku rozkładu białka, związków humusowych, lignin i innych.

Fenole są związkami toksycznymi dla środowiska wodnego i zakłócają procesy samooczyszczania. Niewielkie ilości fenoli, naturalnie występujące w wodach lądowych, nie stanowią zagrożenia dla zdrowia. Problem pojawia się w czasie chlorowania wody. W czasie dezynfekcji wody w wyniku chlorowania substancji humusowych powstają chlorofenole. Jest to ogólna nazwa pochodnych fenolu, w którym jeden lub więcej atomów wodoru jest zastąpiony atomem chloru. W sumie tworzą one 19 różnych kongenerów. Wszystkie chlorowe pochodne fenolu charakteryzują się bardzo intensywnym zapachem, wyczuwalnym w wodzie nawet na poziomie ppb (części na miliard). Woda pitna po dezynfekcji, zawierająca 4-chlorofenol, 2,4,5-trichlorofenol lub 2,4,6-trichlorofenol jest głównym źródłem narażenia człowieka na toksyczne działanie chlorofenoli.

Dopuszczalna zawartość fenoli, oznaczana jako suma wszystkich pochodnych fenolu (tzw. indeks fenolowy) została przedstawiona w Tab. 3. Prezentowane stężenia są wartościami granicznymi w klasach czystości wód od I do V – zarówno dla wód powierzchniowych, jak i wód podziemnych.

	Klasa czystości				
	I	II	III	IV	V
Fenole mg/l	0,001	0,005	0,01	0,05	>0,05

Tab. 3. Wartości graniczne stężeń (mg/l) sumy fenoli (indeks fenolowy)

Chlorofenole przedostają się do naturalnego środowiska wodnego ze ściekami z przemysłu chemicznego, ale głównie ze źródeł rolniczych na skutek stosowania pestycydów. W warstwach powierzchniowych wód chlorowe pochodne fenolu ulegają przemianom fotochemicznym, prowadzącym do powstania nowych związków o różnym stopniu toksyczności i trwałości, np. fotodegradacja pentachlorofenolu prowadzi do powstania około 30 nowych związków chemicznych: pochodnych fenolu, katecholi, alkoholi i kwasów karboksylowych. W wodach chlorofenole ulegają stopniowej adsorpcji w osadach dennych,

gdzie ulegają biodegradacji z udziałem mikroorganizmów.

Najbardziej toksycznym i uciążliwym chlorofenolem w środowisku jest pentachlorofenol (PCP), stosowany głównie jako herbicyd do niszczenia młodych chwastów dwuliściennych (fungicyd) oraz jako środek do zaprawiania drewna. Techniczny preparat PCP może być zanieczyszczony polichlorodibenzodiodioksynami (PCDDs) i polichlorodibenzofuranami (PCDFs), co znacznie podnosi jego działanie toksyczne. Innym źródłem PCP w środowisku jest przemysł celulozowo-papierniczy. Powstaje on także w wyniku rozpadu innych pestycydów, tj. lindanu lub heksachlorobenzenu. PCP wchłania się do ustroju przez przewód pokarmowy, skórę oraz układ oddechowy. Bez względu na drogę narażenia, pentachlorofenol jest związkami toksycznym ( $LD_{50}$  27-205 mg/kg m.c.), wykazującym u ludzi działanie silnie drażniące na skórę i błony śluzowe. Przy bezpośrednim kontakcie wywołuje stany zapalne skóry i oparzenia, a przy wielokrotnym działaniu – trądzik chlorowy i czyraczność. Badania toksykologiczne wykazują, iż wysokie dawki PCP mogą wpływać na rozwój kancerogenezy i mutagenności zwierząt.

### **Węglowodory aromatyczne**

Wśród węglowodorów aromatycznych wyróżniamy jednopierścieniowe i wielopierścieniowe, zawierające co najmniej dwa pierścienie aromatyczne. Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne powszechnie stosowane jako rozpuszczalniki i reagenty w przemyśle chemicznym takie jak benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny, znane są pod nazwą skrótową BTEX (**patrz: Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego**).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to obszerna grupa związków chemicznych o budowie pierścieniowej, charakteryzujących się zbliżonymi własnościami fizykochemicznymi.

WWA emitowane z różnych źródeł ulegają stopniowej dystrybucji w środowisku, gdzie ostatecznie deponowane są w glebach (90%) i osadach dennych (9%). Niewielkie ilości WWA utrzymują się w powietrzu (0,5%) oraz w wodach powierzchniowych (0,5%).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne przenikają do wód powierzchniowych w sposób analogiczny do depozycji w glebach. Oprócz mokrej i suchej depozycji WWA (**patrz: Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego**), związki te trafiają do wód także w wyniku wymywania z nawierzchni dróg (wody spływne), gdzie znajduje się wysokie stężenie WWA pochodzących ze spalin samochodowych, ze ścierania opon gumowych przy hamowaniu i z samego asfaltu bogatego we frakcje węglowodorów aromatycznych. Dodatkowym źródłem są także niekontrolowane zrzuty ścieków przemysłowych i bytowo-

gospodarczych a także odcieki ze składowisk odpadów. Ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność, WWA w wodach naturalnych występuje głównie w formie zaadsorbowanej na cząstkach materii zawieszonych, co ułatwia ich uprzywilejowaną depozycję w osadach dennych.

Dopuszczalną zawartość WWA w wodach zawarto w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. Dopuszczalna zawartość WWA, definiowana jako suma benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(g,h,i)perylenu oraz indeno(1,2,3-cd)piranu przedstawiona została w Tab. 4. Przedstawione stężenia są wartościami granicznymi w klasach czystości wód od I do V.

	Klasa czystości				
	I	II	III	IV	V
Wody powierzchniowe $\mu\text{g/l}$	0,01	0,05	0,2	1,0	>1,0
Wody gruntowe $\mu\text{g/l}$	0,01	0,02	0,03	0,05	>0,05

Tab. 4. Wartości graniczne stężeń ( $\mu\text{g/l}$ ) sumy benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu, dibenzo(a,h)antracenu, benzo(g,h,i)perylenu oraz indeno(1,2,3-cd)piranu w wodach powierzchniowych i gruntowych.

Poza tym w ramach Rozporządzenia Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz. U. z dnia 28 lipca 2006 r.) wśród kilkunastu dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych wprowadzanych do urządzeń kanalizacyjnych zawarto również wartości odniesienia dla WWA, których sumaryczne stężenie nie może przekraczać 0,2 mg/l.

### Związki powierzchniowo czynne

Związki chemiczne zbudowane z dwóch części, różniących się skrajnie polarnością, wykazują właściwość obniżania napięcia powierzchniowego i nazywane są związkami powierzchniowo czynnymi (SPC), detergentami, surfaktantami lub tenzydami. Ze względu na budowę wyróżnia się trzy zasadnicze grupy detergentów: anionowe, kationowe i niejonowe. Inny podział oparty jest na podatności na biodegradację. Detergenty "miękkie" to SPC nie dające trwałej piany i łatwo ulegające biodegradacji. Są to najczęściej prostołańcuchowe

alkiloarylosulfoniany (LAS - *linear alkylate sulfonate*). Detergenty "twarde" to przede wszystkim alkiloarylosulfoniany o rozgałęzionych łańcuchach alkilowych (ABS). Tworzą one trwałą pianę i nie ulegają degradacji biochemicznej w biologicznych oczyszczalniach ścieków. Trwała piana jest dużym problemem dla oczyszczalni (powoduje opory na filtrach piaskowych, utrudnia koagulację i sedymentację). W środowisku naturalnym piana zakłóca proces samooczyszczania wód.

Detergenty wywierają toksyczny wpływ na biocenozę zbiorników wodnych. Szczególnie wrażliwe na detergenty są bakterie nityfikujące, bakterie Gram-ujemne tolerują większe stężenia SPC niż bakterie Gram-dodatnie (są też bakterie, które wykorzystują detergenty jako źródło węgla, zmniejszając tym samym zanieczyszczenie). Detergenty działają szkodliwie na glony, ryby i inne organizmy wodne, możliwy jest też negatywny wpływ na organizmy wodne produktów rozkładu "miękkich" SPC. Detergenty kumulują się w narządach wewnętrznych ludzi i zwierząt, mogą wpływać na strukturę białka i wywoływać alergie i zmiany na skórze.

Detergenty działają toksycznie na rośliny i zwierzęta pośrednio - ułatwiając rozpuszczanie niebezpiecznych toksyn, takich jak WWA czy pestycydów i ułatwiając ich kumulację w organizmie. Najbardziej toksyczne są związki kationowe, najmniej - niejonowe.

### **3.2. Zanieczyszczenia nieorganiczne**

#### **Metale ciężkie**

Metale ciężkie to pierwiastki o gęstości większej od 4,5 g/cm<sup>3</sup>. Są ważnym składnikiem skorupy ziemskiej i nieodnawialnym bogactwem naturalnym. Ekspansywna gospodarka metalami doprowadziła do rozprzestrzenienia się ich w środowisku organizmów żywych i w nich samych. Przedostają się do atmosfery, gleby i wody a następnie do roślin, zwierząt i ludzi. Występowanie metali ciężkich w wodzie zależy od czynników wpływających na ich rozpuszczalność: innych składników wody, pH, potencjału utleniająco-redukcyjnego, zdolności tworzenia rozpuszczalnych w wodzie kompleksów.

Niektóre z metali ciężkich są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Są to tzw. mikroelementy, jak cynk, miedź, żelazo. Inne są zbędne lub wręcz niebezpieczne, jak: ołów, kadm, rtęć, chrom czy nikiel. Toksyczność metali ciężkich zależy od stopnia skażenia środowiska, od ich udziału w reakcjach biochemicznych, od stopnia wchłaniania i wydalania, te zależą od formy chemicznej i fizycznej, w jakiej występują (specjacji).

Często termin „metale ciężkie” używany jest do określenia pierwiastków (metali i



niemetali) wykorzystywanych przez przemysł i wykazujących toksyczne działanie na ludzi i środowisko. Szczególnie niebezpieczne są arsen, miedź, kadm, ołów, rtęć, cynek, chrom, nikiel i selen.

### **Arsen.**

Arsen przedostaje się do środowiska wodnego ze ściekami przemysłowymi z zakładów farmaceutycznych, garbarskich, produkujących barwniki, z hut, wód kopalnianych oraz z pokładów geologicznych. Arsen mogą również zawierać środki owadobójcze, grzybobójcze i chwastobójcze.

Toksyczność arsenu zależy od jego postaci chemicznej. W połączeniach organicznych jest mniej toksyczny niż w nieorganicznych. Arsen trójwartościowy jest zdecydowanie bardziej toksyczny niż pięciwartościowy.

Arsen uszkadza centralny układ nerwowy, pokarmowy, oddechowy i skórę. Dawka 70-180 mg jest śmiertelna. Małe dawki arsenu przyjmowane przez długi czas powodują osłabienie mięśniowe, utratę apetytu, nudności, zapalenie błon śluzowych, choroby skóry i in. Dopuszczalna dawka arsenu w wodzie do picia nie może przekraczać 0,010 mg/l.

### **Chrom.**

Źródłem emisji chromu do środowiska, zwłaszcza do wód powierzchniowych, jest przemysł galwanizacyjny, garbarski, włókienniczy, impregnacji drewna, barwników, tworzyw sztucznych, zakłady drukarskie i graficzne. W wodach podziemnych chrom występuje rzadko. Jeśli chrom znajduje się w wodach wodociągowych, to oznacza źle oczyszczone wody powierzchniowe lub zanieczyszczenie sieci wodami chłodniczymi, które często zawierają sole chromu dla ochrony przed korozją. Chrom może też przenikać do wody z chromowanych elementów instalacji.

Związki, w których chrom występuje na III stopniu utlenienia, w małych ilościach nie są toksyczne, a wręcz niezbędne do prawidłowego funkcjonowania żywego organizmu. Trójwartościowa postać chromu jest trwała w środowisku obojętnym. W środowisku alkalicznym lub kwaśnym chrom może występować na VI stopniu utlenienia (odpowiednio w postaci jonów chromianowych i dichromianowych).

Chrom(VI) jest bardzo toksyczny. U ludzi wywołuje przewlekłe zatrucia (perforacja błon śluzowych), stany zapalne płuc, owrzodzenie dwunastnicy, zmiany w mięśniu sercowym. Wykazuje również właściwości mutagenne i rakotwórcze (wywołuje głównie raka płuc i oskrzeli). Dopuszczalna zawartość chromu(VI) w wodzie do spożycia nie może przekraczać 0,010 mg/l, sumaryczna zawartość chromu nie może przekraczać 0,050 mg/l.

Chrom(VI) jest bardzo toksyczny dla wielu organizmów. Ścieki zawierające chrom utrudniają ich biochemiczne oczyszczanie.

## **Cynk**

Źródłem cynku w środowisku wodnym są zanieczyszczenia przemysłowe z produkcji baterii, farb, tekstyliów, tworzyw sztucznych, z drukarni i zakładów graficznych, z zakładów wzbogacania rudy i zakładów galwanizerskich. Cynk może występować w wodach również naturalnie, jako efekt wymywania z gleby. W ujęciach wody czy wodach przemysłowych cynk występuje z powodu używania rur i armatury ocynkowanej. W wodach wodociągowych może znajdować się z powodu korozji metali. Postać rozpuszczalna cynku to sole i kompleksy cyjankowe lub winianowe. Nadmiar związków cynku w wodzie pogarsza jej walory smakowe, dając metaliczny posmak oraz powoduje mętnienie w środowisku alkalicznym (nierozpuszczalne wodorotlenki).

Cynk należy do mikroelementów, bierze udział w metabolizmie białek węglowodanów, potrzebny jest do funkcjonowania układu krwionośnego, kostnego i rozrodczego.

Nadmiar cynku jest przyczyną zaburzeń w przewodzie pokarmowym, powoduje niedokrwistość, utrudnia wchłanianie wapnia, miedzi, żelaza i innych. Kumuluje się głównie w nerkach i wątrobie. Woda do picia i potrzeb gospodarczych nie może przekraczać stężenia cynku o wartości 5 mg/l.

Cynk wpływa ujemnie na hodowlę ryb, zwłaszcza na rozwój narybku. Ścieki odprowadzane powinny mieć jak najmniejszą zawartość cynku, w wodach powierzchniowych nie powinno być więcej niż 2 mg/l.

## **Kadm.**

Źródłem emisji kadmu do środowiska są galwanizernie, zakłady produkcji barwników, baterii, akumulatorów, farb, tworzyw sztucznych, środków ochrony roślin, instalacje wodociągowe zawierające kadm i in. Kadm przedostaje się do zbiorników wodnych w transporcie rzeczonym, z opadem pyłów atmosferycznych, jednak w wodach morskich jest go mniej niż w rzekach. Jako naturalną zawartość kadmu przyjmuje się  $0,02 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , wartość ta jest obecnie znacznie przekroczona. Kadm przedostaje się również do wód gruntowych i podziemnych z gleb. W osadach rzek i zbiorników wodnych podlega szybkiemu związaniu, w którym biorą udział również bakterie, wytrącając go w postaci siarczków.

Istnieje ryzyko wprowadzenia kadmu w łańcuch żywnościowy w przypadkach odławiania ryb ze zbiorników zanieczyszczonych, ponieważ roślinność wodna jak i

organizmy zwierzęce pobierają kadm proporcjonalnie do występowania.

Kadm kumuluje się głównie w wątrobie i nerkach. Narusza metabolizm innych pierwiastków, wchodząc w miejsce takich jak wapń, magnez, żelazo, cynk i miedź. Efektem tego są zmiany deformacyjne kości, zaburzenia neurologiczne, nadciśnienie tętnicze i uszkodzenia narządów wewnętrznych (nerek, gruczołu krokowego, łącznie ze zmianami nowotworowymi). Dopuszczalne stężenie Cd w wodach pitnych ustalono na  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

W roślinach kadm kumuluje się głównie w korzeniach, powoduje zaburzenia fotosyntezy. Warto zapamiętać, że w niektórych roślinach kadm kumuluje się również w liściach, np. tytoniu.

## **Miedź**

Źródłem związków miedzi w środowisku naturalnym są ścieki przemysłu metalurgicznego, maszynowego, farbiarskiego, tekstylnego, produkcji środków ochrony roślin i nawozów. Sole miedzi stosowane są do niszczenia zakwitów w różnych zbiornikach wodnych i niszczenia narostów biologicznych w wodach wodociągowych. Do wody wodociągowej miedź może przechodzić z rur miedzianych, instalacji wykonanych z mosiądzu lub brązu. W wodach naturalnych niewielkie ilości miedzi znajdują się w zbiornikach z terenów bagiennych i torfowisk.

Miedź jest mikroelementem niezbędnym dla organizmu (np. udział w syntezie hemoglobiny, niezbędna dla przyswajania żelaza), ale związki miedzi spożywane w nadmiarze są toksyczne. Wywołują różne zmiany metaboliczne, niszczą narządy wewnętrzne, takie jak nerki, wątrobę, serce i naczynia wieńcowe i mózg (katalizują utlenianie tłuszczów i wywołują miażdżycę).

Miedź nie ulega kumulacji w organizmie i naturalne małe jej ilości nie stwarzają zagrożenia. Woda do picia nie powinna zawierać więcej miedzi niż  $2 \text{ mg}/\text{l}$ .

Większe ilości miedzi mogą powodować zmiany organoleptyczne wody (gorzki lub cierpki smak), zmiany barwy warzyw w czasie obróbki cieplnej oraz zmiany zabarwienia urządzeń sanitarnych. Do najbardziej toksycznych związków miedzi(II) należy siarczan(VI) miedzi, zasadowy lub obojętny węglan oraz octan. Związki miedzi działają na organizmy wodne: ryby, glony, bakterie; utrudniają biologiczne oczyszczanie ścieków i samooczyszczanie zbiorników powierzchniowych. Dopuszczalne stężenie miedzi w ściekach, ich odbiornikach i wodach kategorii A3 nie może przekraczać  $0,5 \text{ mg}/\text{l}$ , a w wodach kategorii A1, A2 -  $0,05 \text{ mg}/\text{l}$ .

## **Nikiel**

Źródłem emisji niklu do środowiska naturalnego jest przemysł galwanizacyjny, papierniczy, rafineryjny, metalurgiczny (stalownie), nawozów sztucznych. Nikiel występuje w związkach rozpuszczalnych w wodzie jako kation lub jon kompleksowy (kompleks cyjankowy) lub w postaci cyjanków, siarczków, węglanów czy wodorotlenków, nierozpuszczalnych w wodzie.

Nikiel należy do mikroelementów. Aktywuje niektóre enzymy i wpływa na aktywność hormonalną. Niedobór niklu u ludzi jest przyczyną wielu nieprawidłowości, jak np. zahamowanie wzrostu. Za duże ilości niklu kumulują się w węzłach limfatycznych, co jest powodem zmian w szpiku kostnym i chromosomach a także może być powodem wielu nowotworów. Dopuszczalna zawartość niklu w wodzie do spożycia nie powinna przekraczać 0,020 mg/l.

Nikiel, jak wiele innych metali ciężkich, blokuje w organizmach roślin dostęp innych mikroelementów. Związki niklu wpływają hamująco na biologiczne procesy oczyszczania ścieków, osadów ściekowych i wód powierzchniowych.

### **Ołów.**

Źródłem emisji ołowiu do środowiska naturalnego jest przemysł barwników, akumulatorów, baterii, nawozów sztucznych, energetyczny, elektrochemiczny, ochrony roślin oraz motoryzacja. Ołów w wodzie może też pochodzić z niektórych powłok antykorozyjnych, rur PCV, jeśli w procesie stabilizacji był używany ołów. Większość związków ołowiu, tj. węglany; siarczany(VI); fosforany(V), są trudno rozpuszczalne w wodzie. Z tego powodu naturalna zawartość Pb w wodach jest niska, przyjmuje się, że: wynosi ona w wodach morskich  $0,01-0,06 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ; w rzecznych  $0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , natomiast dopuszczalne stężenie Pb w wodzie pitnej wynosi  $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Związki ołowiu źle wpływają na własności organoleptyczne wody.

Zawartość Pb w osadach dennych jest wskaźnikiem zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Dobrymi wskaźnikami skażeń ołowiem jest fauna morska, gdyż ołów w wodzie podlega znacznej biokumulacji.

Z powodu kumulowania się ołowiu w tkankach, głównie w kościach, w narządach mięsistych i układzie nerwowym jest on bardzo szkodliwy dla zdrowia człowieka. Zatrucie ołowiem (zw. ołowicą) jest ciężką, przewlekłą chorobą, z objawami śpiączkowymi i psychicznymi, czasami śmiertelną. Powodem tego są duże zakłócenia w syntezie hemoglobiny, w funkcjonowaniu szpiku kostnego, wątroby, w działaniu wielu enzymów wywołane przez związki ołowiu. Szczególnie groźnym związkiem jest tetraetylołów,

( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>4</sub>Pb, który bardzo łatwo wchłania się przez skórę, co prowadzi do poważnych uszkodzeń układu nerwowego.

### Rtęć.

Rtęć przedostaje się do wód z opadów atmosferycznych, ze spływem wód gruntowych i powierzchniowych, przy czym deszcz i śnieg odgrywają szczególną rolę w obiegu rtęci. Pierwiastek ten w wodach występuje w dużym rozproszeniu. Jego średnie stężenie w morzach i oceanach określono na  $0,005 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , w rzekach na  $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Związki rtęci w wodach zależą od warunków utleniająco-redukcyjnych. I tak kolejno:

w wodach o właściwościach utleniających przeważają  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ;  $\text{HgOH}^+$ , w redukcyjnych  $\text{CH}_3\text{HgS}^-$ ;  $\text{HgS}^-$ , w wodach o warunkach zmiennych natomiast  $\text{CH}_3\text{HgCl}$ ;  $\text{CH}_3\text{Hg}^{2+}$ .

Wszystkie formy rtęci, w tym metylo-, etylo-, czy fenylortęć, są bardzo toksyczne dla organizmów wodnych, które kumulują związki rtęci, szczególnie łatwo jej alkilowe pochodne. Ścieki zawierające związki rtęci źle wpływają na procesy biochemiczne w oczyszczalniach ścieków.

Źródłem rtęci są odpady przemysłowe przy produkcji baterii, kwasu fosforowego, sody kaustycznej, środków ochrony roślin, mas plastycznych, pestycydów, ponadto w przemyśle farmaceutycznym, celulozowym, petrochemicznym i przy wytwarzaniu rtęci metalicznej.

Zatrucia rtęcią powodują odczyny zapalne w płucach i zaburzenia układu nerwowego. Zatrucia przewlekłe mogą prowadzić do zmiany osobowości, depresji, halucynacji. W przewodzie pokarmowym związki rtęci działają żrąco i odkładają się w nerkach i wątrobie. Powoduje to różne dolegliwości gastryczne, prowadzące do uszkodzenia narządów wewnętrznych, głównie nerek. Śmiertelna dawka wynosi ok. 1 g. Dopuszczalna zawartość rtęci w wodzie pitnej to  $0,001 \text{ mg}/\text{l}$ .

### Selen

Selen przedostaje się do wód z gleby i ze ściekami z wielu gałęzi przemysłu, jak ceramicznego, szklarskiego, produkcji kauczuku, środków owadobójczych, aparatów sygnalizacyjnych. Ilość czy obecność selenu w wodzie uwarunkowana jest jego postacią chemiczną. Selen może występować na różnym stopniu utlenienia (np. w postaci selenianów(IV) i selenianów(VI)), w związkach nieorganicznych i organicznych.

Selen jest silnie trujący dla ludzi i zwierząt. Jego działanie jest zbliżone do działania arsenu, prawdopodobnie posiada właściwości kancerogenne. Dopuszczalna zawartość selenu w wodzie pitnej to 0,010 mg/l.

### **Azotany(V)**

Azotany(V) występują w wodach powierzchniowych naturalnie (w małych ilościach) oraz wprowadzane są ze ściekami miejskimi, przemysłowymi, z odwodnień kopalń, z pól nawożonych nawozami azotowymi. Azotany(V) przyczyniają się do szybkiej eutrofizacji (zwiększania żyzności) wód powierzchniowych. Proces eutrofizacji jest niekorzystny, nie tylko, jeśli dotyczy zbiorników będących ujęciami wody. W żyznych wodach występują zakwity fitoplanktonu (np. sinic), które zmniejszają dopływ światła dla roślin i zwierząt wodnych, wydzielają toksyny, są przyczyną niedoboru tlenu i zatrucia siarkowodorem.

Azotany(V) są produktem utleniania azotu organicznego w obecności tlenu przez bakterie gleby i wody. Azotany(V) występują zwykle w ściekach świeżych, z czasem ulegają redukcji do azotanów(III) i amoniaku.

Za wysokie stężenie azotanów(V) w wodzie do picia może powodować zwiększone zapotrzebowanie na witaminę A, zakłócenia wzrostu. Szczególnie niebezpieczny jest wzrost stężenia azotanów(V) (powyżej 10 mg/l), który powoduje sinicę u niemowląt.

Dopuszczalna zawartość azotanów(V) w wodzie do picia wynosi 50 mg/l, jeśli jest spełniony warunek:  $[\text{azotany(V)}]/50 + [\text{azotany(III)}]/3 \leq 1$ , gdzie wartości w nawiasach kwadratowych oznaczają stężenie azotanów(V) i azotanów(III) w mg/l, ponadto, aby stężenie azotanów(III) w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej lub innych urządzeń dystrybucji nie przekraczało wartości 0,10 mg/l.

### **Azotany(III)**

W wodzie naturalnej azotany(III) występują w bardzo małych ilościach, głównie w wodach z terenów bagnistych i leśnych. Azotany(III) występują w ściekach z rozkładu azotowych związków organicznych i redukcji w środowisku beztlenowym azotanów(V). W trakcie chlorowania łatwo przekształcają się w azotany. Azotany(III) występują w znacznych ilościach w ściekach długo przetrzymywanych w kanalizacji. Azotany(III) nie są trwałe, są produktem przejściowym w cyklu przemian azotu, łatwo przechodzą w azotany(V) lub amoniak. Jeśli są obecne w wodzie, to znaczy zachodzą w niej reakcje utleniania i redukcji. Dlatego azotany(III) powinny być oznaczane razem z azotanami(V).

Niekiedy zawartość azotanów(III) może świadczyć o niekorzystnych procesach zachodzących w wodzie z punktu widzenia sanitarnego. Przekroczenie stężenia azotanów(III)

w wodzie podziemnej powyżej 0,010 mg/l może być wynikiem skażenia jej szczątkami zwierzęcymi. Potwierdzają to również zwiększone ilości chlorków, amoniaku, azotanów(V) oraz zwiększona utlenialność.

Szkodliwość azotanów(III) wynika z możliwości tworzenia nitrozozwiązków wywołujących procesy nowotworowe. Dopuszczalna zawartość azotanów(III) w wodzie pitnej wynosi 0,50 mg/l z zastrzeżeniem jak w przypadku azotanów(V).

## **Chlorki**

Anion chlorkowy jest najczęściej występującym anionem w wodzie i ściekach. Chlorek sodu, chlorek potasu i chlorek wapnia to sole występujące we wszystkich wodach. W naturze pochodzą z pokładów geologicznych, natomiast człowiek „uzupełnia” ilość chlorków przez posypywanie dróg solą, odprowadzanie ścieków miejskich (człowiek wydała dziennie ok. 10 g chlorków), odprowadzanie ścieków z regeneracji kationitów stosowanych do uzdatniania wody na cele przemysłowe i odprowadzanie ścieków przemysłowych. Obecność chlorków w wodzie powoduje zwiększenie korozji.

Spożywanie nadmiernych ilości chlorków przez człowieka jest niepożądane, mogą one powodować nadciśnienie tętnicze krwi i choroby serca.

Duże ilości chlorków źle wpływają na rozwój roślin. Brak słonego smaku wody nie zawsze jest wskaźnikiem małej ilości chlorków. Jony wapnia i magnezu nie dają słonego smaku nawet w wodzie zawierającej 1 g chlorków w litrze. W Polsce woda do picia nie powinna zawierać chlorków więcej niż 250 mg/l.

## **Cyjanki**

Cyjanki w wodach naturalnych przeważnie nie występują. Zanieczyszczenie powodują ścieki przemysłowe (galwanizernie, koksownie, gazownie, zakłady obróbki metali i in.) Cyjanki są bardzo toksyczne i ścieki, których są obecne nie powinny być odprowadzane do zbiorników wód powierzchniowych.

Małe ilości cyjanków, spożywane głównie z pożywieniem, (ok. 2mg/dzień), są rozkładane w organizmie człowieka do nietoksycznych tiocyjanianów, 50-60 mg cyjanków jest dawką śmiertelną.

Kwas cyjanowodorowy (HCN) i jego sole (sodowe, potasowe i amonowe) to tzw. cyjanki proste, bardzo toksyczne. Cyjanki złożone (kompleksowe) są mniej toksyczne, ale też stanowią duże zagrożenie, bo w wodzie ulegają stopniowo przemianie do cyjanków prostych. Dopuszczalne stężenie cyjanków w wodzie pitnej wynosi 0,050 mg/l.

## **Fluorki**

Fluorki występują w wodzie naturalnej, w pokładach geologicznych (fosforyty, apatyty), w glebie, w roślinach i żywych organizmach. Obecność fluorków w wodach może wynikać również ze źródeł przemysłowych: gazy, ścieki i odpady. Fluorki są wykorzystywane również do produkcji niektórych farmaceutyków.

Wpływ fluoru na zdrowie człowieka zależy od jego ilości: małe (do ok. 1 mg/l) hamują próchnicę zębów u dzieci i dorosłych, większe powodują cętkowanie szkliwa, stężenia 3-6 mg/l powodują fluorozę, która może prowadzić do zmian kostnych i kalectwa. Spożywanie dużych dawek fluoru powoduje nieżyty żołądkowo-jelitowe, zapalenie nerek, uszkodzenie wątroby i mięśnia sercowego.

Wody pobierane na terenach Polski do celów wodociągowych zawierają z reguły poniżej 0,5 mg fluoru w 1 litrze i są fluorkowane do poziomu uznanego za najkorzystniejszy dla zdrowia człowieka, czyli ok. 1 mg/l. Gdy woda zawiera większe ilości fluoru, należy je usuwać. Dopuszczalna zawartość fluorków w wodzie pitnej wynosi 1,5 mg/l.

## **Siarczany(VI)**

Siarczany(VI) w wodach naturalnych mogą występować nawet do kilku g/l. Pochodzą z pokładów geologicznych i gleby. Ścieki z fabryk kwasu siarkowego(VI), sztucznego włókna wiskozowego, z farbiarni, wody kopalniane (rozkład pirytu) mogą powodować zwiększenie zawartości siarczanów(VI) w zbiornikach wodnych. Duże stężenia siarczanów(VI) powodują korozję betonu, w instalacjach przemysłowych, w kotłach grzewczych wytwarzają twardy kamień.

Nadmiar siarczanów(VI) w wodzie do picia powoduje gorzki smak, siarczan magnezu może wywoływać biegunkę, zwłaszcza w początkowym okresie używania. Dopuszczalna wartość siarczanów(VI) w wodzie do picia ze względów organoleptycznych i fizykochemicznych wynosi 250 mg/l.

## **4. Monitoring wody z ujęć powierzchniowych i głębinowych**

Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi, pobierana z ujęć powierzchniowych i głębinowych, objęta jest monitoringiem kontrolnym i przeglądownym. Częstotliwość badań zależy od wielkości ujęcia i liczby mieszkańców przez nie zaopatrywanych. Przy najmniejszych ujęciach woda powinna być poddana co najmniej 2 razy w roku monitoringowi kontrolnemu i 1 raz na dwa lata monitoringowi przeglądownemu.

**Monitoring kontrolny** ujęć powierzchniowych obejmuje:



- badanie parametrów fizycznych i organoleptycznych (barwa, mętność, pH, przewodność, zapach i smak),
- parametrów chemicznych (jon amonowy, azotany(V), azotany(III), chlor wolny jeśli woda jest dezynfekowana chlorem i jego związkami, suma chloranów(V) i chloranów(III), jeśli woda jest dezynfekowana ditlenkiem chloru, glin, jeśli związki glinu były stosowane do koagulacji lub woda naturalna z ujęcia zawiera glin),
- parametrów mikrobiologicznych (*Escherichia coli*, enterokoki, bakterie grupy coli, *Clostridium perfringens* łącznie ze sporami).

Monitoring kontrolny wód z ujęć podziemnych obejmuje badanie tych samych parametrów fizycznych i organoleptycznych, parametrów chemicznych rozszerzonych o mangan i żelazo oraz parametrów mikrobiologicznych bez *Clostridium perfringens*.

**Monitoring przeglądowy** ma szerszy zakres badań i obejmuje:

- podstawowe badania mikrobiologiczne,
- podstawowe badania chemiczne,
- dodatkowe badania mikrobiologiczne,
- dodatkowe badania organoleptyczne,
- dodatkowe badania fizykochemiczne,
- dodatkowe badania radiologiczne,
- chlor wolny, sumę chloranów(V) i chloranów(III), ozon w zależności od stosowanych metod dezynfekcji.

Dla jednolitej oceny stopnia zanieczyszczenia wody opracowano zestaw metod, które należy wykorzystywać w jej badaniach. Metody analityczne zalecane do stosowania w monitoringu wód przedstawiono w Tabelach 5 i 6.

L.p.	Wskaźniki jakości wody	Jednostki miary	Granica wykrywalność	% wartości wskaźników		Referencyjne metody pomiaru
				Precyzja	Dokładność	
1	pH		-	0,1 jednostki	0,2 jednostki	- Potencjometryczna
2	Barwa	mg/l	5	10	20	-Spektrometria UV-Vis
3	Zawiesiny ogólne	mg/l	5	5	10	-Grawimetryczna
4	Temperatura	°C	-	0,5°C	1°C	-Termometryczna
5	Przewodność	µS/cm przy 20°C	5	5	10	-Konduktometryczna
6	Zapach	Stopień rozcieńczenia przy 25°C	-	-	-	-Metoda kolejnych rozcieńczeń
7	Azotany	mg/l	10	10	20	-Spektrometria UV/Vis -Chromatografia jonowa
8	Fluorki	mg/l	10	10	10	-Spektrometria UV/Vis -Potencjometryczna z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej -Chromatografia jonowa
9	Cyjanki	mg/l	10	10	10	-Spektrometria UV/Vis
10	Siarczany(VI)	mg/l	10	10	10	-Grawimetryczna -Potencjometryczna -Chromatografia jonowa
11	Chlorki	mg/l	10	10	10	-Miareczkowa -Potencjometryczna z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej -Chromatografia jonowa
12	Substancje powierzchniowo	mg/l	20	20	20	-Spektrometria UV/Vis -Wysokosprawna chromatografia cieczowa-

	czynne anionowe					HPLC
13	Substancje powierzchniowo czynne niejonowe	mg/l	25	25	25	-Spektrometria UV/Vis
14	Fosforany	mg/l	10	10	10	-Spektrometria UV/Vis -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-AES
15	Fenole (indeks fenolowy)	mg/l	20	20	20	-Spektrometria UV/Vis
16	Rozpuszczone lub zemulgowane węglowodory	mg/l	20	20	20	-Spektrometria w podczerwieni -Grawimetryczna
17	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	mg/l	25	25	25	-Wysokosprawna chromatografia cieczowa-HPLC -Wysokosprawna chromatografia gazowa GC
18	Pestycydy ogólne	mg/l	25	25	25	-Wysokosprawna chromatografia cieczowa-HPLC -Wysokosprawna chromatografia gazowa GC
19	Chemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (ChZT)	mg/l	20	20	20	-Miareczkowa
20	Tlen rozpuszczony	mg/l	20	20	20	-Elektrochemiczna
21	Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu (BZT <sub>5</sub> )	mg/l	20	20	20	-Elektrochemiczna

Tab. 5. Metodyki referencyjne analiz. (Na podstawie: rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia).

L.p.	Wskaźniki jakości wody	Jednostki miary	Granica wykrywalności	Precyzja	Dokładność	Referencyjne metody pomiaru
			% wartości wskaźników			
1	Żelazo	mg/l	10	10	10	-Spektrometria UV/Vis -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-AES
2	Mangan	mg/l	105	10	10	-Spektrometria UV-Vis -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-AES
3	Miedź	mg/l	20	20	20	-Spektrometria UV-Vis -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-AES -Polarografia
4	Cynk	mg/l	10	10	10	-Spektrometria UV-Vis -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-AES
5	Bor	mg/l	10	10	10	-Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-AES
6	Nikiel	mg/l	10	10	10	-Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-AES -Polarografia
7	Wanad	mg/l	10	10	10	-Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie

						sprężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej ICP- AES
8	<b>Arsen</b>	mg/l	10	10	10	-Spektrometria UV/Vis -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS
9	<b>Kadm</b>	mg/l	10	10	10	-Spektrometria UV-Vis -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej ICP- AES -Polarografia
10	<b>Chrom ogólny</b>	mg/l	105	10	10	-Spektrometria UV-Vi -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej ICP- AES
11	<b>Chrom<sup>+6</sup></b>	mg/l	25	25	25	-Spektrometria UV-Vi -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej ICP- AES
12	<b>Ołów</b>	mg/l	10	10	10	-Spektrometria UV-Vis -Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej ICP- AES -Polarografia
13	<b>Selen</b>	mg/l	105	10	10	-Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS
14	<b>Rtęć</b>	mg/l	10	10	10	-Atomowa Spektrometria Absorpcyjna w połączeniu z metodą zimnych par CV-AAS -Atomowa Spektrometria Fluorescencyjna w połączeniu z metodą zimnych par – CV-AFS
15	<b>Bar</b>	mg/l	20	20	20	-Atomowa Spektrometria Absorpcyjna-AAS -Spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprężonej-ICP-MS -Atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprężonej ICP- AES

Tab. 6 . Metodyki referencyjne analiz przygotowane na podstawie rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia dotyczące pierwiastków śladowych.

## 6. Metody analityczne oznaczania wybranych zanieczyszczeń wody

### 6.1. Metody oznaczania chlorków

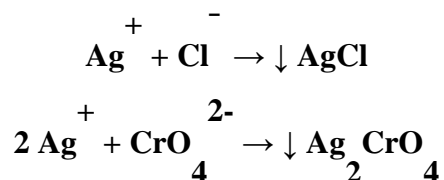
Oznaczanie chlorków w wodzie można przeprowadzić:

- metodami miareczkowymi - metodą Mohra (argentometryczną) i metodą z azotanem(V) rtęci(II),
- metodą spektrofotometryczną z tiocyjanianem rtęci(II),
- metodą potencjometryczną,
- metodą z użyciem elektrody jonoselektywnej.

Dwie ostatnie metody stosowane są w przypadku silnego zabarwienia wody.

## Oznaczanie chlorków metodą argentometryczną

Chlorki reagują z azotanem(V) srebra (srebro – *lac. Argentum*, stąd nazwa metody), tworząc praktycznie nierozpuszczalny w wodzie chlorek srebra. Jako wskaźnika końca reakcji używa się chromianu(VI) potasu ( $K_2CrO_4$ ) w środowisku o pH 6,5-10. Gdy wszystkie chlorki zostaną wytrącone, niewielki nadmiar jonów srebra reaguje z chromianem(VI) i żółtozielonkawe zabarwienie roztworu pochodzące od chromianu(VI) potasu zmienia się na żółtoczerwone, pochodzące od powstającego chromianu(VI) srebra.



Ograniczenia metody:

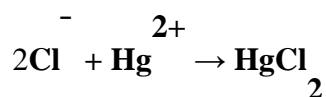
- zbyt duża ilość kwasów lub zasad,
- bromki, jodki, cyjanki (strącają się jak chlorki),
- ortofosforany w stężeniu powyżej 25 mg/l (strącają fosforan srebra),
- związki żelaza w stężeniu powyżej 10 mg/l (maskują punkt końcowy oznaczania),
- siarczki, tiosiarczany i siarczany(III),
- silne zabarwienie wody (barwa powyżej 30° w skali platynowo-kobaltowej – maskuje punkt końcowy).

Eliminacja zanieczyszczeń:

- alkalizacja próbki wodorotlenkiem sodu wobec fenoloftaleiny, następnie dodanie nadtlenku wodoru ( $H_2O_2$ ), wymieszanie i zobojętnienie kwasem siarkowym(VI),
- Usuwanie zabarwienia – do próbki wody dodaje się zawiesinę wodorotlenku glinu  $Al(OH)_3$ , miesza i czeka do opadnięcia osadu, wodę badać po usunięciu osadu.

## Oznaczanie chlorków metodą z azotanem(V) rtęci(II)

Jony chlorkowe wiążą się z jonami rtęci(II), tworząc rozpuszczalny ale prawie niezdysoncjowany chlorek rtęci(II).



Nadmiar jonów rtęci reaguje z difenylokarbazonem jako wskaźnikiem, dając kompleks o purpurowym zabarwieniu. Reakcja musi zachodzić w obecności kwasu azotowego(V) przy pH 2,3 - 2,8. Zmiana pH środowiska reakcji o 0,1 powoduje błąd 1% objętości roztworu

miareczkującego. Dla utrzymania stałego i właściwego pH w czasie oznaczania do próbki dodaje się etanolowy roztwór kwasu azotowego(V), difenylokarbazonu i ksylenocyjanolu FF. Stężenie kwasu azotowego(V) w roztworze wskaźnikowym jest tak dobrane, by dla większości próbek wody zubożyć zasadowość ogólną i utrzymać pH na poziomie  $2,5 \pm 0,1$ . Dla sprawdzania właściwej wartości pH w czasie miareczkowania służy ksylenocyjanol FF, który przy właściwym pH daje barwę roztworu zielonkawoniebieską. Gdy pH roztworu ma wartość poniżej 2,0 –roztwór jest zielonkawy, barwa niebieska wskazuje na wartość pH powyżej 3,8. W przypadku silnie kwaśnych lub alkalicznych próbek wody pH roztworu miareczkowanego należy doprowadzić do właściwej wartości za pomocą roztworu NaOH lub  $\text{HNO}_3$ .

Ograniczenia metody:

- jony  $\text{Fe}^{3+}$ , jeśli stężenie jest wyższe niż 10 mg/l (można temu zapobiec, dodając roztwór pirofosforanu sodu),
- jony  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , i  $\text{Cr}^{3+}$ , jeśli stężenie jest wyższe niż 100 mg/l,
- jony  $\text{Cu}^{2+}$  w stężeniu wyższym niż 50 mg/l,
- jony  $\text{CrO}_4^{2-}$  w stężeniu wyższym niż 10 mg/l,
- jony  $\text{S}^{2-}$  i  $\text{SO}_3^{2-}$  w stężeniu powyżej 10 mg/l (usuwa się je na zimno rozcieńczonym roztworem wody utlenionej i usuwa siarkowodór przez gotowanie),
- bromki i jodki w każdej ilości, bo miareczkują się jak chlorki (należy je oznaczać osobno i uwzględnić przy obliczeniach).

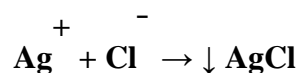
### **Oznaczanie chlorków metodą spektrofotometryczną z tiocyjanianem rtęci(II)**

Jony chlorkowe reagują z tiocyjanianem rtęci(II) tworząc chlorek rtęci(II) prawie niezdysoncjowany. Anion tiocyjanianowy reaguje z żelazem(III) tworząc tiocyjanian żelaza(III). Ilość powstałego tiocyjanianu żelaza(III), mierzona jest spektrofotometrycznie, przy długości fali 480-500 nm.

### **Oznaczanie chlorków metodą potencjometryczną**

Jony chlorkowe reagują z azotanem(V) srebra a punkt końcowy miareczkowania oznacza się potencjometrycznie, używając elektrody szklanej i srebrowej. Objętość zużytego titranta odczytuje się z krzywej miareczkowania potencjometrycznego i oblicza

stechiometrycznie wg zachodzącej reakcji:



Ograniczenia metody:

- chromiany(VI) i dichromiany(VI) należy usunąć lub zredukować do chromu(III),
- jony żelaza(III) przeszkadzają, jeśli są w stężeniu większym niż chlorki,
- heksacyjanożelaziany(II) zawyżają wyniki i należy je usunąć,
- jodki i bromki miareczkują się tak, jak chlorki.

**Chlorki oznacza się również za pomocą elektrody jonoselektywnej.**

## 6.2. Metody oznaczania azotanów(V)

Azotany(V) w wodzie można oznaczyć metodami kolorymetrycznymi:

- z salicylanem sodu,
- z p-fluorofenolem,
- z 2,6-dimetylofenolem,
- metodą redukcyjną.

### Oznaczanie azotanów(V) metodą kolorymetryczną z salicylanem sodu

Jony azotanowe(V) reagują z salicylanem sodu w środowisku stężonego kwasu siarkowego(VI). W wyniku reakcji powstaje mieszanina kwasu 3-nitrosalicylowego i 5-nitrosalicylowego. Sole tych kwasów, w środowisku alkalicznym mają żółtą barwę i absorbują promieniowanie elektromagnetyczne o  $\lambda = 410 \text{ nm}$ . Zawartość azotanów(V) odczytuje się z krzywej kalibracyjnej  $A = f(c_{\text{azotanówV}})$  lub porównuje zabarwienie roztworu

ze skalą wzorców.

Ograniczenia metody:

- mętność powyżej 30 mg/l (należy próbkę przesączyć przez miękki sącdek, odrzucając pierwsze 30 cm<sup>3</sup> przesącza),
- barwa powyżej 30° w skali platynowo-kobaltowej (barwne związki usuwa się przez koagulację z zawiesiną wodorotlenku glinu, w ten sposób jednocześnie usuwa się żelazo i większość metali ciężkich),
- substancje organiczne o utlenialności większej niż 30 mg O<sub>2</sub>/l,
- żelazo o stężeniu wyższym niż 5 mg/l,
- azotany(III), jeśli stężenie przekracza 0,6 mg/l jonu azotanu(III),

- chlorki, jeśli stężenie przekracza 200 mg Cl/l (nadmiar chlorków wytrąca się roztworem siarczanu(VI) srebra).

### **Oznaczanie azotanów(V) metodą kolorymetryczną z p-fluorofenolem**

Jony azotanowe(V) reagują z p-fluorofenolem w środowisku stężonego kwasu siarkowego(VI), dając jako produkt 2-nitro-4-fluorofenol. Związek ten z próbki odparowuje się z parą wodną do alkalicznego roztworu, gdzie powstaje nitrofenolan o żółtej barwie. Ilość powstałego nitrofenolanu oznacza się spektrofotometrycznie, przy długości fali  $\lambda = 430$  nm. Metodę tą stosuje się do próbek wody o zawartości azotanów(V) większej niż 0,5 mg/l. Inne składniki wody nie ograniczają tej metody.

### **Oznaczanie azotanów(V) metodą spektrofotometryczną z 2,6-dimetylofenolem**

Azotany(V) w roztworze kwasu siarkowego(VI) i fosforowego(V) reagują z 2,6-dimetylofenolem. Produktem reakcji jest 2,6-dimetylo-4-nitrofenol o pomarańczowej barwie. Związek ten jest oznaczany spektrofotometrycznie przy długości fali  $\lambda = 320$  nm.

Ograniczenia metody:

- próbki wody z azotanami(V) o wyższym stężeniu niż 25 mg/l należy rozcieńczyć wodą destylowaną,
- próbki wody z chlorkami w stężeniu wyższym niż 1000 mg/l należy rozcieńczyć wodą destylowaną,
- azotany(III) w stężeniu wyższym niż 5 mg/l należy usunąć, przez dodanie do próbki kwasu amidosulfonowego przy pH 1-3.

### **Oznaczanie azotanów(V) metodą redukcyjną**

W metodzie tej azotany(V) i azotany(III) oznacza się łącznie, przeprowadzając uprzednio redukcję azotanów(V). Do redukcji azotanów(V) służy kolumna wypełniona zamalgamowanym kadmem (Cd/Hg) w postaci granulek. Badaną wodę przepuszcza się przez kolumnę do redukcji a otrzymane azotany(III) poddaje się reakcji diazowania z sulfanilamidem a następnie sprzęgania z *N*-(1-naftylo)-etylenodiaminą. Produktem reakcji jest czerwono-fioletowy barwnik azowy, który absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne przy  $\lambda = 543$  nm.

Aby oznaczyć azotany(V) należy uprzednio oznaczyć w próbce wody azotany(III), a następnie obliczyć jako różnicę między sumą azotanów a azotanami(III).

Ograniczenia metody:

- stężenie azotanów(V) w badanej wodzie powinno się mieścić między 0,05 a 1,0 mg/l, ze

względu na wydajność kolumny do redukcji, przy większych stężeniach próbkę należy rozcieńczyć wodą destylowaną,

- mętność wody powyżej 20 mg/l,

- barwa wody powyżej 30°30 mg/l Pt,

- pH inne niż 6-8,

- obecność jonów żelaza(III) i miedzi(II) w ilości łącznej powyżej 35 mg/l,

- znaczne ilości wolnego chloru,

- znaczne ilości olejów.

} szybko  
dezaktywują  
wypełnienie  
kolumny  
redukcyjnej

### 6.3. Metody oznaczania azotanów(III)

W metodach oznaczania azotanów(III) wykorzystuje się fakt, że tworzą one związki diazowe, z których otrzymuje się różne barwniki azowe (patrz oznaczanie azotanów(V)).

W kwaśnym środowisku (pH 2,0 - 2,5) azotany(III) z kwasem sulfanilowym tworzą związek diazowy, który z  $\alpha$ -naftyloaminą daje substancję o czerwono-fioletowym zabarwieniu, który oznacza się spektrofotometrycznie przy  $\lambda = 520$  nm.

Ograniczenia metody:

- zawartość związków silnie utleniających lub silnie redukujących,

- mętność,

- barwa powyżej 20 mg/l Pt,

- jony żelaza(II) w stężeniu powyżej 10 mg/l,

- jony żelaza(III) w stężeniu powyżej 5 mg/l,

- chlor w większych stężeniach.

} Usunąć przez  
koagulację za pomocą  
siarczanu(VI) cynku i  
zalkalizowaniu  
roztworem NaOH do  
pH ok. 10,5

## Literatura

1. Fizyko-chemiczne badanie wody i ścieków, pod redakcją J. Dojlido, Warszawa, Wydawnictwo "Arkady", 1999.
2. Szczepaniak W., Metody instrumentalne w analizie chemicznej. W-wa, PWN, 1996.
3. Kocjan R., Chemia analityczna, podręcznik dla studentów, W-wa, PZWL, 2000, tom 2.
4. Staszewski R., Kontrola chemicznych zanieczyszczeń środowiska, Podstawy teoretyczne z ćwiczeniami laboratoryjnymi, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 1990.
5. Namieśnik J., Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń środowiska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 1992.
6. Szczepaniec - Cięciak E., Kościelniak P., Chemia środowiska, ćwiczenia i seminaria, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 1999.
7. Stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w Aglomeracji Gdańskiej i



Tczewie w roku 2006 i informacja o działalności Fundacji ARMAAG.

8. Fizyko-chemiczne metody kontroli zanieczyszczeń środowiska, WNT, 1998, pod redakcją J. Namieśnika, Z. Jamrógiewicza.
9. Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych, 2005, J. Szczepańska, E. Kmicik: UWN-D AGH, Kraków.
10. [WWW.merck.pl](http://WWW.merck.pl)