

Józef GÓRSKI, Marcin SIEPAK

*Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód
Instytut Geologii
Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*

METALE W WODZIE DO PICIA U KONSUMENTÓW W ŚWIETLE BADAŃ NA TERENIE POZNAŃ, SZCZECINA I CHOSZCZNA

**METALS IN DRINKING WATER AT CONSUMERS IN THE LIGHT OF
INVESTIGATIONS CONDUCTED IN THE AREA OF POZNAŃ,
SZCZECIN AND CHOSZCZNO**

The article presents the results of metal determinations (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in drinking water at consumers who use surface water (Szczecin), infiltration water (Poznań) and ground water (Choszczno). The analyses conducted using the RDT sampling method for 100 randomly selected points in each of the cities revealed a significant increase in concentrations of the above mentioned metals (except Al and As), being the result of their leaching from the water pipe network and installations. The main problem for consumers is the exceeded level of Pb concentrations (9% Choszczno, 5% Szczecin and 1% Poznań). Water transportation over long distances was also found to influence the occurrence of exceeded values for Fe (19% in Szczecin), and coagulation with aluminum sulphate was observed to affect the increased Al concentrations, nearing the allowable level in drinking water.

1. Wprowadzenie

Poziom stężeń metali w wodzie wodociągowej u konsumentów dostarczanej do odbiorców przez system dystrybucji wody, może wynikać z obecności metali w wodzie surowej pozyskiwanej z ujęć, a także ze wzbogacenia wód w metale w procesach uzdatniania oraz ich ługowania z sieci i armatury wodociągowej. Stężenia metali w wodzie surowej uwarunkowane mogą być czynnikami geogenicznymi, a także antropogenicznymi i na ogół nie przekraczają, poza żelazem i manganem, stężeń dopuszczalnych dla wód do picia. Ich stężenia mogą być obniżane w stosowanej najczęściej technologii uzdatniania wody poprzez napowietrzanie i filtrację (Górski,

Siepak, 2011). Liczne publikacje sygnalizują możliwość wtórnego wzbogacenia wód w metale w sieciach dystrybucyjnych (Schock, 1990; Smith, 1994; Sobesto, 1994; Al-Malack, 2001; Tamasi, Cini, 2004; Postawa i in., 2008; Świątczak i in., 2008; Karavoltos i in., 2008; Siepak, Górski 2009; Górski i in., 2012). Zjawisko to zależy od własności korozyjnych wody oraz rodzaju materiału, z którego zbudowana jest sieć. W literaturze opisywany jest również wpływ mikroorganizmów na rozwój procesów korozyjnych w sieciach dystrybucyjnych (Emde 1994; Lehtola i in., 2004). Istotnym czynnikiem jest również niewątpliwie czas przebywania wody w sieci, a w szczególności w tych jej fragmentach, gdzie ługowanie metali może zaznaczać się w największym stopniu. Dotyczyć to może przede wszystkim wewnętrznych instalacji domowych zbudowanych z rur miedzianych, czy stalowych ocynkowanych oraz armatury wodociągowej. W procesie ługowania do wody mogą przedostawać się niebezpieczne dla zdrowia metale takie jak ołów, kadm i nikiel, a także żelazo i mangan, których obecność w wodzie jest również niepożądana, głównie ze względów estetycznych. Ponadto Dyrektywa Unii Europejskiej dotycząca wód do picia (DWD, 1998), a zaimplementowana w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (2007, 2010) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, nakłada rygorystyczne, oparte na przesłankach zdrowotnych, standardy dotyczące stężeń metali i metaloidów (Al, As, Cd, Cu, Ni, Hg, Pb, Sb, Se, Fe, Mn, Na) w wodzie przeznaczonej do spożycia u konsumentów. Rozpoznanie powyższego problemu w Polsce było dotychczas niedostateczne, a sprawa jest tym bardziej istotna, że w ostatnim okresie zaostrzony został poziom dopuszczalnej zawartości w wodzie niklu (do 20 µg/L), a podobna sytuacja dotyczyć będzie ołowiu od początku 2013 roku (obniżenie wartości dopuszczalnej z 25 na 10 µg/L).

W związku z powyższym podjęty został międzynarodowy program badawczy w ramach Akcji COST 637, którego celem było rozpoznanie opisanego problemu w krajach europejskich. W ramach tego programu realizowanego w Polsce pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Stanisława Witczaka z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie projekt badawczy, w ramach którego wykonano szczegółowe rozpoznanie występowania metali i substancji towarzyszących w wodzie u konsumentów w wytypowanych dziesięciu obszarach badań szczegółowych. Wyniki badań przedstawione zostały w publikacji zbiorczej pod redakcją Postawy, Witczaka (2011). W niniejszym artykule przedstawiono szczegółową ocenę wpływu różnych czynników na zawartość metali u konsumentów na podstawie badań na terenie Poznania, Szczecina i Choszczna.

2. Charakterystyka obiektów badawczych

Wybrane do analizy i oceny systemy zaopatrzenia w wodę konsumentów w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie uwzględniają zróżnicowanie kryteriów i czynników, które mogą mieć wpływ na zawartość metali u konsumentów. Zróżnicowanie to w szczególności dotyczy:

- rodzaju wód wykorzystywanych do zasilania wodociągu (wody powierzchniowe, podziemne i infiltracyjne),
- rodzaju stosowanych technologii uzdatniania wody – klasyczne odżelazianie i odmanganianie wody podziemnej i infiltracyjnej oraz technologia uzdatniania wody powierzchniowej obejmująca zastosowanie ozonu, koagulację z użyciem siarczanu glinu oraz filtry węglowe,

- długości drogi przesyłu wody uzdatnionej do konsumentów, a tym samym czasu przebywania wody uzdatnionej w sieci wodociągowej,
- wielkości jednostki osadniczej objętej badaniami,
- stopnia korozyjności wody,
- wieku sieci wodociągowej, w tym w szczególności możliwości występowania rur z ołowiu,
- materiałów wykorzystywanych do budowy wewnętrznych instalacji wodociągowych.

W Poznaniu jako obszar badań szczegółowych wytypowano fragment miasta zaopatrywany w wodę z ujęcia infiltracyjnego Dębina o powierzchni około 16 km² i liczbie zaopatrywanych mieszkańców około 100 tys. (rys. 1). Główne źródło zasilania tego ujęcia stanowią wody rzeki Warty ujmowane poprzez infiltrację sztuczną i brzegową (88-95%) oraz w niewielkim stopniu wody gruntowe doliny Warty. Ujmowana woda poddawana jest napowietrzaniu i filtracji w celu usunięcia Fe i Mn oraz dezynfekowana chlorem gazowym. Woda uzdatniona charakteryzuje się podwyższonym stężeniem SO₄²⁻, Cl⁻ oraz NO₃⁻ (tabela 1) i wykazuje właściwości korozyjne (indeks Larsona-Skolda 1,4). Stężenia metali kształtują się znacznie poniżej wartości dopuszczalnych w wodzie do picia (tabela 2). Woda uzdatniona przekazywana jest do sieci zbudowanej głównie z żeliwa szarego (52%), PCV (23%) oraz polietylenu (10%). Ujęcie wraz ze stacją uzdatniania wody położone jest blisko obszaru badań szczegółowych – odległość stacji uzdatniania do centralnej części miasta objętej badaniami wynosi około 4 km.

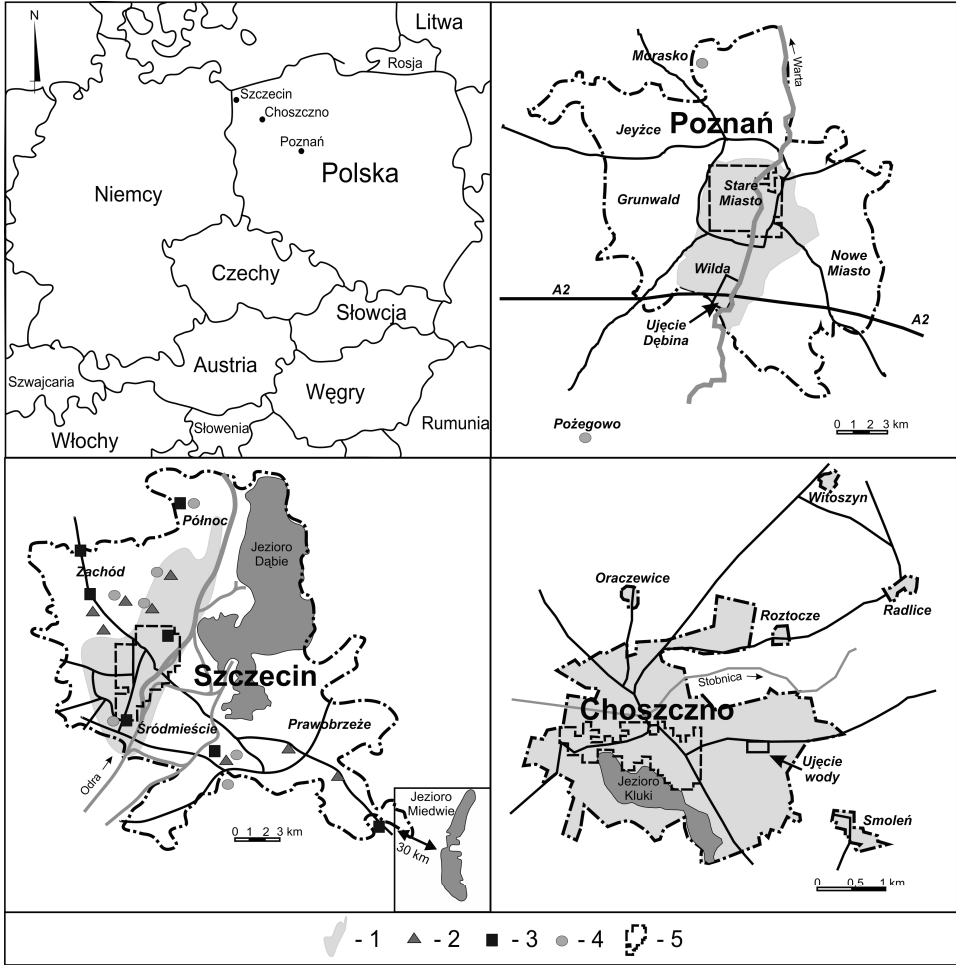
Tab. 1. Parametry fizyczno-chemiczne wody uzdatnionej przekazywanej do sieci wodociągowej w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie

Tab. 1. Physico-chemical parameters of treated water transferred to the water pipe network in Poznań, Szczecin and Choszczno

Wskaźnik	pH	Przewodnictwo	Zasadowość	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Jednostka	[-]	[μS/cm]	[mval/L]	[mg/L]				
<i>Poznań</i>								
średnia	7,46	670	3,8	50,2	89,5	27	96	11,2
maks.	7,54	685	4,0	58,8	97,6	30	99	12,2
N	3							
<i>Szczecin</i>								
średnia	7,58	643	2,6	54,1	93,1	-	69,6	-
maks.	7,90	649	2,8	56,0	98,3	-	75,3	-
N	104	5	104	21	19	-	21	-
<i>Choszczno</i>								
	7,34	680	2,9	47,9	51,6	-	-	-
N	1							

W Szczecinie obszar badań obejmował fragment lewobrzeżnej części miasta o powierzchni 16 km² i około 132 tys. zaopatrywanych w wodę mieszkańców (rys. 1). Źródło wody dla tego obszaru stanowi ujęcie wody powierzchniowej z jeziora Miedwie. Woda z jeziora uzdatniana jest na stacji uzdatniania położonej w pobliżu czerpni. Uzdatnianie obejmuje: wstępne utlenianie za pomocą ozonu, koagulację z wykorzystaniem siarczanu glinu, filtrację pospieszną na filtrach otwartych, ozonowanie pośrednie, adsorpcję na filtrach węglowych. Dezynfekcja prowadzona jest za pomocą dwutlenku chloru. W trakcie uzdatniania obserwuje się wzbogacenie wody w Al oraz obniżenie odczynu. Woda z Miedwie charakteryzuje się podwyższonym stężeniem SO₄²⁻ oraz Cl⁻ i stosunkowo niską zasadowością (tabela 1). W związku z tym wykazuje agresywność – indeks Larsona-Skolda 2,1. Stężenia metali w wodzie uzdatnionej (tabela 2) są niskie i nie przekraczają stężeń dopuszczalnych w odniesieniu do Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 2010 (Dz. U. Nr 72 poz. 466). Woda uzdatniona przesyłana jest do konsumentów rurociągiem o długości około 30 km zbudowanym z rur stalowych i żeliwnych. Sieć wodociągowa na terenie miasta zbudowana jest głównie z żeliwa (39,2%), stali (21,9%), polietylenu (16,9%) oraz PCV (11,1%).

W Choszcznie badaniami objęto centralną część miasta oraz pięć wsi (rys. 1) o powierzchni 4 km² i liczbie mieszkańców około 10 tys. Źródło wody dla wodociągu stanowi ujęcie wód podziemnych. Ujmowana jest woda z miedzyglinowego poziomu wodonośnego na głębokości około 30 m przykrytego cienkim pokładem glin o miąższości 3-18 m. Jakość wody w okresie budowy ujęcia w latach 70. była korzystna. W następnych latach zaobserwowano pogorszenie się jakości wody głównie w zakresie Cl⁻, SO₄²⁻, Fe i Mn. Uzdatnianie wody obejmuje napowietrzanie i filtrację przez złoża kwarcowe. Okresowo woda może być chlorowana. Stężenia metali w wodzie uzdatnionej nie przekraczają wartości dopuszczalnych (tabela 2). Woda uzdatniona wykazuje słabe właściwości korozyjne – indeks Larsona-Skolda 1,2. Sieć dystrybucyjna zbudowana jest z różnych materiałów – głównie żeliwa, PCV, polietylenu oraz stali ocynkowanej. Przyłącza domowe przedwojennych kamienic, podobnie jak w Szczecinie, mogą być wykonane z rur ołowianych.



Rys. 1. *Teren badań*
 1 – strefa zasilania w wodę; 2 – pompownie; 3 – zakład produkcji wody; 4 – zbiorniki wody; 5 – obszar badań szczegółowych

Fig. 1. *Study area*
 1 – zone supplied with water; 2 – pumping station; 3 – water production plant; 4 – water tanks; 5 – detailed investigation area

3. Metodyka badań

3.1. Pobieranie próbek

Próbki wody do analizy fizyczno-chemicznej pobierane były z wykorzystaniem metody RDT (random daytime sampling) (Van den Hoven et al. 1999; Hoekstra et al. 2009). Metoda ta polega na pobieraniu próbki o określonej stałej objętości bezpośrednio po otwarciu kranu w dowolnym czasie w ciągu dnia. Łącznie dla każdego z obiektów pobierano po 10 próbek wody oraz dodatkowo do kontroli jakości QA/AC pobierano po 10 próbek dublowanych oraz po 10 próbek zerowych. Pobierano 1 litr wody, z czego do analizy chemicznej odlewano po 100 mL próbki do dwóch butelek polietylenowych (HDPE) firmy Nalgene® o pojemności 125 mL. Próbkę utrwalano dodając 0,5 mL 60% HNO₃ Ultrapur® (Merck, Darmstadt, Niemcy). Bezpośrednio w terenie dokonano pomiaru pH, przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW₂₅) i temperatury wody. Oznaczeń tych dokonano z wykorzystaniem miernika Multi 350i/SET (WTW, Weilheim, Niemcy) wyposażonego w elektrody pH-Electrode SenTix 41 oraz TetraCon® 325 firmy WTW. W trakcie pobierania próbek wypełniano formularz, w celu gromadzenia informacji o punkcie opróbowania. Probki po pobraniu dostarczano do laboratorium chemicznego w chłodziarce samochodowej w temperaturze 4±2,5°C.

3.2. Aparatura i odczynniki

Oznaczeń Al, As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe i Mn dokonano z wykorzystaniem spektrometru masowego z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) firmy Thermo Electron Corporation (Anglia) model XSeries II CCT oraz spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) firmy Thermo Jarrell Ash, USA model IRIS Advantage Duo ER/S.

Podczas prac badawczych korzystano z odczynników o odpowiedniej czystości analitycznej przeznaczonych do analizy śladowej pierwiastków oraz wodę dejonizowaną oczyszczoną z wykorzystaniem aparatu firmy Millipore (Francja). Jako certyfikowane materiały odniesienia wykorzystano: CRM TMDA-51.3 (Environment Canada) oraz SRM 1643e (National Institute of Standards & Technology, USA). Do kalibracji elektrody do pomiaru pH i przewodnictwa elektrolitycznego stosowano bufory i standardy firmy Hamilton (Hamilton Bonaduz Ag, Szwajcaria).

4. Wyniki badań i dyskusja

4.1. Charakterystyka punktów próbowania

W Poznaniu obszar badań obejmował dzielnice: Stare Miasto, Wilda i Jeżyce (rys. 1), ze zwartą zabudową powyżej trzydziestu lat. W przewodzie pobrano próbki wody z mieszkań (50% punktów próbowania), natomiast w mniejszej liczbie z budynków użyteczności publicznej (32%) oraz domów wolnostojących (18%). Budynki, z których pobrano próbki wody do analizy chemicznej posiadały głównie przyłącza powyżej trzydziestu lat (50% budynków) oraz instalację wewnętrzną rozprowadzającą wodę w budynkach przeważnie do dziesięciu lat (39%). Przyłącza wykonane były głównie z żeliwa (29%) oraz stali ocynkowanej (22%), natomiast rury wewnątrz budynków ze stali ocynkowanej (34%) i miedzi (24%). W budynkach o „wieku” powyżej trzydziestu lat stwierdzono występowanie w przewodzie rur stalowych ocynkowanych (30%) i miedzianych (21%), a w budynkach do dziesięciu lat z rur wykonanych z PCV (6%). Krany dla większości punktów (69%) nie przekraczały dziesięciu lat i wykonane były przeważnie z mosiądzu.

W Szczecinie badaniami objęto głównie dzielnice Śródmieście oraz częściowo Zachód i Północ (rys. 1). W obszarze tym przeważała zabudowa powyżej trzydziestu lat. Próbkę wody do analizy fizyczno-chemicznej pobrano głównie z mieszkań (58% punktów próbowania), a w mniejszej ilości z budynków użyteczności publicznej (29%) oraz domów wolnostojących (13%). Budynki, w których pobrano próbki wody posiadały głównie przyłącza o wieku powyżej trzydziestu lat (57% budynków), a instalacje wewnętrzną rozprowadzającą wodę w budynkach w przedziale od 11 do 30 lat (62%). Przyłącza wykonane były przeważnie z żeliwa (56%), natomiast rury wewnątrz budynków ze stali ocynkowanej (43%) i miedzi (29%). W budynkach o wieku do dziesięciu lat, stwierdzono występowanie głównie rur wykonanych z PCV (4%), a w budynkach powyżej trzydziestu lat z rur stalowo ocynkowanych (27%) i miedzianych (19%). Wiek armatury dla około połowy punktów objętych próbowaniem w Szczecinie nie przekraczał dziesięciu lat (52%) i wykonana była przeważnie z mosiądzu.

W Choszcznie połowa punktów, z których pobrano próbki wody stanowiła zabudowa powyżej trzydziestu lat oraz 47% zabudowa w przedziale od 11 do 30 lat. Zaledwie trzy budynki objęte opróbowaniem nie były starsze niż 10 lat. Najwięcej próbek wody pobrano z mieszkań (43% punktów próbowania) i domów wolnostojących (38%), natomiast najmniej próbek pobrano z budynków użyteczności publicznej (19%). Wiek przyłączy budynków objętych opróbowaniem kształtował się w przedziale od jedenastu do ponad trzydziestu lat (łącznie 94%), a instalacji wewnętrznej rozprowadzającej wodę w budynkach w przedziale od 11 do 30 lat (66%). Przyłącza wykonane były przeważnie z żeliwa (70%), natomiast rury wewnątrz budynków ze stali ocynkowanej (83%) i miedzi (10%). Dla pięciu obiektów stwierdzono występowanie instalacji wewnętrznej rozprowadzającej wodę w budynkach z PCV. Wiek armatury dla powyżej połowy punktów objętych opróbowaniem w Choszcznie nie przekraczał dziesięciu lat (52%) i podobnie jak w Poznaniu i Szczecinie wykonana była przeważnie z mosiądzu pokrytego chromem.

4.2. Stężenia metali u konsumentów

Badania zawartości metali w wodzie u konsumentów w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie wykazały wyraźny wzrost stężeń większości metali w stosunku do ich zawartości w wodzie uzdatnionej (tabela 2). W Poznaniu dotyczy to przede wszystkim Cu i Zn oraz w mniejszym stopniu Pb, Ni i Cd. Nie stwierdzono natomiast istotnych zmian w zakresie Al i As. W przypadku Mn i Fe zaznaczył się natomiast wyraźnie tylko wzrost stężeń maksymalnych. W efekcie w wodzie u konsumentów pojawiły się stężenia przekraczające wartości dopuszczalne wg przepisów sanitarnych w zakresie Ni (4% analiz), Pb (1%), Cd (1%), Mn (1%) i Cu (1%). Nie stwierdzono natomiast przekroczeń wartości dopuszczalnych dla Al, As i Fe (tabela 2).

Tab. 2. Stężenia metali ($\mu\text{g/L}$) w wodzie uzdatnionej przekazywanej do sieci wodociągowej oraz u konsumentów w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie

Tab. 2. Metal concentrations ($\mu\text{g/L}$) in treated water transmitted to the water pipe networks and at consumers in Poznań, Szczecin and Choszczno

Pierwiastek	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
<i>Poznań</i>									
Woda uzdatniona przekazywana do sieci									
średnia	2,5	1,79	0,1	1,5	25,0	5,55	1,58	0,53	2,84
maks.	2,5	2,00	0,1	1,5	47,0	10,0	3,00	1,00	9,00
N>NDS	0								
N	19								
Woda u konsumentów									
średnia	0,51	0,88	0,21	122	43,7	5,95	4,97	0,79	274,2
maks.	8,68	1,27	6,15	2730	156	79,4	128	10,8	3420
N>NDS	0	0	1	1	0	1	4	1	-
N	100								
<i>Szczecin</i>									
Woda uzdatniona przekazywana do sieci									
średnia	21,2	-	<0,1	4,51	22,9	0,53	0,83	0,35	3,2
maks.	157	-	<0,1	20	117	20	3,0	1,0	8,0
N>NDS	0								
N	484	-	6	6	72	98	6	6	6
Woda u konsumentów									
średnia	15,8	0,55	0,05	22,4	105,5	5,47	1,49	0,84	135,2
maks.	95,6	0,91	1,75	2240	2870	98,0	65,3	22,1	2790
N>NDS	0	0	0	1	19	1	1	5	-
N	100								

Choszczno									
Woda uzdatniona przekazywana do sieci									
	0,76	0,19	0,02	18,8	172	29	1,07	1,00	10,5
N>NDS	0								
N	1								
Woda u konsumentów									
średnia	2,42	0,18	0,19	186,2	239,8	21,4	2,39	4,04	569,3
maks.	62,1	0,39	2,23	2240	5810	327	35,4	68	9090
N>NDS	0	0	0	1	29	6	2	9	-
N	100								

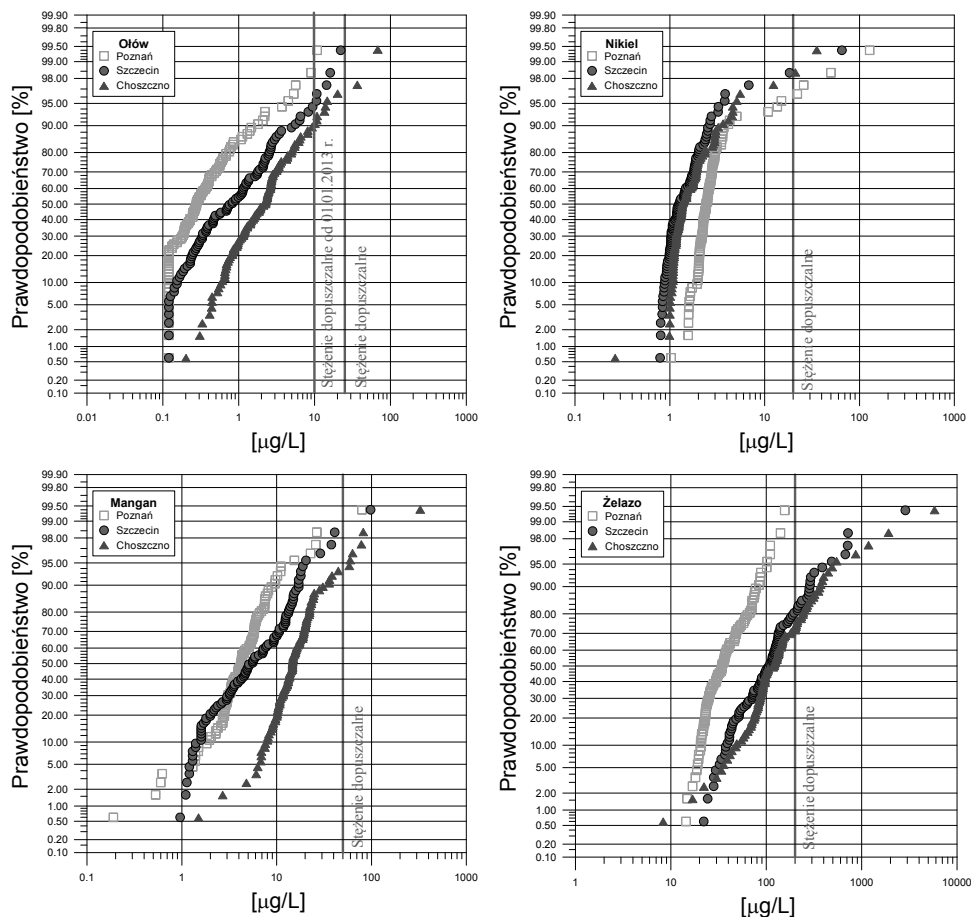
Maksymalne stężenie ołowiu na poziomie 10,8 µg/L (rys. 2) stwierdzono w nowym budynku użyteczności publicznej o niskim zużyciu wody w ciągu dnia, z instalacją wewnętrzną wykonaną z PCV. Pochodzenie Pb można najprawdopodobniej wiązać z jego ługowaniem z armatury oraz nie można wykluczać jego ługowania z rur wykonanych z PCV, co stwierdził między innymi Al-Malack (2001). Zdecydowana większość próbek (85%) wykazała stężenia Pb < 1 µg/L, a tylko 4 próbki > 5 µg/L. Maksymalne stężenia Cd stwierdzono w próbce pobranej również w budynku użyteczności publicznej o niskim zużyciu wody (około 2 litrów dziennie). W zdecydowanej większości próbek (92%) stężenia Cd były bardzo niskie (< 0,5 µg/L). Przekroczenia wartości dopuszczalnych w zakresie Pb i Cd dotyczą pojedynczych próbek (tabela 2). Najwięcej przekroczeń wartości dopuszczalnej dotyczy Ni (4%) – rys. 2. Przekroczenia w trzech przypadkach stwierdzono w budynkach użyteczności publicznej o niskim zużyciu wody oraz jedno w mieszkaniu. Maksymalne stężenie Ni wynosiło 128 µg/L. Należy podkreślić, że w większości próbek (79%) stężenia kształtowały się w zakresie 2,1-10 µg/L. Przekroczenie wartości dopuszczalnej w zakresie Cu stwierdzono w jednej próbce, w budynku z instalacją zbudowaną z miedzi. W większości próbek (86%) stężenia nie przekraczały jednak 200 µg/L. W zakresie metali, które najczęściej występują w stężeniach przekraczających wartości dopuszczalne wg przepisów sanitarnych tj. Fe i Mn, stwierdzono w Poznaniu korzystną sytuację. Przekroczenie dotyczyło, bowiem tylko jednej próbki w zakresie Mn (rys. 2). Dotyczyło to budynku użyteczności publicznej (biuro) i można ją wiązać z ługowaniem z instalacji wewnętrznej zbudowanej z rur ocynkowanych i/lub armatury. Mangan był jednak generalnie słabo ługowany i w większości próbek (59%) kształtował się poniżej 5 µg/L. Stężenia Fe natomiast nie przekraczały wartości dopuszczalnej i w 96% próbek były poniżej 100 µg/L (rys. 2). Niskie stężenia Fe mogą być związane z tym, że ujęcie Dębina położone jest bardzo blisko obszaru objętego badaniami, a ponadto badania prowadzone były w okresie intensywnego poboru wody z ujęcia w maju 2010 roku. Pozostałe metale i metaloidy nie przekraczały wartości dopuszczalnych wg przepisów sanitarnych. Należy jednak podkreślić intensywne ługowanie Zn, którego maksymalne stężenie wynosiło 3420 µg/L (tabela 2) i przekroczyło wartość dopuszczalną zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, 2004).

W Szczecinie wyższe stężenie metali w wodzie u konsumentów, w stosunku do ich zawartości w wodzie uzdatnionej przekazywanej do sieci, widoczne jest w szczególności dla Fe, Zn i Cu (tabela 2). Zaznacza się również w zakresie Pb, Cd, Mn i Ni. Nie stwierdzono natomiast istotnych zmian dla Al i As.

W efekcie wraz ze wzrostem stężeń metali w wodzie u konsumentów pojawiły się stężenia przekraczające wartości dopuszczalne wg przepisów sanitarnych w zakresie Pb (5%), Fe (19%), Ni (1%), Mn (1%) i Cu (1%) – tabela 2. Głównie zagrożenie dla konsumentów stanowi występowanie w wodzie ołowiu w stężeniach powyżej wartości dopuszczalnej (5% przypadków) – rys. 2. Źródłem Pb w wodzie jest najprawdopodobniej występowanie rur z ołowiu w sieci wodociągowej. W większości próbek (90%) stężenia Pb nie przekraczały jednak 5 µg/L. Maksymalnie stwierdzono 22,1 µg/L. Stan zagrożenia konsumentów w zakresie Ni i Cu jest bardzo niski. Stwierdzono bowiem przekroczenia wartości dopuszczalnych tylko w pojedynczych analizach. Przekroczenie wartości dopuszczalnej w zakresie Ni stwierdzono w mieszkaniu z instalacją ze stali ocynkowanej, gdzie jednocześnie powyżej wartości dopuszczalnej występował Pb. Przekroczenie wartości dopuszczalnej w zakresie Cu, podobnie jak w Poznaniu, stwierdzono w budynku z instalacją wykonaną z miedzi. Zdecydowana większość próbek (89%) wykazywała jednak stężenie ≤ 200 µg/L. Tylko w pojedynczej próbce stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnej w zakresie Mn (rys. 2). W próbce tej, pobranej w mieszkaniu z instalacją ze stali ocynkowanej przekroczenie wartości dopuszczalnych dotyczyło również Pb i Fe. Stężenia Mn były generalnie niskie i w 96% próbek nie przekraczały 25 µg/L. Najwięcej przekroczeń wartości dopuszczalnej stwierdzono w zakresie Fe (19%) – rys. 2. Przyczyną powyższej sytuacji jest głównie ługowanie Fe podczas dalekiego przesyłu wody uzdatnionej na odcinku 30 km ze stacji uzdatniania wody, w rurach stalowych i żeliwnych. Badania w Szczecinie wykazały również wzrost stężeń Al w wodzie u konsumentów w stosunku do jego zawartości w wodzie surowej z jeziora Miedwie. Wzrost ten związany jest ze stosowaniem koagulacji przy użyciu $Al_2(SO_4)_3$. Stężenia maksymalne nie przekraczają jednak wartości dopuszczalnych. Nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych zawartości dla As i Cd, stwierdzono jednak intensywne ługowanie z sieci wodociągowej Zn. Maksymalne stężenie tego metalu wynosiło 2790 µg/L (tabela 2).

Badania zawartości metali w wodzie u konsumentów w Choszcznie wykazały znacznie wyższe stężenia Zn, Cu i Fe oraz w mniejszym stopniu Pb, Ni, Mn, Cd i Al, niż w wodzie uzdatnionej wprowadzanej do sieci. Nie stwierdzono natomiast istotnych zmian dla As (tabela 2). U konsumentów stwierdzono stężenia przekraczające wartości dopuszczalne wg przepisów sanitarnych w zakresie Fe (29% analiz), Pb (9%), Mn (6%), Ni (2%) i Cu (1%). Główny problem dla konsumentów wody w Choszcznie stanowi zagrożenie wynikające z występowania ołowiu w stężeniach przekraczających 10 µg/L, czyli wartość dopuszczalną wg przepisów sanitarnych, które będą obowiązywać od 2013 roku (rys. 2). Stan taki stwierdzono dla 9% próbek. W dwóch próbkach stwierdzono stężenia powyżej 25 µg/L, czyli wyższe od aktualnie obowiązujących wartości dopuszczalnej w wodzie przeznaczonej do spożycia. Maksymalne stężenie Pb wyniosło 68 µg/L (rys. 2), a w 20% próbek stężenia przekraczały 5 µg/L. Głównym źródłem Pb w wodzie u konsumentów jest najprawdopodobniej jego ługowanie z rur wykonanych z ołowiu w przyłączach i sieci wodociągowej. Nie można również wykluczyć obecności rur z ołowiu w sieci wodociągowej, na co może wskazywać fakt, że większość (6%) przekroczeń wartości dopuszczalnej stwierdzono w budynkach i mieszkaniach o wieku poniżej 30 lat. Źródłem podwyższonych stężeń Pb u konsumentów w Choszcznie może być również woda surowa, w której stwierdzono aż 130 µg/L Pb pochodzącego najprawdo-

podobniej z zanieczyszczeń antropogenicznych. W wodzie uzdatnionej stężenie Pb obniżyło się wprawdzie do 1 $\mu\text{g/L}$ (tabela 2). Stwierdzono to jednak tylko na podstawie pojedynczej analizy i nie można wykluczyć, że w trakcie badań efektywność uzdatniania nie była aż tak wysoka. Wpływ instalacji wewnętrznych w budynkach na poziom stężeń Pb nie jest natomiast wyraźnie widoczny. Z pozostałych metali stanowiących mniejsze zagrożenie dla konsumentów stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnych w pojedynczych próbkach dla Ni (2%) i Cu (1%). Stężenia Ni kształtowały się w większości próbek (79%) poniżej 2 $\mu\text{g/L}$, a tylko w dwóch próbkach były powyżej 10 $\mu\text{g/L}$ (rys. 2). Wartości powyżej dopuszczalnej stwierdzono w budynku użyteczności publicznej i domu wolnostojącym. Stężenie Cu były w większości (78% próbek) poniżej 200 $\mu\text{g/L}$. Stężenie powyżej 1000 $\mu\text{g/L}$ stwierdzono w dwóch próbkach, w tym jedna powyżej wartości dopuszczalnej (2240 $\mu\text{g/L}$). Istotny problem dla konsumentów w Choszcznie stanowi również częste występowanie przekroczeń wartości dopuszczalnych w zakresie Fe i Mn (rys. 2). Przekroczenia wartości dopuszczalnej w zakresie Fe stwierdzono 29% próbek. Zdecydowana większość przekroczeń wartości dopuszczalnej (26%) dotyczy budynków i mieszkań wyposażonych w instalacje z rur stalowych ocynkowanych, które jednak dominują w stosunku do instalacji z miedzi i PCV (tabela 3). Należy zakładać, że źródłem Fe jest jego ługowanie z sieci wodociągowej jak i instalacji wewnętrznych, czemu sprzyja stosunkowo wysoki (6,3%) udział próbek przekraczających wartość dopuszczalną w zakresie Mn w przeciwieństwie do Poznania i Szczecina, gdzie dotyczyło to tylko pojedynczych próbek. Wszystkie próbki o stężeniu powyżej wartości dopuszczalnej pobrane zostały w obiektach wyposażonych w instalację wewnętrzną zbudowaną ze stali ocynkowanej. Większość próbek (85%) wykazywała stężenia Mn w zakresie 5,1-25 $\mu\text{g/L}$. Wartość maksymalna wynosiła 327 $\mu\text{g/L}$ (rys. 2). Źródłem Mn może być częściowo jego ługowanie z sieci wodociągowej i instalacji wewnętrznych w warunkach stosunkowo niskiego pH. Należy również podkreślić występowanie w ośmiu próbkach wysokich stężeń cynku >1500 $\mu\text{g/L}$, maksymalnie 9050 $\mu\text{g/L}$ (tabela 2), czyli powyżej wartości dopuszczalnej zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, 2004).



Rys. 2. Stężenia metali w wodzie do picia u konsumentów w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie, uzyskane przy opróbowaniu metodą RDT

Fig. 2. Metal concentrations in drinking water at consumers in Poznań, Szczecin and Choszczno using the RDT sampling method

4.3. Ocena przyczyn występowania metali w wodach przeznaczonych do spożycia w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie

Z wykonanych badań wynika, że występowanie podwyższonych stężeń metali u konsumentów, w tym przekraczających poziom dopuszczalny w wodzie do picia, jest efektem ich ługowania z instalacji wodociągowych. Zjawisko to sygnalizowane w pracach wielu autorów (Schock, 1990; Smith, 1994; Al-Malack, 2001; Tamasi, Cini, 2004; Karavoltos i in., 2008; Górski i in., 2011) zależy od czynników wymienionych w rozdziale 2 i związane jest z oddziaływaniem różnych elementów sieci i instalacji

wodociągowych, a więc sieci magistralnych i rozdzielczych, przyłączy domowych, sieci wewnętrznych i armatury. Zastosowana w pracy metoda opróbowania (RDT) pozwala na ocenę sumarycznego efektu oddziaływania poszczególnych elementów sieci wodociągowej. Trudno natomiast określić wpływ poszczególnych elementów sieci na zawartość metali w wodzie.

Wpływ instalacji wewnętrznych można jednak ocenić na podstawie porównania stężeń metali w budynkach wyposażonych w różny rodzaj instalacji, co przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Porównanie stężeń metali ($\mu\text{g/L}$) w mieszkaniach wyposażonych w różny rodzaj instalacji wewnętrznej w obszarze objętym badaniami w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie

Tab. 3. Comparison of metal concentrations ($\mu\text{g/L}$) in the apartments with different types of piping in the study area in Poznań, Szczecin and Choszczno

Pierwiastek	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Rury miedziane									
Poznań (N=24)									
średnia	0,44	0,91	0,20	107,3	45,5	4,09	8,11	0,76	201,3
maks.	1,33	1,15	3,15	676	156	11,0	128	5,30	1870
Szczecin (N=29)									
średnia	19,2	0,57	0,07	145,5	128,1	7,13	1,41	1,63	319,2
maks.	95,6	0,76	0,44	2240	713	16,0	3,25	10,7	2790
Choszczno (N=12)									
średnia	0,96	0,19	0,07	386,3	148,8	12,6	1,91	3,29	884,5
maks.	1,94	0,33	0,19	1540	320	17,5	3,64	10,7	4950
Rury ocynkowane									
Poznań (N=33)									
średnia	0,67	0,84	0,24	124,2	43,3	9,42	4,83	0,66	385,4
maks.	8,68	1,15	2,13	1610	102	79,4	50,0	4,50	3420
Szczecin (N=43)									
średnia	16,6	0,55	0,18	100,8	236,6	11,9	3,28	2,41	270,2
maks.	42,3	0,91	1,19	969	2870	98,0	65,3	16,1	1020
Choszczno (N=83)									
średnia	2,66	0,17	0,22	159,1	258,7	23,3	2,11	4,19	542,9
maks.	62,1	0,39	2,23	2240	5810	327,0	21,1	68,0	9090

Rury PCV									
Poznań (N=18)									
średnia	0,50	0,97	0,38	24,5	37,9	4,36	3,86	1,64	325,8
maks.	2,27	1,27	6,15	117	87,9	10,2	25,8	10,8	2900
Szczecin (N=12)									
średnia	16,3	0,59	0,06	49,7	92,0	5,59	1,25	1,30	265,2
maks.	23,9	0,64	0,41	193	281	18,9	2,08	5,60	925
Choszczno (N=5)									
średnia	1,88	0,19	0,05	274,3	177,9	15,3	8,74	4,33	675,1
maks.	4,29	0,30	0,07	902	387	20,6	35,4	13,5	1860

Z zestawienia tego wynika, że stosunkowo dobra korelacja zaznacza się dla Cd (we wszystkich obszarach objętych badaniami najwyższe stężenia dla instalacji z rur ocynkowanych) i Cu (najwyższe stężenia przy instalacji zbudowanych z miedzi). Wyższe stężenia Fe i Mn widoczne są również dla instalacji z rur ocynkowanych, ale tylko w Szczecinie i Poznaniu. W Choszczynie jest to natomiast słabo widoczne ze względu na prawdopodobne pochodzenie metali z wody surowej. Dla Pb, Ni i Zn brak wyraźnej korelacji z rodzajem materiału z którego zbudowana jest sieć wewnętrzna. W przypadku Pb można zakładać, że podwyższone stężenia są związane głównie z ługowaniem tego pierwiastka z przyłączy zbudowanych z rur z ołowiu. Obecność takich rur została potwierdzona przez mieszkańców Szczecina i Choszczyna. Zjawisko występowania rur z ołowiu w sieciach wodociągowych jest dotychczas w Polsce praktycznie nie rozpoznane. Należy założyć, że może dotyczyć to w szczególności terenów poniemieckich w Polsce zachodniej i północnej. Dla dawnych terenów poniemieckich można przyjąć oszacowanie przedstawione przez Van den Hovena in., 1999 w Hayes (red.) 2010, iż w Niemczech i terenach poniemieckich może występować 3% rur z ołowiu w sieciach zewnętrznych i 9% w przyłączach domowych. Brak korelacji dla Ni wynika najprawdopodobniej z tego, że większy wpływ ma rodzaj armatury (krany) niż rodzaj materiału, z którego zbudowana jest sieć. Ługowanie Zn zachodzi natomiast głównie z przyłączy i instalacji zewnętrznych. Wskazują na to dane przedstawione w tabeli 4, z której wynika duże wzbogacenie wody w sieci wodociągowej w Zn w stosunku do jego zawartości w wodzie uzdatnionej. Zjawisko to może być związane z ługowaniem tego metalu z armatury wodociągowej (zawory) na sieci.

Tab. 4. Porównanie stężeń metali ($\mu\text{g/L}$) w wodzie uzdatnionej z ujęcia Dębina w Poznaniu i pobranej z sieci rozdzielczej (dane Aquanet S.A. w Poznaniu)

Tab. 4. Comparison of metal concentrations ($\mu\text{g/L}$) in treated water from the Dębina well-field in Poznań and water collected from the distribution network (data provided by Aquanet S.A. in Poznań)

Fe	Mn	Zn	Pb	Cu
Woda uzdatniona N=3 (kwiecień-czerwiec 2010)				
52	5,7	1,8	0,1	1,4
Woda z sieci N= 1 (czerwiec 2010)				
160	14	99	0,3	2,4

Wpływ instalacji wewnętrznych i przyłączy można również ocenić na podstawie porównania stężeń metali i metaloidów dla budynków i instalacji z podziałem na poniżej i powyżej 30 lat (tabela 5).

Tab. 5. Porównanie średnich stężeń metali i metaloidów ($\mu\text{g/L}$) dla instalacji rozprowadzającej wodę w budynkach z podziałem na poniżej i powyżej 30 lat

Tab. 5. Comparison of average concentrations of metals and metalloids ($\mu\text{g/L}$) for water distribution system inside buildings, divided into older and newer than 30 years

Pierwiastek	Wiek budynku i instalacji	
	<30 lat	>30 lat
Al	7,25	3,72
As	0,55	0,49
Cd	0,16	0,25
Cu	2730	428
Fe	150,9	66,3
Mn	12,1	11,7
Ni	3,43	2,17
Pb	2,02	3,86
Zn	348,9	523,7

Z zestawienia tego wynikają wyższe stężenia Pb, Zn i Cd w budynkach o wieku >30 lat. W starszych budynkach wyraźnie niższe są stężenia Cu, co wynika, że dawniej nie stosowano praktycznie instalacji z miedzi. W starych budynkach niższe są również stężenia Ni, co może odzwierciedlać armaturę z innych materiałów. Zaznacza się także niższe stężenie Al.

Oceniając zjawisko ługowania metali w sieciach magistralnych i rozdzielczych należy wskazać w szczególności na wpływ dalekiego przesyłu wody uzdatnionej na występowanie podwyższonych stężeń Fe. Wskazuje na to porównanie wyników badań dla

Poznania i Szczecina. W Poznaniu, gdzie ujęcie położone jest w bezpośrednim sąsiedztwie obszaru zasilania, badania Fe nie wykazały przekroczeń wartości dopuszczalnych u konsumentów. W Szczecinie natomiast przekroczenia dotyczą 19% analiz i wynika to w znacznym stopniu z transportu wody na odległość ponad 30 km w rurach stalowych i żeliwnych. Pewne znaczenie może tu mieć jednak również fakt, że badania w Poznaniu przeprowadzone były w okresie wzmożonego poboru wody z tego ujęcia w związku z modernizacją ujęcia Mosina-Krajkowo. W przypadku Szczecina dodatkowym czynnikiem, który miał wpływ na występowanie wysokich stężeń Fe była wyższa korozyjność wody surowej, a także uzdatnionej w wyniku stosowania koagulacji siarczanem glinu. Należy dodać, że wysokie stężenia Fe, a także Mn stwierdzono również w Choszcznie. W tym przypadku należy jednak zakładać brak właściwej pracy stacji uzdatniania wody w trakcie pobierania próbek.

Do istotnych czynników mających wpływ na występowanie metali u konsumentów należy zaliczyć również czas przebywania wody w instalacjach wewnętrznych i przyłączach. Wskazują na to wyniki badań polegające na wykorzystaniu oznaczeń metali metodą FD (first draw), tj. pobieranie próby po stagnacji nocnej i metodą FF (fully flushed sample), tj. po przepłukaniu instalacji wewnętrznej (Weyessa-Gari, Kozisek, 2008; Górski i in., 2010). Wyniki tych badań wskazują wyraźnie na wyższe stężenia metali po stagnacji nocnej. Zjawisko to zaznaczyło się również w pewnym stopniu przy realizacji badań w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie metodą RDT. Wyższe stężenia metali zaobserwowano bowiem w niektórych budynkach o niewielkim zużyciu wody (np. biura).

5. Wnioski

1. Badania wykazały, że woda uzdatniona przekazywana do sieci wodociągowej w Poznaniu, Szczecinie i Choszcznie charakteryzuje się stężeniami metali (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) znacznie poniżej wartości dopuszczalnych w wodzie do spożycia. Zaznacza się jednak korozyjność wody, wynikająca głównie z podwyższonych stężeń siarczanów i mniejszym stopniu chlorków oraz stosunkowo niskiej zasadowości.
2. Z przeprowadzonych badań wynika, że głównym źródłem metali w wodach u konsumentów jest ich ługowanie z sieci wodociągowych, przyłączy domowych oraz instalacji wodociągowych i armatury. W procesie tym następuje wzbogacenie wód w Fe, Zn, Cu, Mn, Pb, Ni i Cd. Nie zaobserwowano natomiast tego zjawiska dla Al i As. W wyniku ługowania metali stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnych najczęściej dla Fe, Pb, Mn i Ni. Incydentalnie również dla Cu i Cd.
3. W wyniku ługowania metali w zewnętrznych sieciach wodociągowych następuje w szczególności wzrost Fe, Pb, Mn i Zn. Stężenia tych metali wzrastają również w wyniku ługowania z przyłączy i instalacji wewnętrznych. W wyniku tego procesu pojawiają się u konsumentów również podwyższone stężenia Cu, Ni i Cd.
4. Główny problem dla konsumentów stanowi pojawienie się ponadnormatywnych stężeń Pb. Badania wykazały, że dotyczy to 9% analiz w Choszcznie, 5% w Szczecinie i 1% w Poznaniu. W Choszcznie i Szczecinie związane jest to niewątpliwie z obecnością rur z ołowiu, co zostało potwierdzone przez mieszkańców w trakcie prac terenowych. Dlatego należy szczegółowo rozpoznać ten problem i podjąć dzia-

- łania zaradcze. Działania te mogą obejmować eliminację rur z ołowiu i/lub też zastosowanie inhibitorów korozji. Wykonane badania wskazują, że w analizowanych obszarach około 15 597 mieszkańców narażonych jest na konsumpcję wody o stężeniu Pb >10 µg/L.
5. Poza Pb istotnie zagrożenie dla konsumentów stanowi również Ni, który w stężeniach przekraczających poziom dopuszczalny stwierdzono we wszystkich miastach (Poznań 4%, Choszczno 3%, Szczecin 1%). Występowanie podwyższonych stężeń Ni związane jest głównie z jego ługowaniem z instalacji wewnętrznych, a w szczególności armatury (krany). Wskazuje to na konieczność podjęcia działań ograniczających, poprzez eliminacje z rynku armatury nie posiadającej odpowiednich atestów.
 6. Najwięcej przekroczeń wartości dopuszczalnych stwierdzono dla Fe w Choszczynie 29% i w Szczecinie 19%. W Poznaniu nie stwierdzono przekroczeń dla tego pierwiastka. Należy podkreślić, że w przypadku Szczecina istotny wpływ ma daleki przewióz wody z ujęcia (30 km), a także wyższa korozyjność wody wynikająca z cech wody surowej oraz wpływ koagulacji siarczanem glinu. W Choszczynie przyczyną jest najprawdopodobniej nie w pełni efektywne uzdatnianie, co może być również przyczyną występowania przekroczeń Mn w 7% analiz. W Poznaniu i Szczecinie przekroczenia dla tego metalu stwierdzono bowiem tylko w pojedynczych analizach.
 7. Badania wykonane zostały przy zastosowaniu metody RDT, która przy odpowiedniej ilości prób najlepiej odzwierciedla wpływ wszystkich źródeł metali u konsumentów. Badania różnych autorów wskazują jednak że wyraźnie wyższe stężenia metali stwierdza się w przypadku zastosowania metody FD, tj. pobieranie próby po stagnacji nocnej. W trakcie stagnacji nocnej ujawnia się bowiem wyraźniej ługowanie z instalacji wewnętrznej i armatury. Z drugiej jednak strony metoda ta jest mniej przydatna do ujawnienia ługowania Pb z rur ołowianych w sieciach zewnętrznych i przyłączach. W każdym bądź razie woda bezpośrednio po stagnacji nocnej nie powinna być używana do picia i przygotowywania potraw.

Podziękowania

Autorzy dziękują dr S. Garbośowi oraz mgr inż. D. Świącickiej pracownikom Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego-Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie za wykonanie oznaczeń metali z wykorzystaniem techniki ICP-MS i ICP-OES w próbkach wód. Prace badawcze finansowane były z projektu nr 398/N COST/2009/0 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Bibliografia

- [1] Al-Malack, M.H. Migration of lead from unplasticized polyvinyl chloride pipes. *J. Hazard Mater.*, 2001, B82, 263–274
- [2] DWD, Council directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Official Journal L 330, 05/12/1998, 0032 – 0054
- [3] Emde, K.M.E., Mith D.W., and Facey R.M., Preliminary assessment of microorganisms in covered water reservoirs. *In: Municipal and rural water supply and water quality* (ed. M.M. Sozański): 1994, 17-26
- [4] Górski J., Siepak M., Garboś S., and Świącicka D., Preliminary assessment of metal concentrations in drinking water in the city of Szczecin (Poland): Human health aspects. *In: Metals and related substances in drinking water. 4rd Conf., Kristianstad, Sweden, 2012, 91-99*
- [5] Hoekstra, E., Hayes, C., Aertgeerts, R., Becker, A., Jung, M., Postawa, A., Russell, L., and Witczak, S., Guidance on sampling and monitoring for lead in drinking water. JRC Scientific and Technical Reports, 2009
- [6] Karavoltos S., Sakellari A., Mihopoulos N., Dassenakis M., and Scoulloset M.J., Evaluation of the quality of drinking water in regions of Greece. *Desalination*, 2008, 224, 317–329
- [7] Lehtolaa M.J., Nissinen T.K., Miettinen I.T., Martikainen P.J., and Vartiainen T., Removal of soft deposits from the distribution system improves the drinking water quality. *Water Res.*, 2004, 601–610
- [8] Postawa A., Sekula-Skotnicka E., and Witczak S., Selected methodological problems in tap survey in Krakow water supply area. *In: Metals and related substances in drinking water. 2rd Conf., Lisbon, Portugal, 2008, 50-60*
- [9] Postawa A., and Witczak S. (red.), *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce, Kraków 2011, pp. 363*
- [10] Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. Nr 61, poz. 417, 2007
- [11] Rozporządzenie Ministra Zdrowia zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. Nr 72 poz. 466, 2010
- [12] Schock M.R., Internal corrosion and deposition control. *In: Water quality and treatment, 4th edition* (ed. F.W. Pontius): McGraw-Hill Inc. New York, USA, 1990, 997-1111
- [13] Siepak M. and Górski J., Metals in piped water in the city of Poznań (Poland), based on the study at consumers. *In: Metals and related substances in drinking water. 3rd Conf., Ioannina, Greece, 2009, 137-154*
- [14] Smith D.W., Water quality in distribution systems: challenges and solutions. *In: Municipal and rural water supply and water quality* (ed. M.M. Sozański): 1994, 3-16

- [15] Sobesto J., Wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych wody na powstawanie osadów i korozyjności rurociągów. *In: Municipal and rural water supply and water quality* (ed. M.M. Sozański): 1994, 997-1002
- [16] Świątczak J., Skotak K., Bratkowski J., Witczak S., and Postawa A., Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce. *In: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód* (ed. M.M. Sozański, Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak), Wielkopolski Oddział PZITS, 2008, 1, 289-301
- [17] Tamasi G. and Cini R., Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the Province of Siena. *Sci. Total Environ.*, 2004, 327, 41-51
- [18] Van den Hoven, Th.J.J., Buijs, P.J., Jackson, P.J., Miller, S., Gardner, M., Leroy, P., Baron, J., Boireau, A., Cordonnier, J., Wagner, I., Marecos do Monte, H., Benoit, M.J., Papadopoulos, I., and Quevauviller, Ph., Developing a new protocol for the monitoring of lead in drinking water. European Commission, BCR Information, Chemical Analysis, EUR 19087 EN, 1999
- [19] Weyessa-Gari D., and Kozisek F., Nickel and iron in drinking water in the Czech Republic. *In: Metals and related substances in drinking water. 2nd Conf.*, Lisbon, Portugal, 2008, 73-77
- [20] World Health Organization WHO, Guidelines for drinking water quality, 3rd edition, Geneva, 2004

