

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Zmiany twardości wody na linii zakład uzdatniania wody – krakowscy odbiorcy

Change of water hardness along the line between the water treatment plant and consumers in Krakow

Joanna Rybka, Oliwia Rachwalska

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

ABSTRAKT: Każdy z nas pewnie wielokrotnie zastanawiał się nad jakością wody, którą spożywamy. Czy faktycznie jej skład jest identyczny czy może tylko zbliżony do składu wody oczyszczonej przez Zakład Uzdatniania Wody? Czy transport wody przez rurociągi ma wpływ na zmianę zawartości poszczególnych pierwiastków? W tym artykule poruszono ten problem i porównano twardość wody bezpośrednio po wszystkich etapach uzdatniania, a także tej która jest nam dostarczana do kranów. Zbadano także twardość wody pitnej przed i po użyciu domowego filtra dzbankowego, który stał się bardzo popularny w ostatnich czasach. Zmierzono zawartość jonów magnezu oraz wapnia wykorzystując do badań metodę ASA, technikę płomieniową.

ABSTRACT: Each of us probably repeatedly considers the quality of water we drink. Does its composition really correspond to the composition of water purified by the Water Treatment Plant? Does transporting water through pipelines affect the change in the content of particular elements? This article addresses this issue and compares the hardness of water directly after all stages of the treatment, and water that is delivered to the tap. The hardness of drinking water was also examined before and after using a household jug filter, which has become very popular in recent times. Manufacturers of such filters guarantee better quality and taste of consumed water. The magnesium and calcium ions were measured using Atomic Absorption Spectrometry (FAAS).

Słowa kluczowe: twardość wody, absorpcyjna spektrometria atomowa, uzdatnianie wody, magnez, wapń

1. Wstęp

1.1. Twardość wody

Twardość wody to nic innego jak ogólna zawartość w niej związków wapnia i magnezu. Początkowo definiowano ją jako ilość zużytego mydła, które nie pieniało się podczas mieszania próbki wody z mydłem. Działo się tak pod wpływem jonów magnezu i wapnia, które z mydłem tworzą nierozpuszczalne mydła wapienne. Dopiero po ich całkowitym wytrąceniu powstawała piana [1].

Rodzaje twardości wody określa się na podstawie składu jonowego wody (Tabela 1).

Rozróżnia się trzy rodzaje twardości:

- twardość całkowitą - jest to sumaryczna zawartość jonów wapnia i magnezu. Na jej poziomie można wyróżnić twardość wapieniową (wywołana rozpuszczonymi solami wapnia) oraz twardość magnezową (wywołana rozpuszczonymi solami magnezu);
- twardość węglanową - jest ona spowodowana obecnością jonów wapnia i magnezu, które występują w postaci wodorotlenków, węglanów i wodorowęglanów;
- twardość niewęglanową – którą wyznacza się na podstawie różnicy między twardością ogólną a twardością węglanową [2].

Twardość wody wyrażana jest najczęściej w mg CaCO₃/l. Według polskiej normy powinna wynosić 60-500 mg CaCO₃/l [3]. Tabela 2 przedstawia skalę twardości wody.

Tabela 1. Rodzaje twardości wody [2].

Twardość ogólna		
Według kationów	Według anionów	
	Twardość węglanowa	Twardość niewęglanowa
Twardość wapniowa	Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄
	Ca(OH) ₂	CaCl ₂
	CaCO ₃	Ca(NO ₃) ₂
Twardość magnezowa	Mg(HCO ₃) ₂	MgSO ₄
	Mg(OH) ₂	MgCl ₂
	MgCO ₃	Mg(NO ₃) ₂

Tabela 2. Skala twardości wody [4].

Woda	Twardość ogólna			
	mg CaCO ₃ /l	mmol/l	mval/l	stopnie niemieckie
Bardzo miękka	0-85	0-0,89	0-1,78	0-5
Miękka	85-170	0,89-1,78	1,78-3,57	5-10
Średnio twarda	170-340	1,78-3,57	3,57-7,13	10-20
Twarda	340-510	3,57-5,35	7,13-10,7	20-30
Bardzo twarda	>510	>5,35	>10,7	>30

Twarda woda dostarcza do organizmu wapń i magnez, wspomagając jego prawidłowe funkcjonowanie. Z drugiej strony następuje problem w gospodarstwach domowych, gdyż zmniejsza wydajność urządzeń grzewczych i środków czystości, a kamień kotłowy powstający w trakcie podgrzewania wody, osadza się na elementach wielu urządzeń takich jak bojler, pralki, czajniki itp. niszcząc je.

Coraz bardziej popularne stają się dzbankowe filtry do wody, których wkłady zawierają wymienniki jonowe, zmniejszające twardość węglanową wody. Chronią dzięki temu urządzenia domowe, przed osadzaniem się kamienia. Obniżają jednak zawartość cennych dla organizmu pierwiastków, wapnia i magnezu w wodzie pitnej.

Nasuwa się zatem pytanie, czy warto je stosować?

Niedobór magnezu może być przyczyną zaburzenia rytmu serca, nagłych skurczy mięśni, problemów z koncentracją, nudności, stanów lękowych oraz łamliwości włosów i paznokci. Dzielne zapotrzebowanie na magnez dorosłego człowieka wynosi około 290-360 mg i uzależnione jest od wieku, płci, stanu fizjologicznego i zdrowotnego człowieka [5].

Popularnymi produktami spożywczymi bogatymi w magnez są m.in. pestki dyni, kakao, otręby pszenne, migdały, kasza gryczana, płatki owsiane, orzechy laskowe i groch.

Niedobór wapnia objawia się skurczami mięśni, bólami w stawach, mrowieniem i drętwieniem kończyn, zwolnieniem tętna, powstawaniem ubytków w uzębieniu, krwotokami (np. z nosa), złamaniami kości. [6] Dla dorosłych zalecaną ilością wapnia przyjmowanego na dobę to 1000 mg [7].

Źródłem wapnia są przede wszystkim mleko i jego przetwory.

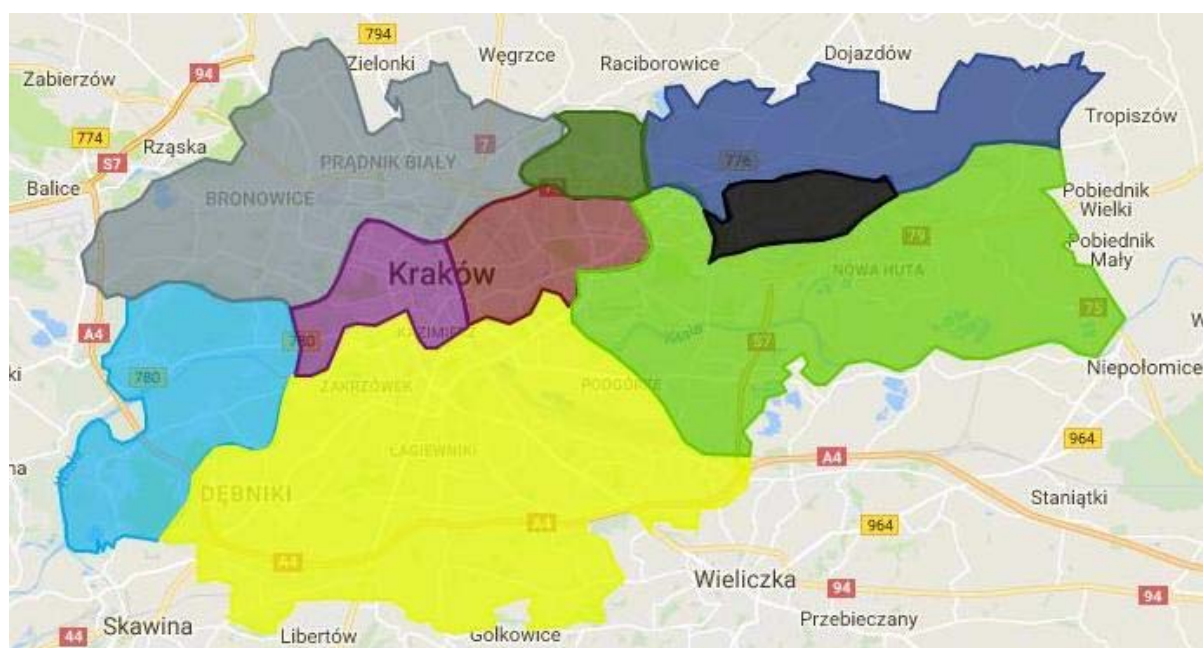
Ochronę przed szkodliwym działaniem kamienia w instalacji i urządzeniach gospodarstwa domowego zapewniają domowe stacje uzdatniania wody. Filtry (np. węglowe, z żywicą jonowymienną) montuje się bezpośrednio na rurze doprowadzającej wodę do domu. Taka instalacja pozwala na uzdatnienie wody w całym domu.

Powstawanie kamienia kotłowego w rurach instalacji wodnej powoduje ich zatykanie. Także sprzęt domowy (taki jak zmywarki, pralki, bojlerzy itp.) ulega częstym awariom i uszkodzeniom, ze względu na gromadzenie się na jego częściach kamienia. Dodatkowo, wydajność środków piorących zmniejsza się w twardej wodzie, należy więc używać ich zwiększoną ilość. Kąpiele w twardej wodzie wysuszają skórę powodując jej podrażnienia i niszczą włosy [8].

Krakowski system zaopatrzenia gospodarstw domowych w wodę jest zasilany z czterech zakładów [9]:

- rzeki Sanki (Zakład Uzdatniania Wody Bielany),
- rzeki Dłubni (Zakład Uzdatniania Wody Dłubnia),
- rzeki Rudawy (Zakład Uzdatniania Wody Rudawa),
- Zbiornika Dobczyckiego na rzece Rabe (Zakład Uzdatniania Wody Raba).

Każda z kilku stref Krakowa jest zaopatrywana w wodę z innego zakładu. Zdarza się, że do kranów dociera również woda mieszana, czyli woda pochodząca z kilku zakładów. Rysunek poniżej (Rys. 1.) przedstawia graficznie wydzielone strefy zasilania m. Krakowa w wodę pitną.



Rys. 1 Strefy zasilania Krakowa przez poszczególne Zakłady Uzdatniania Wody [9].

Legenda [9]:

- Zakład Uzdatniania Wody Raba
- Zakład Uzdatniania Wody Rudawa
- Zakład Uzdatniania Wody Bielany
- Zakład Uzdatniania Wody Dłubnia
- Zakład Uzdatniania Wody Raba, Zakład Uzdatniania Wody Dłubnia
- Zakład Uzdatniania Wody Raba, Zakład Uzdatniania Wody Rudawa
- Zakład Uzdatniania Wody Raba, Zakład Uzdatniania Wody Rudawa, Zakład Uzdatniania Wody Bielany
- Ujęcie wód podziemnych Mistrzejowice, Zakład Uzdatniania Wody Raba

■ Teren nieobjęty siecią MPWiK S.A. w Krakowie

Monitorowanie twardości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, odbywa się w sposób ciągły. Woda dostarczana przez Wodociągi Krakowskie w poszczególnych częściach miasta jest miękka lub średnio twarda [10]. Według Centralnego Laboratorium MPWiK S.A. w Krakowie, twardość wody pochodzącej z Zakładu Uzdatniania Wody Raba, wynosi ok. 128 mg CaCO₃/l [4]. Rysunek 2 ilustruje różny poziom twardości wody dostarczanej do poszczególnych stref zasilania m. Krakowa.



Rys.2 Poziomy twardości wody w Krakowie [10].

1.2. Atomowa Spektrometria Absorcyjna

Oznaczenie twardości wody, czyli określenie całkowitej zawartości wapnia i magnezu, można przeprowadzić metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA).

Zasada pomiaru jest oparta na zjawisku absorpcji promieniowania o specyficznej długości fali przez wolne atomy pierwiastka. Wynikiem pomiaru jest widmo absorpcyjne, charakterystyczne dla danego rodzaju atomów [11].

Pomiary absorbancji promieniowania przez wolne atomy wykonuje się w warunkach plazmy niskotemperaturowej (do 4000 K). Liczba wolnych atomów w plazmie jest wprost proporcjonalna do ich stężenia w badanym roztworze. Absorbancja A , zależy liniowo od liczby wolnych atomów [11], stąd:

$$A = \epsilon b N \quad (1)$$

gdzie: A – absorbancja, ϵ – molowy współczynnik absorpcji, b – długość drogi optycznej, N – ilość wolnych atomów na drodze promieniowania [11].

W stałych warunkach pomiaru metodą ASA, dla określonej długości fali, liczba wolnych atomów N jest proporcjonalna do ich stężenia w roztworze i równanie 1 przyjmuje postać:

$$A = a c \quad (2)$$

gdzie: a – współczynnik proporcjonalności, c – stężenie [11].

Schemat blokowy typowego spektrometru absorpcji atomowej ASA przedstawiono na Rysunku 3.



Rys.3 Schemat blokowy spektrometru absorpcji atomowej [11].

2. Metoda

Wszystkie oznaczenia twardości wody przeprowadzono w Katedrze Chemii Analitycznej Akademii Górniczo - Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA).

2.1. Pobór próbek

Próbki zostały pobrane na terenie Zakładu Uzdatniania Wody Raba w Dobczycach, na różnych etapach procesu uzdatniania wody, a także w różnych miejscach Krakowa, do których ta woda jest dostarczana. Dodatkowo pobrano dwie próbki wody w miejscowości Siedlec, z Zakładu Uzdatniania Wody w Siedlcu. W Tabeli 3 przedstawiono zestawienie wszystkich analizowanych próbek wody wraz z komentarzem dotyczącym czasu i miejsca pobrania próbek.

Tabela 3. Numeracja próbek poddanych analizie z dodatkowymi informacjami na temat ich pochodzenia i poboru.

Nr próbki	Lokalizacja	Komentarz
1	Dobczyce (ZUW Raba)	Próbka wody surowej; pobrana 10.10.2017r. o godz. 1036
2	Dobczyce (ZUW Raba)	Próbka wody uzdatnionej; pobrana 10.10.2017r. o godz. 1202
3	Kraków dzielnica XIV Czyżyny	Próbka wody kranowej; pobrana 23.10.2017r. o godz. 945
4	Kraków dzielnica XIII Podgórze	Próbka wody kranowej; pobrana 23.10.2017r. o godz. 1217
5	Kraków dzielnica XIII Podgórze	Próbka wody kranowej; pobrana 23.10.2017r. o godz. 2015
6	Kraków dzielnica XIII Podgórze	Próbka wody kranowej; pobrana 23.10.2017r. o godz. 1957
7	Siedlec	Próbka wody kranowej; pobrana 23.10.2017r. o godz. 1010
8	Siedlec	Próbka wody kranowej, po filtracji filtrem dzbankowym Brita; pobrana 23.10.2017r. o godz. 1013

2.2. Sposób przygotowania próbek

Próbki wody pobrano do specjalnych plastikowych pojemników o pojemności 100 ml i natychmiast przewieziono do laboratorium. Tu przechowywano je w lodówce w temperaturze 5°C. Ze względu na bardzo wysokie stężenie jonów magnezu i wapnia, wszystkie próbki wody bezpośrednio przed analizą rozcieńczano 50-krotnie w kolbkach miarowych o objętości 10 ml. Do rozcieńczenia użyto wody redestylowanej.

2.3. Sposób wykonania analizy ASA

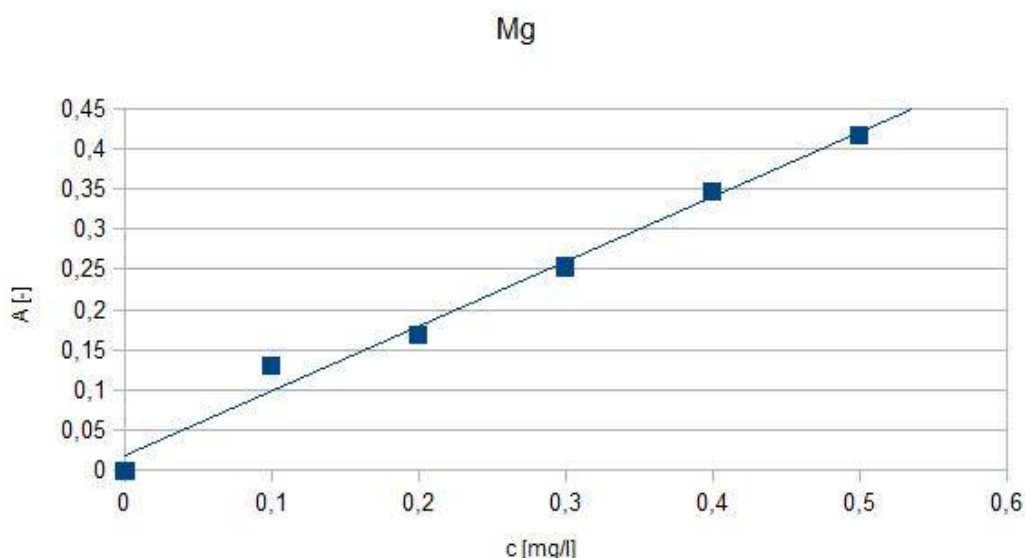
Analizy metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej wykonano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej PERKIN ELMER model 3110. Wszystkie próbki zostały oznaczone techniką płomieniową z użyciem atomizera zasilanego mieszanką: acetylen - powietrze.

Do sporządzenia kalibracji użyto wzorców Mg o stężeniu: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 oraz 0,5 [mg/l], a także wzorców Ca o stężeniu: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 oraz 6,0 [mg/l].

Pomiary absorbancji dla roztworów wzorcowych a także wszystkich próbek wód zostały przeprowadzone z jednokrotnym powtórzeniem.

3. Wyniki

Uzyskane wyniki i krzywą kalibracji dla magnezu przedstawiono na Rysunku 4. Długość fali, przy której rejestrowano absorbancje atomów magnezu wynosiła 285,2 nm. Szerokość szczeliny ustalono na 0,7 nm.



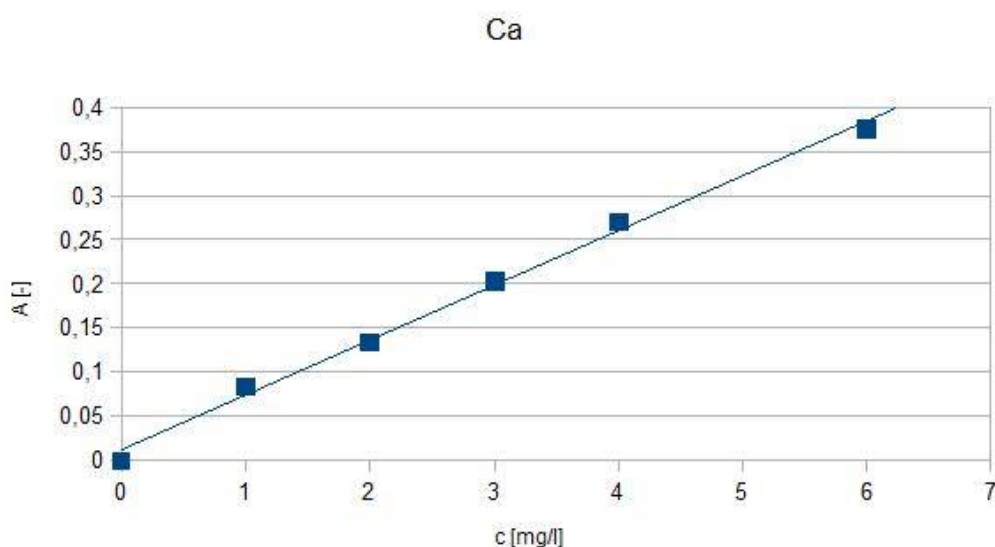
Rys.4 Krzywa kalibracji dla Mg.

Na podstawie sporządzonej uprzednio krzywej kalibracji wyznaczono stężenie magnezu w poszczególnych próbkach wód, które zestawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Wyniki oznaczeń magnezu w poszczególnych próbkach wód wraz z odchyleniem standardowym (SD).

Nr próbki	c [mg/l]	SD [mg/l]
1	5,743	0,013
2	5,500	0,033
3	8,338	0,075
4	7,864	0,046
5	8,249	0,034
6	9,450	0,022
7	17,850	0,071
8	16,910	0,127

Analogicznie jak w przypadku oznaczania magnezu również dla celów oznaczenia wapnia w wodzie na wstępie wyznaczono dla serii roztworów wzorcowych Ca krzywą kalibracji, która ilustruje Rysunek 5. Długość fali, przy której rejestrowano absorbcję Ca wynosiła 422,7 nm natomiast szerokość szczeliny 0,7 nm.

**Rys. 5** Krzywa kalibracji dla Ca.

W oparciu o sporządzoną kalibrację z Rysunku 5 wyznaczono stężenie wapnia dla poszczególnych próbek wód, które zestawiono w Tabeli 5.

Tabela 5. Wyniki oznaczeń wapnia dla poszczególnych próbek wód wraz z odchyleniem standardowym (SD).

Nr próbki	c [mg/l]	SD [mg/l]
1	41,75	0,49
2	39,68	0,15
3	95,57	1,15
4	57,43	0,98
5	63,18	0,27
6	108,20	0,47
7	152,10	0,50
8	66,85	0,82

4. Wnioski

Przeprowadzone badania dowodzą, iż jakość wody dostarczanej do odbiorców na terenie m. Krakowa jest inna pod względem jej twardości niż jakość wody wprowadzanej do sieci wodociągowej przez Zakład Uzdadniania Wody Raba w Dobczycach. Decyduje o tym kilka czynników, między innymi nieustannie zachodzące procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, które zmieniają skład fizykochemiczny wody i obniżają jej stabilność chemiczną.

Woda chemicznie niestabilna cechuje się wysoką agresywnością korozyjną i skłonnością do wytrącania osadów, głównie CaCO_3 . Te z kolei powodują jej wtórne zanieczyszczenie, zakłócają przepływ przez instalację zasilającą, zwiększają chropowatość rurociągów etc. Wytrącone cząstki osadu, docierają do odbiorcy w postaci nierozpuszczonej lub są rozpuszczane, jeżeli woda ma charakter korozyjny.

W procesie uzdatniania wody, nie obserwujemy większych zmian twardości wody. Stężenie magnezu w końcowym etapie uzdatniania zmalało o 0,24 [mg/l], w porównaniu ze stężeniem tego pierwiastka w wodzie surowej, a stężenie wapnia o 1,77 [mg/l]. W próbkach wody pochodzących z Krakowa, zanotowano wzrost stężenia tych dwóch pierwiastków, w porównaniu do wartości ich stężenia w wodzie po procesie uzdatniania, pobranych w ZUW w Dobczycach. Według informacji uzyskanych z wykorzystanej do napisania artykułu literatury wynika, że wzrost twardości wody na linii zakład uzdatniania wody – krakowscy odbiorcy jest efektem powszechnie występującym. A poznanie jego dokładnej przyczyny wymagałoby wykonania większej ilości badań

Zakład Uzdadniania Wody Raba, nie stosuje żadnej aparatury, powodującej zmiany twardości wody w procesie uzdatniania.

Stosowanie filtrów dzbankowych, z wkładem z żywicy jonowymiennnej w celu uzdatniania wody, zauważalnie obniża jej twardość. Przeprowadzone badania i analizy dowiodły, że stężenie magnezu w wodzie po przefiltrowaniu w dzbanku spada o ok. 5,3 %, a wapnia aż o 56,1 %. Zaobserwowano, że woda po przefiltrowaniu, w trakcie gotowania nie powoduje powstawania kamienia kotłowego, przez co wydłuża żywotność sprzętu jak czajniki, ekspresy do kawy, garnki, itp. Jednak, co należy zauważyć, filtrowanie wody z użyciem jonowymiennych żywic zubaża wodę w niezbędne dla organizmu biometale.

Literatura

- [1] http://home.agh.edu.pl/~bmalecka/dydaktyka/geodezja/files/WGGIS_IS_1rok_Ch_Lab_Cw%204_Instrukcja.pdf (29.10.2017)
- [2] http://www.hydrosfera-jozefow.pl/fileadmin/user_upload/PDF/twardosc_opracowanie.pdf (30.10.2017)
- [3] https://www.zwik-myszkow.pl/pliki/woda/twardosc_wody_przeliczanie.pdf (30.10.2017)
- [4] http://wodociagi.krakow.pl/admin/files/Files/jaka_mam_wode/maj2017/_twardocwodyj.pdf (30.10.2017)

- [5] <http://gurbacka.pl/magnez-w-jedzeniu-9-produktow-gdzie-go-najwiecej/> (1.11.2017)
- [6] http://www.poradnikzdrowie.pl/sprawdz-sie/sygnaly-ciala/wapn-objawy-niedoboru-i-nadmiaru_38084.html (1.11.2017)
- [7] https://www.doz.pl/czytelnia/a1-Wapn_i_mocne_kosci (2.11.2017)
- [8] <http://www.zmiekczacze.com/twarda-woda/> (2.11.2017)
- [9] <http://wodociagi.krakow.pl/jakosc-wody/skad-mam-wode.html> (30.10.2017)
- [10] <http://wodociagi.krakow.pl/jakosc-wody/jaka-mam-wode.html> (30.10.2017)
- [11] http://www2.chemia.uj.edu.pl/~miskowie/Oznaczenie_metali_ciezkich_w_glebie_metoda_atomowej_spektrometrii_absorpcyjnej.pdf (2.11.2017)
- [12] <http://www.wodadlzdrowia.pl/pl/940/0/twarda-woda-sluzy-zdrowiu.html> (2.11.2017)