

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

# Porównanie stężenia jonów sodu i potasu w wodach krakowskich źródeł artezyjskich w latach 1997 i 2020

## *Comparison of the concentration of sodium and potassium ions in the waters of Krakow artesian springs in 1997 and 2020*

Ewa Kołodziejczyk, Maria Dądela

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

---

**ABSTRAKT:** Niezliczone ilości wody znajdują się pod powierzchnią Krakowa. Grube warstwy geologiczne chronią je przed skażeniami zewnętrznymi. Jednak podczas okresowych badań prowadzonych przez Państwową Inspekcję Sanitarną wykryto w nich między innymi bakterie coli, co dyskwalifikuje zdatność tych wód do picia. Wody w tych studniach należą do tzw. akratopogów, czyli wód o mineralizacji od 500 do 1000 mg/l składników mineralnych [1]. A więc nie są to już „wody słodkie”, w obecnej nomenklaturze handlowej zwane „wodami źródłanymi” i jeszcze nie „wody mineralne”, ale już blisko nich. W Krakowie mamy dwanaście źródeł. Badania dotyczyły wody z pięciu studni artezyjskich ujmujących jurajskie piętro wodonośne: „Zdrój Królewski”, „Zdrój Nadzieja”, „Zdrój Lajkonik”, „Zdrój Jagielloński”, „Zdrój Dobrego Pasterza”. Dodatkowo wykorzystano również wodę ze studni ujmującej mioceni poziom wodonośny: „Zdrój Solidarności”. Do wykonania oznaczeń zawartości sodu i potasu posłużono się metodą fotometrii płomieniowej. Wyniki porównano z publikacją z 1997 roku oraz dokonano porównania stężeń pierwiastków.

**ABSTRACT:** Countless amounts of water lie beneath the surface of Krakow. Thick geological layers protect them from external contamination. However, during periodic examinations of the National Sanitary Agency, inter alia, coli bacteria were detected there, which disqualifies these waters for drinking. The waters in these wells belong to class of waters with mineralization from 500 to 1000 mg/l of minerals [1]. And these are no longer "mineral waters", a new nomenclature and called "spring waters" and not yet "mineral waters", but close to them. We have twelve such wells in Krakow. The research concerned water from five artesian wells capturing the Jurassic aquifer: "Royal Spa", "Zdrój Nadzieja", "Lajkonik Spa", "Jagiellonian Spa", "Good Pasterz Spa". Additionally, water was also used from a well capturing the Miocene aquifer: "Zdrój Solidarności". Perform the determination of sodium and potassium using the flame photometry method. The results were compared with the publication from 1997 and the concentrations of the elements were compared.

---

**Słowa kluczowe:** źródła artezyjskie, fotometria płomieniowa, sód, potas

## 1. Wstęp

Pod terenem Krakowa znajdują się liczne wody mineralne i akratopogi. Wody mineralne są wykorzystywane do celów balneologicznych, czyli jako uzdrowiskowe wody lecznicze. Takie wykorzystanie jest znane od dawien dawna i po dziś dzień nadal praktykowane. Balneologia rozwijana była już w starożytności. W Grecji, Egipcie i Rzymie stosowano kąpiele wodolecznicze. Kiedy w XVII-XIX wieku wprowadzono kuracje polegające m.in. na picciu wód mineralnych i różnorodnych zabiegach z użyciem wody mineralnej, nastąpił ponowny rozkwit balneologii [1]. Aktualnie w Krakowie, do celów balneologicznych są wykorzystywane wody ze Swoszowic, znane od stuleci ze swoich leczniczych właściwości, a od 1905 r. także wody siarczkowe Matecznego [2]. Wykorzystywane są w leczeniu różnych dolegliwości (np. choroby związane ze stawami, schorzeń skóry, przewodu pokarmowego, systemu nerwowego i zatruc przemysłowych), a także bywają stosowane w profilaktyce. Popularność zabiegów i zainteresowanie lecnictwem wykorzystującym

wody siarczkowe rośnie z roku na rok. Skutkuje to potrzebą rozbudowy sieci uzdrowisk opartych na naturalnych surowcach balneologicznych.

Klasyfikacja wód naturalnych [3] obejmuje następujące rodzaje wód: wody zwykłe (słodkie) o mineralizacji poniżej 0.5 g/l, akratopegi o mineralizacji pomiędzy 0.5 a 0.999 g/l oraz wody mineralne o mineralizacji powyżej 1 g/l. Z punktu widzenia chemicznego wyróżniamy wody wodorowęglanowe, chlorkowe, siarczanowe, siarczkowe, żelaziste, krzemowe, jodkowe i fluorkowe. Osobną grupę stanowią wody o wysokiej zawartości ditlenku węgla: szczawy (powyżej 1 g/l wolnego ditlenku węgla) i wody kwasowęglowe (od 0.25 do 0.999 g/l wolnego ditlenku węgla).

Przy okazji planowania budowy metra w Krakowie w latach 1990-1993 powstały studnie - zdroje. Krakowskie zdroje [4] czerpią wodę z wapieni powstałych w okresie górnej jury przed 160 – 135 milionami lat. Górna powierzchnia warstwy wodonośnej znajduje się na głębokości 54 – 68 metrów pod grubą warstwą izolacyjną ilów. Ujęcia głębinowe, którymi wypływa woda w krakowskich studniach artezyjskich pobierają wodę z głębokości 80 do 100 metrów. Woda w tych złożach pochodzi ze schyłku epoki lodowcowej (a więc liczy około 10 tysięcy lat). Wody te mają bardzo dobry skład jeżeli chodzi o zawartość składników mineralnych. Duża zawartość składników mineralnych kwalifikuje je do grupy wód twardych. Pod tym względem są o wiele lepsze niż niejedna woda butelkowana, nazywana przez producenta, „wodą mineralną”. Woda w studniach wykazuje się zwiększoną obecnością jonów wodorowęglanów i siarczanów oraz magnezu, wapnia, sodu i potasu. Krakowskie studnie są częścią systemu awaryjnego zaopatrzenia w wodę mieszkańców Krakowa. Dlatego okresowo woda jest badana przez Wojewódzką Stację Sanitarно-Epidemiologiczną w Krakowie. Dostępne analizy wskazują na przekroczenie stężeń niektórych parametrów, jakie powinny spełniać wody zdatne do spożycia zgodnie z obowiązującymi normami [5]. Przekroczone są parametry fizyko-chemiczne takie jak mętność, zapach, zawartość żelaza i manganu. W analizach studnie określane są jako dopuszczone do użytku warunkowo.

Z szeregu obecnych w wodach jonów do badań mających na celu stwierdzenie, czy skład wody i jej parametry ulegają zmianie wybrano stężenie jonów sodu i potasu oraz pH. Otrzymane wyniki porównano z danymi z opracowania L. Rajchel [4].

### 1.1. Sód i potas dla zdrowia

Zarówno potas jak i sód mają wiele pozytywnych oddziaływań na ludzki organizm. Jednak nadmiar lub niedobór każdego z tych pierwiastków może skutkować nieprzyjemnymi dolegliwościami.

Sód jest pierwiastkiem niezbędnym do życia, ponieważ pełni wiele funkcji. Przede wszystkim jest odpowiedzialny za gospodarkę wodno-elektrolitową w organizmie. Odpowiada za stan uwodnienia komórek i tkanek oraz odgrywa istotną rolę w utrzymaniu odpowiedniej pobudliwości komórek nerwowych oraz mięśniowych. Razem z potasem jest odpowiedzialny za utrzymanie właściwego ciśnienia osmotycznego we krwi. Chroni organizm przed nadmierną utratą płynów. Dzielne zapotrzebowanie na sód u osób dorosłych waha się w granicach 1200-1500 mg [6]. W dzisiejszych czasach niedobór sodu zdarza się niezwykle rzadko. W mediach nieustannie prowadzone są kampanie zachęcające do ograniczania spożycia tego pierwiastka wraz z solą, która jest obecna w ogromnej ilości produktów spożywczych. Zbyt duża ilość sodu w codziennej diecie sprzyja nadciśnieniu, ale również cukrzycy i zaburzeniom lipidowym. Nieleczony nadciśnienie tętnicze jest najczęstszą przyczyną udaru mózgu oraz zawału mięśnia sercowego, które bezpośrednio zagrażają życiu [7].

Potas podobnie jak sód jest mikroelementem. Jego sole rozpuszczają się w wodzie tworząc roztwory elektrolitu przenoszące ładunki elektryczne. W naszym organizmie, który składa się w 60-70% z wody, potas znajduje się niemal wszędzie: we krwi, w komórkach, w chłonce (limfie), w przestrzeni międzykomórkowej. Potas, kontrolując objętość płynów, odgrywa ważną rolę w utrzymaniu gospodarki wodnej, a regulując pH komórkowe, zapewnia zachowanie równowagi kwasowo-zasadowej. Pierwiastek ten ma ogromne znaczenie dla prawidłowego funkcjonowania układu

nerwowego i mięśniowego. Potas bierze też udział w syntezie białek i reakcjach enzymatycznych, a ponadto nie dopuszcza do powstawania kamieni nerkowych [7]. Wzrost jego spożycia redukuje wydalanie wapnia z moczem, co z kolei wywiera korzystny wpływ na stan kości i zmniejsza ryzyko rozwoju osteoporozy. Dorosła osoba powinna dostarczyć organizmowi 2000–3000 mg potasu dziennie. [6] Odwrotnie niż w przypadku sodu, niskie stężenie potasu sprzyja powstawaniu nadciśnieniu i cukrzycy.

### 1.2. Fotometria płomieniowa

Do oznaczenia zarówno sodu jak i potasu sprawdza się bardzo dobrze metoda fotometrii płomieniowej. Fotometria płomieniowa należy do metod spektrometrii emisyjnej wykorzystującej najniższe energie wzbudzające i w której mierzy się natężenie emisji promieniowania próbki wzbudzonej przez płomień palnika gazowego. W fotometrii płomieniowej wzbudzenie czyli aktywacja termiczna następuje wskutek zderzeń termicznych między atomami (cząsteczkami). W tej metodzie próbka w postaci rozpylonego roztworu wprowadzana jest do płomienia. Następuje odparowanie rozpuszczalnika, a następnie dysocjacja termiczna związków oznaczanych pierwiastków na atomy, które ulegają wzbudzeniu termicznemu w wyniku zderzeń z cząsteczkami i atomami o dużych energiach kinetycznych uzyskanych w wysokiej temperaturze płomienia [8].

W fotometrii płomieniowej źródłem wzbudzenia jest płomień gazowy (temperatura 1500-3000°C). Palnik w fotometrze płomieniowym jest najczęściej zasilany mieszaniną propanu i powietrza, wtedy wzbudzeniu ulegają atomy o niskich energiach przejść. Wyższe temperatury otrzymuje się stosując czysty tlen lub podtlenek azotu i acetylen. Do płomienia palnika wprowadza się badaną substancję najczęściej w postaci rozpylonego roztworu [8].

## 2. Oznaczenie jonów sodu i potasu oraz pomiary odczynu pH w próbkach wód pobranych ze źródeł artezyjskich w Krakowie

### 2.1. Pobranie próbek

Próbki do badań pobrano ze źródeł artezyjskich w Krakowie („Zdrój Królewski”, „Zdrój Nadzieja”, „Zdrój Lajkonik”, „Zdrój Jagielloński”, „Zdrój Dobrego Pasterza”) oraz źródła mioceńskiego („Zdrój Solidarności”).

Pobór próbek odbywał się w połowie października 2020 r. Przed pobraniem próbek odkręcano krany źródła i spuszczano wodę przez 5 minut, by usunąć wodę zalegającą w rurach ujścia. Następnie wodę pobierano do sterylnych, plastikowych butelek o pojemności 1 l. Próbki przechowywano w temperaturze ok. 4°C przez 5 - 7 dni, do momentu rozpoczęcia pomiarów laboratoryjnych.

### 2.2. Oznaczenie jonów sodu i potasu w próbkach wody metodą fotometrii płomieniowej

W celu zbadania stężenia jonów sodu i potasu w próbkach wody posłużono się metodą fotometrii płomieniowej – metodą analityczną opartą na pomiarze promieniowania emitowanego przez odpowiednio wzbudzoną próbkę. Jako źródło wzbudzenia stosuje się w niej płomień palnika, do którego wprowadza się badaną substancję, zwykle w postaci rozpylonego roztworu.

Odczynniki: woda redestylowana, roztwory wzorcowe o znanym stężeniu Na<sup>+</sup> (1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0; 6.0 i 8.0 mg/l), roztwory wzorcowe o znanym stężeniu K<sup>+</sup> (1.0; 2.0; 3.0; 4.0; 5.0 i 6.0 mg/l)

Urządzenie pomiarowe: spektroskop absorpcji atomowej Perkin Elmer 3110 (produkcji USA) z wykorzystaniem płomienia acetylen-powietrze

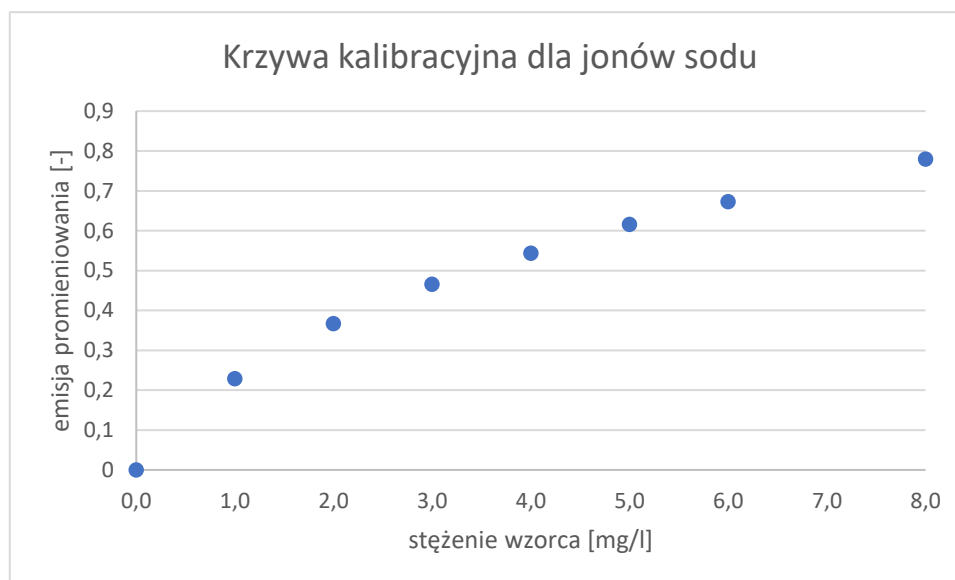
Ustawienia parametrów urządzenia:

- Oznaczenie Na<sup>+</sup>:  
Długość fali: 589.9 nm,  
Szerokość szczeliny: 0.20 nm
- Oznaczenie K<sup>+</sup>:  
Długość fali: 766.5 nm  
Szerokość szczeliny: 0.70 nm

Pomiary stężenia kationów sodu rozpoczęto od prawidłowego ustawienia spektroskopu. Wykalibrowano urządzenie przez zmierzenie emisji promieniowania dla wody redestylowanej oraz wzorcowych roztworów Na<sup>+</sup>. Następnie dokonano pomiarów dla próbek wody pobranych ze źródeł. W przypadku uzyskania wyniku stężenia spoza zakresu stężeń roztworów wzorcowych, próbkę odpowiednio rozcieńczano wodą redestylowaną i procedurę pomiarową rozpoczynano początku. Po wprowadzeniu roztworów do spektroskopu każdorazowo urządzenie oczyszczano poprzez przepuszczenie przez urządzenie wody redestylowanej.

Analogicznie postępowano podczas oznaczania stężenia kationów potasu.

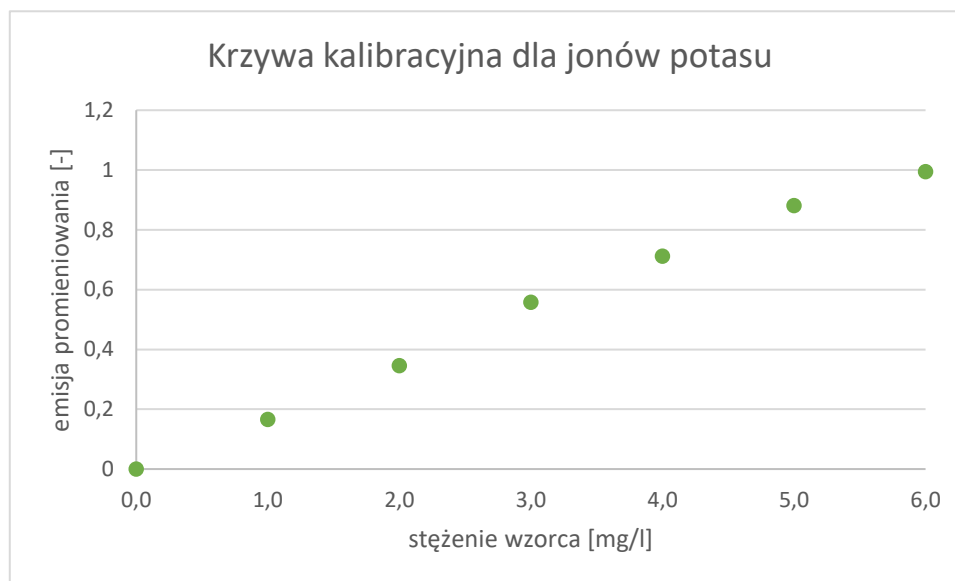
Na **Rysunku 1** i **Rysunku 2** przedstawiono uzyskane krzywe kalibracyjne. W **Tabeli 1** oraz **Tabeli 2** zebrano obliczone stężenia jonów sodu i potasu w badanych próbkach wód ze źródeł artezyjskich.



**Rysunek 1.** Krzywa kalibracyjna dla jonów sodu

**Tabela 1.** Stężenie jonów sodu w wodach źródeł artezyjskich w Krakowie

	Stężenie Na <sup>+</sup> [mg/l]
Zródł Nadzieja	71.8 ± 0.1
Zródł Królewski	49.7 ± 0.2
Zródł Jagielloński	243.8 ± 0.8
Zródł Dobry Pasterz	218.7 ± 0.2
Zródł Lajkonik	165.1 ± 0.3
Zródł Solidarności	138.2 ± 1.0



**Rysunek 2.** Krzywa kalibracyjna dla jonów potasu

**Tabela 2.** Stężenie jonów potasu w wodach źródeł artezyjskich w Krakowie

	Stężenie K <sup>+</sup> [mg/l]
Zródł Nadzieja	6.37 ± 0.08
Zródł Królewski	5.87 ± 0.01
Zródł Jagielloński	13.25 ± 0.01
Zródł Dobry Pasterz	17.73 ± 0.02
Zródł Lajkonik	12.90 ± 0.08
Zródł Solidarności	12.43 ± 0.08

### 2.3. Pomiary pH

Pomiar pH odbywał się bezpośrednio po pobraniu wody ze źródła. Posłużono się pH metrem VOLTCRAFT PH-100ATC z kombinowaną elektrodą szklaną. Przed pomiarami pH metr został skalibrowany przy użyciu wzorców pH 7.00 i 9.00 produkcji Elmetron. Wykonywano po trzy pomiaru, a następnie obliczono średnie wartości pH, zebrane w **Tabeli 3**.

**Tabela 3.** Wartości pH wody ze źródeł artezyjskich w Krakowie

	Średnia wartość pH
Zdrój Nadzieja	7.79 ± 0.23
Zdrój Królewski	7.58 ± 0.10
Zdrój Jagielloński	8.27 ± 0.09
Zdrój Dobry Pasterz	8.51 ± 0.34
Zdrój Lajkonik	7.55 ± 0.13
Zdrój Solidarności	8.08 ± 0.21

### 3. Porównanie danych fizyko-chemicznych dla wód krakowskich źródeł artezyjskich w latach 1997 i 2020

Na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat zaobserwować można było dynamiczny rozwój Krakowa. Zmiany dokonywane na powierzchni miasta jak np. modernizacja infrastruktury drogowej, powstawanie nowej zabudowy mieszkalnej czy kreatywne zagospodarowanie terenów zielonych są tematem ożywionych rozmów wśród mieszkańców. Warto jednak zwrócić uwagę również na przeobrażenia dokonujące się pod ziemią Krakowa.

Zestawienie danych fizyko-chemicznych opracowanych dla wody pobranej z pięciu wybranych krakowskich źródeł artezyjskich z 1997 roku oraz wyników pomiarów dokonanych w roku 2020 przedstawiono w **Tabeli 4**.

**Tabela 4.** Dane fizyko-chemiczne z wód zdrojowych w Krakowie (w latach: 1997 i 2020) [4][9][10].

	Stężenie Na <sup>+</sup> [mg/l]		Stężenie K <sup>+</sup> [mg/l]		pH	
	1997	2020	1997	2020	1997	2020
<b>Zdrój Nadzieja</b> (głębokość 81m)	72.5	71.8 ± 0.1	4.0	6.37 ± 0.08	7.6	7.79 ± 0.23
<b>Zdrój Królewski</b> (głębokość 85m)	60.6	49.7 ± 0.2	1.7	5.86 ± 0.01	7.6	7.58 ± 0.10
<b>Zdrój Jagielloński</b> (głębokość 80m)	240.4	243.8 ± 0.8	8.8	13.25 ± 0.01	8.2	8.27 ± 0.09
<b>Zdrój Dobry Pasterz</b> (głębokość 100m)	204.7	218.7 ± 0.2	9.36	17.73 ± 0.02	7.9	8.51 ± 0.34
<b>Zdrój Lajkonik</b> (głębokość 83m)	159.4	165.1 ± 0.3	7.9	12.90 ± 0.08	7.6	7.55 ± 0.13

Stężenie jonów Na<sup>+</sup> mieści się z zakresie od ok. 50 do 250 mg/l. Najwyższą zawartość kationów sodu posiada woda ze Zdroju Jagiellońskiego oraz ze Zdroju Dobrego Pasterza. Najmniejsze stężenie obserwuje się w przypadku Zdroju Królewskiego. Rozbieżność wyników pomiarowych z 1997 w stosunku wyników badań z 2020 jest niewielka; jedynie dla danych wody ze Zdroju Królewskiego rozbieżność ta przekracza 15%, dla pozostałych próbek wynosi rząd kilku procent, a dla Zdroju Nadzieja nie przekracza nawet progu 1%. Można więc powiedzieć, że w 2020 roku stężenie jonów Na<sup>+</sup> utrzymuje się na podobnym poziomie jak w roku 1997.

Badania z 2020 wykazały znaczny wzrost zawartości jonów K<sup>+</sup> po minionych dwudziestu latach. Wartości stężenia oznaczanego kationu wzrosły ponad półtorakrotnie, a w przypadku Zdroju

Królewskiego obecna zawartość  $K^+$  jest ponad trzykrotnie wyższa niż w 1997 roku. Jednak mimo dużego wzrostu stężenia jonów potasowych jest ono ciągle najniższe dla Zdroju Królewskiego. Wody ze Zdrojów Jagielloński, Lajkonik i Dobry Pasterz charakteryzują się najwyższą zawartością  $K^+$ , w 2020 roku przekracza ona 12 mg/l. Trudno jednak o dokonanie pełnego porównania wyników, ponieważ źródło badań z 1997 roku nie podaje niepewności oznaczenia ani metody pomiaru.

Odczyn wód artezyjskich w Krakowie jest zbliżony do obojętnego z niewielką tendencją do odczynu zasadowego. pH próbek wody ze wszystkich przebadanych źródeł mieści się w ustalonym w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia zakresie wody zdatnej do picia [5]. Wartości pH w 2020 roku są pokrewne pomiarom z 1997. Największą różnicę tego parametru można zaobserwować dla Zdroju Dobry Pasterz, gdzie pH wzrosło z 7.9 do 8.5. Obecnie największe wartości pH są charakterystyczne dla wód ze źródeł o najwyższej zawartości jonów  $Na^+$  - Zdroju Dobry Pasterz i Zdroju Jagielloński.

## Literatura

- [1] Państwowy Instytut Geologiczny, A. Sadurski „Wody mineralne i lecznicze”
- [2] <https://podgorze.pl/uzdrowisko-mateczny/> [on-line] dostęp z dnia 21.11.2020r.
- [3] Rajchel L. Małopolska do wypicia; Wydawnictwo Urząd Marszałkowski Województwa Małopolskiego, Kraków
- [4] Przegląd Geologiczny, vol. 46, nr 11, 1998: Lucyna Rajchel - Wody mineralne i akrotapegi Krakowa
- [5] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 7 grudnia 2017 r. (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294)
- [6] Norma żywienia dla populacji polskiej – nowelizacja. Red. nauk. prof. dr hab. M. Jarosz. IŻŻ, Warszawa 2012
- [7] CRC Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide (red.), wyd. 90, Boca Raton: CRC Press, 2009
- [8] Witold Hermanowicz, Wiera Dożańska, Jan Dojlido, Bohdan Koziorowski: Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa: Arkady, 1976, s. 27-28.
- [9] Urząd Miasta Krakowa -Opracowanie Ekofizjograficzne Miasta Krakowa (Kraków 2010)
- [10] Wojtaszek T. „Krakowianka” i uliczne zdroje; Dziennik Polski, 23.02.2008