

Katarzyna WĄTOR, Anna MIKA, Adam POSTAWA

AGH. AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
KRAKÓW

WPŁYW MATERIAŁU INSTALACJI ORAZ CZASU STAGNACJI WODY NA STĘŻENIA WYBRANYCH METALI W WODACH PRZEZNACZONYCH DO SPOŻYCIA

INFLUENCE OF INSTALLATION MATERIALS AND WATER STAGNATION TIME ON THE CONCENTRATIONS OF SELECTED METALS IN DRINKING WATER

Drinking water must fulfill the requirements of Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption and Regulation of Minister of Health of 13 November 2015 on the quality of water intended for human consumption. The specified threshold values for selected water quality indicators should not be exceeded both at the initial point of water distribution as well as in the end-used. Many factors related to the water supply network and inner installation in the building influence on the concentration of several elements in water. In 2009-2010 in the Department of Hydrogeology and Engineering Geology, Faculty of Geology, Geo-physics and Environmental Protection of The AGH University of Science and Technology in Cracow, the analysis of the concentrations of selected metals in drinking water was performed. The study included analysis of water samples collected in residential and public buildings located in Cracow. The study area involve parts of districts of Podgórze, Łagiewniki, Borek Fałęcki and Dębniki where water is supplied by the Water Treatment Plant “Raba”. During sampling also short interview with users was conducted. The questionnaire contain questions about the used materials of connections, internal installations, tap and the age of buildings, connections, internal installation, time elapsed since the last use of tap water and subjective assessment of the consumer on the quality of water (taste, smell). Samples were collected without passing the stagnant water in the water system, preserved and transported to the certified

Hydrogeochemical Laboratory KHGI AGH (certificate of accreditation No. AB 1050). The analysis was performed using mass spectrometer ELAN 6100 (Per-kin Elmer) and included determination of concentrations of As, Cr, Zn, Al, Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Fe. The statistical analysis of the differences of the concentration of selected elements depending on used installation materials, age and type of the buildings, number of users and time elapsed since the last used of the tap is presented in the paper.

1. Wprowadzenie

We wszelkich badaniach składu chemicznego wód należy dążyć do zapewnienia wiarygodności uzyskanych wyników, a to wymaga pobrania reprezentatywnych próbek. Niezwykle istotną rolę w zapewnieniu reprezentatywności wyników badań odgrywa znajomość procesów i zjawisk, które mogą wpływać na skład chemiczny wody. W przypadku badań wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, jednymi z najważniejszych czynników są wiek sieci dystrybucyjnej, przyłączy i instalacji wewnątrz budynków, materiał z którego poszczególne elementy systemu dystrybucyjnego zostały wykonane, oraz sposób użytkowania wody przez odbiorców. Ten ostatni czynnik warunkuje czas kontaktu wody z instalacją, a więc czas trwania reakcji chemicznych i biochemicznych, których produkty są wypłukiwane przez strumień wody przy kolejnym użyciu kranu przez konsumenta [15, 22, 12, 3, 21].

Badania nad wpływem czasu stagnacji wody w instalacji na wyniki oznaczeń zawartości metali prowadzone były w wielu krajach, jednak ich wyniki nie mogą być przenoszone bezpośrednio do innych warunków. Dlatego, że mimo wielu prac nad ujednoczeniem metodyki opróbowania systemów zaopatrzenia w wodę nie udało się opracować jednej powszechnie stosowanej metody [15, 13, 11, 20, 2, 7].

Analiza składu chemicznego wód przeznaczonych do spożycia na terenie miasta Krakowa prowadzona była w latach 2009-2010 w celu przedsięwzięcia działań zmierzających do ograniczenia stężeń metali w wodach przeznaczonych do spożycia, jak również zmniejszenie wpływów środowiskowych wynikających ze stosowania technik ograniczania ich zawartości. Każdorazowo pobierając próbkę wody przeprowadzano z użytkownikami ankietę na temat zastosowanych materiałów przyłącza, instalacji wewnętrznej i armatury oraz wieku budynku, przyłącza, instalacji wewnętrznej i kranu. Zapisywano także czas jaki upłynął od ostatniego użycia kranu, z którego pobierana była próbka wody (bez wcześniejszego przepuszczania wody stagnującej w instalacji) oraz subiektywną ocenę konsumenta dotyczącą jakości (smaku, zapachu) badanej wody. W terenie wykonywano oznaczenia wskaźników nietrwałych (pH, γ_{25} , T, Eh).

Natomiast oznaczenia metali ciężkich (m. in. As, Cr, Zn, Al, Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Fe) oraz jonów głównych (Na, K, Mg, Ca, Cl, SO₄, HCO₃) przeprowadzono w akredytowanym Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050) jeszcze tego samego dnia. W trakcie badań pobierano również próbki kontrolne (zerowe i dublowane) celem wyznaczenia praktycznych granic wykrywalności, oceny precyzji wykonywanych badań oraz identyfikacji problemów związanych z oznaczaniem wybranych metali ciężkich w wodach przeznaczonych do spożycia [19, 6].

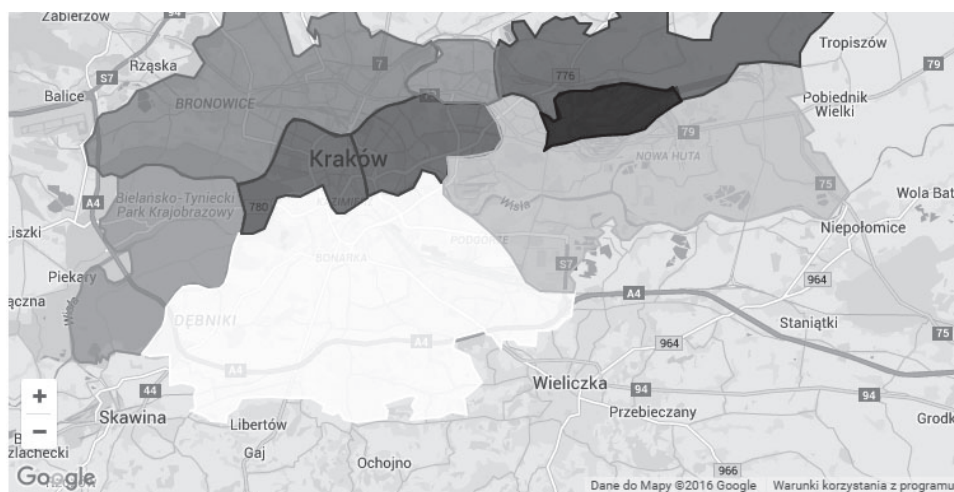
Promowanie działań zmierzających do ograniczenia zawartości metali w wodach przeznaczonych do spożycia oraz informowanie społeczeństwa o przyczynach wysokich stężeń tych pierwiastków oraz możliwych rozwiązaniach tego problemu jest działaniem bardzo istotnym. Analiza wpływu stosowanych materiałów przyłączy, instalacji wewnętrznych czy samej armatury oraz określenie wpływu czasu stagnacji wody w rurach na wartości stężeń metali ciężkich jest kluczowym elementem zrozumienia obserwowanych problemów i daje możliwości wprowadzenia odpowiednich rozwiązań.

2. Obiekt badań

Badania zawartości metali w wodach przeznaczonych do spożycia były prowadzone między innymi na terenie miasta Krakowa. Wytypowany obszar leży na południowym brzegu Wisły. Obejmuje fragmenty dzielnic: Podgórze, Łagiewniki - Borek Fałęcki i Dębniki. Ma powierzchnię ok. 10 km². Obszar ten zaopatrywany jest w wodę dostarczaną przez Zakład Uzdatniania Wody „Raba” należący do Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji SA. Produkcja wody opiera się o wody z ujęć powierzchniowych [7]. Na mapie pochodzącej ze strony internetowej MPWiK SA omawiany teren znajduje się w strefie oznaczonej kolorem białym.

Kraków w 2009 roku posiadał sieć wodociagową z przyłączami o łącznej długości 2014,6 km [18]. Jest ona zbudowana w układzie pierścieniowym, co skutkuje mniejszą zawodnością, dzięki doprowadzeniu wody do odbiorców z różnych stron, w zależności od chwilowego rozbioru. Jednakże z uwagi na zmienne kierunki przepływu wód o zróżnicowanym składzie chemicznym w strefach mieszania istnieje możliwość występowania zagrożenia wtórnym zanieczyszczeniem wody [1]. Jednym z czynników zanieczyszczających są właśnie produkty ługowania metali z sieci.

Badania zostały wykonane w losowo wybranych budynkach. Ze względu na charakter zabudowy miasta Krakowa większość punktów poboru przypada jednak na mieszkania (rys.3).



STREFY ZASILANIA:

	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

Rys. 1. Mapa systemu zaopatrywania w wodę miasta Krakowa (www.wodociagi.krakow.pl)

Fig 1. System of water distribution in Cracow (www.wodociagi.krakow.pl)

Na charakter przyłącza ogromny wpływ ma także wiek budynku, w którym pobierana była próbka wody. W badanym obszarze ponad 50% punktów poboru zlokalizowane było w budynkach starszych niż 30 lat (rys.2). Jednak obecnie w szybkim tempie powiększają się grupy budynków znacznie młodszych, co związane jest z ciągłym rozrostem miasta. Dlatego w badaniach równie wielką uwagę należy poświęcić wynikom uzyskanym w nowym budownictwie - aby ustrzec przed ewentualnymi zagrożeniami i zapewnić najwyższą jakość wody nowym użytkownikom sieci wodociągowej MPWiK SA.

3. Metodyka badań

Ze względu na cel i wszechstronność badań pracownicy terenowi nie ograniczali się jedynie do poboru próbek, ale dokonywali pomiarów parametrów nietrwałych (pH, temperatura, barwa, przewodność i inne) oraz przeprowadzali z użytkownikami wywiad na temat ilości osób korzystających z wody, rodzaju armatury, wieku i materiału budującego instalację oraz wieku budynku, tworząc kompleksowy protokół poboru próbki. Tak szeroka wiedza umożliwia wskazanie zależności pomiędzy charakterem przyłącza (wiek, budulec) a stężeniem poszczególnych metali.

3.1 Pobór próbek

Podczas poboru wody przeznaczonej do spożycia należy uwzględnić specyfikę użytkowania wody w celach konsumpcyjnych w wybranym obszarze badawczym. Wyjątkowo trudne jest jednak wzięcie pod uwagę wszystkich czynników wpływających na końcowy skład chemiczny wody, a w tym również na stężenie metali. Ogromne znaczenie ma częstość poboru wody, ilość użytkowników, ilość pobieranej wody, jednorazowo i w określonych jednostkach czasu, a także wspomniana wcześniej wewnętrzna instalacja budynku oraz armatura, w których stagnuje woda [16].

Aby zapewnić wiarygodność wyników oraz ich kompleksowość próbki pobierano zgodnie z zaleceniami dla opróbowania losowego (random day time sampling - RDT). Próbkę o objętości 1000ml pobierano bez wcześniejszego przepłukiwania instalacji w losowo wybranym budynku. Również godzina poboru w ciągu dnia roboczego była przypadkowa. Taka metoda jest zalecana przez wielu specjalistów [4,5,20]. Metoda RDT zapewnia wiarygodne wyniki w obszarach zaopatrujących co najmniej 5000 osób, w związku z czym może być stosowana na omawianym terenie [14]. Próbkę do oznaczania metali zakwaszono w terenie stężonym kwasem azotowym(V).

Wybór metodyki poboru próbek jest niezwykle ważny, błędy na tym etapie badań mogą zafałszować wyniki, co w przypadku wód przeznaczonych do spożycia może mieć bardzo negatywne skutki.

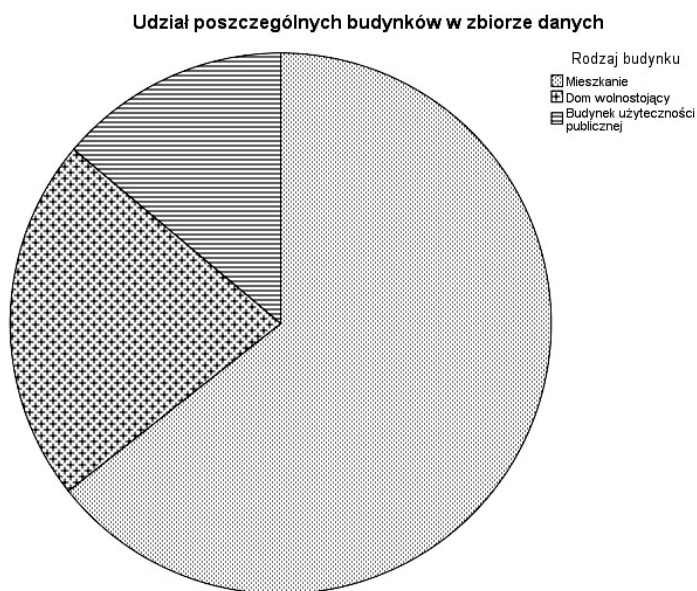
Właściwie przeprowadzone opróbowanie pozwala na określenie pochodzenia zanieczyszczenia wód metalami - czy odpowiedzialność leży po stronie dostawcy wody czy administratora budynku, czyli właściciela instalacji wewnętrznej

3.2 Badania laboratoryjne

Analizy fizykochemiczne zostały przeprowadzone w Akredytowanym Laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej WGGiOŚ AGH w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050) w tym samym dniu, w którym pobrano próbki. Stężenie poszczególnych metali w wodach oznaczono metodą ICP-MS (spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej) za pomocą spektrometru firmy PerkinElmer model Elan 6100 [10]. Gwarantuje ona niskie granice wykrywalności i oznaczalności dla metali [17].

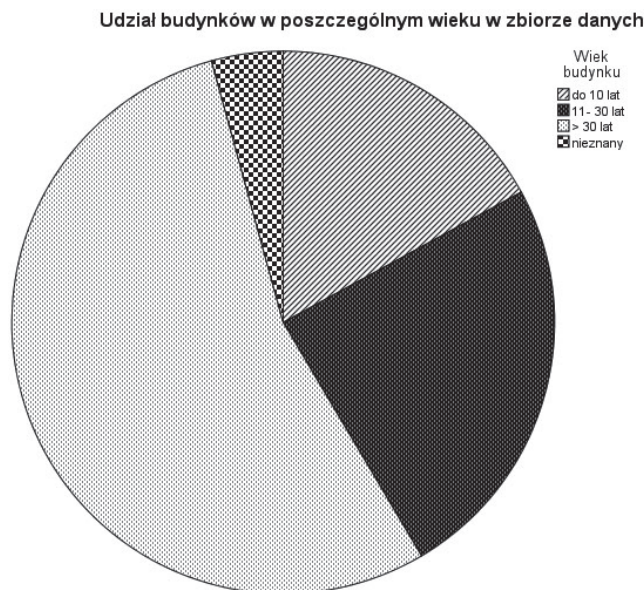
4. Analiza danych

Próbki zostały pobrane w trzech rodzajach zabudowy, o różnym wieku. Udział poszczególnych budynków w całej puli uzyskanych wyników został przedstawiony na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Punkty poboru próbek - wiek budynku

Fig 2. Sampling points - age of building



Rys. 3. Punkty poboru próbek - rodzaj budynku
Fig 3. Sampling points - character of building

W analizowanym zbiorze danych dominują próbki pobrane w mieszkaniach (64,36%). Ilość badań wykonanych w domach wolnostojących wynosi około 22%, natomiast w budynkach użyteczności publicznej niespełna 14% (rys. 3). W większości budynki te reprezentują zabudowę stosunkowo starą. Ponad 54% budynków powstało przed ponad trzydziestoma laty, około 25% ma 11-30 lat, a zaledwie 17% mniej niż 10 lat (rys. 2).

Porównując średnie, minimalne i maksymalne stężenie badanych metali można założyć, że różnią się one od siebie w istotny sposób w zależności od wieku budynku (tab. 1). Co więcej warto zwrócić uwagę, że średnia nie zawsze dobrze oddaje charakter stężenia, gdyż wśród wszystkich wyników występują skrajnie duże i małe wartości.

Tab. 1. Średnie, minimalne i maksymalne stężenie badanych pierwiastków w zależności od wieku budynku
 Tab 1. Mean, minimum and maximum concentration of selected elements according to age of buildings

[µg/L]		do 10 lat	11- 30 lat	> 30 lat	nieznany
As	Średnia	0,94	0,85	0,65	0,94
	Minimum	0,60	0,57	0,55	0,63
	Maksimum	1,32	1,50	1,03	1,29
Cr	Średnia	4,20	4,81	5,41	3,13
	Minimum	2,11	2,02	3,19	2,12
	Maksimum	5,19	13,60	15,47	5,05
Zn	Średnia	486,43	957,03	332,80	508,84
	Minimum	38,13	63,31	21,46	383,19
	Maksimum	2060,46	2845,49	1759,70	603,41
Al	Średnia	32,72	27,06	29,22	28,29
	Minimum	17,44	16,74	13,93	22,83
	Maksimum	67,40	56,84	59,00	30,96
Cd	Średnia	0,09	0,66	0,20	0,23
	Minimum	0,03	0,03	0,03	0,03
	Maksimum	0,36	3,91	1,63	0,59
Mn	Średnia	5,00	5,15	3,67	2,64
	Minimum	0,93	1,24	1,65	1,91
	Maksimum	36,63	29,47	13,94	3,11
Cu	Średnia	71,54	29,45	39,06	22,16
	Minimum	4,20	4,58	2,12	2,23
	Maksimum	640,23	295,28	292,52	78,33
Ni	Średnia	3,66	3,44	1,44	1,78
	Minimum	0,58	0,56	0,50	0,61
	Maksimum	19,11	17,64	5,78	4,93
Pb	Średnia	2,67	1,91	1,72	1,56
	Minimum	0,39	0,25	0,13	0,16
	Maksimum	15,50	8,09	27,30	2,71
Fe	Średnia	153,42	163,85	125,30	124,49
	Minimum	62,13	59,99	56,27	74,68
	Maksimum	559,05	376,34	450,35	169,48

Tab. 2. Średnie, minimalne i maksymalne stężenie badanych pierwiastków w zależności od rodzaju budynku
 Tab 2. Mean, minimum and maximum concentration of selected elements according to type of building

	[µg/L]	Mieszkanie	Dom wolnostojący	Budynek użyteczności publicznej
As	Średnia	0,74	0,76	0,88
	Minimum	0,57	0,55	0,56
	Maksimum	1,32	1,15	1,50
Cr	Średnia	4,90	5,28	4,39
	Minimum	2,02	3,39	2,12
	Maksimum	14,71	15,47	5,31
Zn	Średnia	418,89	585,14	842,75
	Minimum	21,46	66,34	32,36
	Maksimum	1973,69	1745,48	2845,49
Al	Średnia	29,36	26,31	34,35
	Minimum	20,41	13,93	16,43
	Maksimum	59,00	44,80	67,40
Cd	Średnia	0,24	0,29	0,52
	Minimum	0,03	0,05	0,03
	Maksimum	3,91	1,71	3,58
Mn	Średnia	3,07	4,43	8,60
	Minimum	0,93	1,59	0,98
	Maksimum	15,21	12,00	36,63
Cu	Średnia	27,11	49,55	85,55
	Minimum	2,85	3,68	2,12
	Maksimum	292,52	295,28	640,23
Ni	Średnia	1,69	2,46	4,59
	Minimum	0,44	0,84	0,61
	Maksimum	8,19	17,64	19,11
Pb	Średnia	1,60	1,15	4,10
	Minimum	0,13	0,28	0,16
	Maksimum	27,30	3,53	15,50
Fe	Średnia	122,01	161,04	195,45
	Minimum	56,27	74,23	67,28
	Maksimum	374,13	450,35	559,05

Rozróżniając dane w zależności od rodzaju budynku, w którym były pobierane próbki (tab.2) zauważa się, że budynki użyteczności publicznej cechują się znacznie wyższymi stężeniami badanych metali niż budynki mieszkalne.

Najpewniej wynika to z mniejszej częstotliwości korzystania z sieci wodociągowej ze względu na charakter zagospodarowania budynku.

Dłuższe czasy stagnacji wody w instalacji, a więc kontaktu wody z materiałem sieci i czasu trwania reakcji biochemicznych, przekładają się bezpośrednio na wyższe stężenia metali i metaloidów. Z uwagi na fakt, iż rozkłady analizowanych zmiennych nie charakteryzują się rozkładem normalnym oraz różne liczebności wyników dla poszczególnych wyróżnionych kategorii, zarówno dotyczących wieku budynku, przyłącza i instalacji wewnętrznej, rodzaju budynku, piętra jak i oceny wody przez użytkowników, do porównania wyników uzyskanych w tych grupach wykorzystano test nieparametryczny Kruskala-Wallisa porównania median dla więcej niż dwóch prób niezależnych. Metoda ta może być stosowana wszędzie tam, gdzie nie są spełnione podstawowe warunki klasycznej analizy wariancji. Istotność testu Kruskala-Wallisa mniejsza niż 0,05 daje podstawę do odrzucenia hipotezy zerowej i uznania, że wariancje w analizowanych grupach różnią się w sposób statystycznie istotny [8,9]. Wyniki przedstawiono w tabeli nr 3.

Tab. 3. Istotność testu Kruskala-Wallisa dla wybranych pierwiastków w zależności od wieku budynku, przyłącza, instalacji wewnętrznej, rodzaju budynku, piętra i oceny użytkownika
Tab 3. Significance of Kruskal-Wallis test for selected elements according to age of building, connections, internal installations, type of building, floor and subjective assessment of the consumer on the quality of water

	As	Cr	Zn	Al	Cd	Mn	Cu	Ni	Pb	Fe
	istotność testu Kruskala-Wallisa									
Wiek budynku	0,00 0	0,04 9	0,00 2	0,17 1	0,00 3	0,38 9	0,31 2	0,05 1	0,25 5	0,09 9
Wiek przyłącza	0,00 2	0,02 4	0,01 8	0,32 2	0,00 4	0,19 8	0,25 2	0,24 4	0,34 5	0,12 6
Wiek instalacji wewnętrznej	0,00 3	0,09 7	0,01 0	0,33 6	0,00 4	0,16 8	0,22 2	0,23 4	0,21 2	0,08 9
Rodzaj budynku	0,73 0	0,85 6	0,02 1	0,02 6	0,03 9	0,01 0	0,09 5	0,11 6	0,42 0	0,03 2
Piętro	0,02 9	0,20 8	0,09 9	0,38 4	0,72 6	0,10 2	0,45 2	0,08 5	0,37 1	0,19 2
Ocena użytkownika	0,40 7	0,19 1	0,94 6	0,61 5	0,78 1	0,44 3	0,50 4	0,32 3	0,83 4	0,34 2

Uzyskane wyniki wskazują na brak statystycznie istotnej zależności pomiędzy stężeniem miedzi, niklu, ołowiu a wiekiem budynku, przyłącza i instalacji wewnętrznej oraz rodzajem budynku, piętrem i oceną użytkownika.

Co więcej na subiektywny odbiór walorów wody (smaku, zapachu, barwy itd.) nie wpływa stężenie żadnego z analizowanych pierwiastków. W przypadku stężeń cynku i kadmu istotne różnice występują w zależności od rodzaju i wieku budynku oraz wieku przyłącza i instalacji wewnętrznej. Rodzaj budynku wpływa w sposób statystycznie istotny na zawartości Zn, Al, Cd, Mn i Fe. W przypadku chromu obserwuje się zależność pomiędzy jego stężeniem a wiekiem budynku oraz przyłącza, a na zawartości arsenu wpływa dodatkowo wiek instalacji wewnętrznej oraz piętro, na którym pobierana jest próbka wody.

Dokonano również analizy zależności między zaobserwowanymi stężeniami badanych pierwiastków, a czasem stagnacji wody w instalacji oraz liczbą użytkowników. W tym celu wykorzystano statystykę Tau b Kendalla oraz Rho Spearmana (Tab. 4). Istotność wyznaczonych współczynników korelacji mniejsza niż 0,05 wskazuje na liniową zależność między badanymi cechami. Z kolei im wyższa jest wartość współczynnika korelacji, tym silniejsza jest zależność między analizowanymi zmiennymi [8,9].

Tab. 4. Analiza korelacji pomiędzy stężeniem wybranych pierwiastków a czasem od ostatniego użycia oraz liczbą użytkowników

Tab 4. Analysis of correlation between concentration of selected elements and time elapsed since the last use of tap water and number of users

	Test Tau b Kendalla					
	CZAS OD OSTATNIEGO UŻYCIA			LICZBA UŻYTKOWNIKÓW		
	Współczynnik korelacji	Istotność (dwustronna)	N	Współczynnik korelacji	Istotność (dwustronna)	N
As	0,072	0,31	99	0,011	0,877	100
Cr	-0,025	0,721	99	0,01	0,896	100
Zn	0,249	0,00	99	0,123	0,093	100
Al	-0,066	0,351	99	0,008	0,918	100
Cd	0,171	0,017	99	-0,006	0,932	100
Mn	0,212	0,003	99	-0,07	0,336	100
Cu	0,138	0,053	99	-0,121	0,097	100
Ni	0,184	0,01	99	0,033	0,649	100
Pb	0,166	0,02	99	-0,019	0,794	100
Fe	0,228	0,001	99	0,045	0,54	100
	Test Rho Spearmana					
	CZAS OD OSTATNIEGO UŻYCIA			LICZBA UŻYTKOWNIKÓW		
	Współczynnik korelacji	Istotność (dwustronna)	N	Współczynnik korelacji	Istotność (dwustronna)	N
As	0,105	0,3	99	0,022	0,829	100
Cr	-0,043	0,672	99	0,016	0,871	100
Zn	0,34	0,001	99	0,162	0,106	100
Al	-0,098	0,335	99	0,01	0,922	100
Cd	0,231	0,021	99	-0,009	0,929	100
Mn	0,308	0,002	99	-0,093	0,356	100
Cu	0,192	0,057	99	-0,161	0,109	100
Ni	0,253	0,012	99	0,047	0,64	100
Pb	0,218	0,03	99	-0,024	0,815	100
Fe	0,321	0,001	99	0,064	0,525	100

Na podstawie wyników przeprowadzonej analizy korelacji można zauważyć, że występuje zależność pomiędzy stężeniem cynku, kadmu, manganu, niklu, ołowiu i żelaza, a czasem jaki upłynął od ostatniego użycia kranu (istotność współczynników Tau b Kendalla oraz Rho Spearmana są mniejsze niż 0,05). Zależności te słabe (wartości współczynników korelacji zmieniają się w zakresie od 0,166 do 0,249 dla tau b Kendalla i od 0,218 do 0,340 dla Rho Spearmana), ale w każdym przypadku dodatnie.

Oznacza to, że wraz z wydłużeniem się czasu stagnacji wody rośnie stężenie analizowanych metali. Nie stwierdzono natomiast istotnych statystycznie korelacji pomiędzy stężeniem arsenu, chromu, glinu i miedzi, a czasem stagnacji wody i liczbą użytkowników.

5. Podsumowanie i wnioski

Analiza składu chemicznego wód przeznaczonych do spożycia na terenie miasta Krakowa prowadzona była w latach 2006-2010. Badania były prowadzone w dzielnicach: Podgórze, Łagiewniki - Borek Fałęcki i Dębny na powierzchni ok. 10 km². Obszar ten zaopatrywany jest w wodę dostarczaną przez Zakład Uzdatniania Wody „Raba” należący do Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji SA. Próbkę pobierano zgodnie z zaleceniami dla opróbowania losowego. Próbkę o objętości 1000 ml pobierano bez wcześniejszego przepłukiwania instalacji w losowo wybranym budynku. Jednocześnie przeprowadzono z użytkownikami ankietę, zbierając informacje dotyczące ilości osób korzystających z wody, rodzaju armatury, wieku i materiału budującego instalację oraz wieku budynku, a także czasu, jaki upłynął od ostatniego użycia (poboru wody przez mieszkańców). Dla każdej próbki wykonywano serię pomiarów obejmujących m. in. oznaczenie zawartości metali.

Analiza zależności pomiędzy stężeniem wybranych pierwiastków (As, Cr, Zn, Al, Cd, Mn, Cu, Ni, Pb, Fe) a wiekiem budynku, przyłącza, instalacji wewnętrznej, rodzajem budynku, piętrem i oceną użytkownika została przeprowadzona na podstawie wyników testu nieparametrycznego Kruskala-Wallis'a porównania median dla więcej niż dwóch prób niezależnych. Uzyskane wyniki wskazują, że występują istotne statystycznie różnice pomiędzy stężeniami Zn, Al, Cd, Mn i Fe w podziale na grupy zależne od rodzaju budynku, z którego była pobierana woda. Można zauważyć, że budynki użyteczności publicznej cechują się znacznie wyższymi stężeniami badanych metali niż budynki mieszkalne. Może to wynikać z mniejszej częstotliwości korzystania z sieci wodociągowej ze względu na charakter zagospodarowania budynku. Nie stwierdzono natomiast istotnego wpływu wieku budynku, przyłącza i instalacji wewnętrznej oraz rodzaju budynku, piętra i oceny użytkownika na stężenia miedzi, niklu i ołowiu.

Analiza korelacji wykazała natomiast, że występuje istotna statystycznie zależność pomiędzy stężeniem cynku, kadmu, manganu, niklu, ołowiu i żelaza, a czasem jaki upłynął od ostatniego użycia kranu. Zależności te są jednak słabe, ale w każdym przypadku dodatnie. Oznacza to, że wraz z wydłużeniem się czasu stagnacji wody rośnie stężenie analizowanych metali. Nie stwierdzono natomiast istotnych statystycznie korelacji pomiędzy stężeniem arsenu, chromu, glinu i miedzi, a czasem stagnacji wody i liczbą użytkowników.

Bibliografia

- 1) Bochnia T., *Wtórne zanieczyszczenie wody w sieci wodociągowej oraz metody przeciwdziałania*, Woda i My 23: 11-14; 2002
- 2) Conroy P., Fielding M. and Wilson I. (1993) Investigating the effect of pipelining materials on water quality. *Water Supply* 11, 343–354.
- 3) Hayes C. (ed.) – *Code of Practice for the Internal Corrosion Control of Water Supply Systems*. [Aut.:]. Angelika Becker, Maria Benoliel, Matthew Bower, Andy Campbell, Brian Croll, Paul Gadoury, John Griggs, Xiaohong Guan, Colin Hayes, Dragana Jovanovic, Martin Jung, Yi-Pin Lin, Darren Lytle, Michael Ritchie Moore, Adam Postawa, Michele Prevost, Larry Russell, Michael Schock, Daniel Tsang, Simoni Triantafyllidou. IWA Publishing. London.
- 4) Hoekstra E.J. et al. – *The Advice of the Ad-Hoc Working Group on Sampling and Monitoring to the Standing Committee on Drinking Water Concerning Sampling and Monitoring for the Revision of the Council Directive 98/83/EC*, European Commission, JRC Scientific and Technical Reports EUR 23374 EN; 2008
- 5) Hoekstra E.J. Hayes C.R. Aertgeerts R., Becker A., Jung M., Postawa A., Russell L., Witczak S. – *Guidance on sampling and monitoring for lead in drinking water*, European Commission, JRC Scientific and Technical Reports EUR 23812 EN; 2009
- 6) Kmiecik E., Wątor K. – *Wybrane problemy kontroli jakości w monitoringu wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi*. [in:] XVII Sympozjum naukowo techniczne: “Dokumentowanie i eksploatacja małych i średnich ujęć wód podziemnych”
- 7) Lee S. H., O’Connor J. T. and Banerji S. K. (1980) Biologically mediated corrosion and its effects on water quality in distribution systems. *J. Am. Water Works Assoc.* 82, 636–645.
- 8) McKillup S., Dyar M. D– *Geostatistics Explained. An Introductory Guide for Earth Scientists*. Cambridge University Press; 2010
- 9) Miller J.N., Miller J. C. – *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Prentice Hall; 2005
- 10) PN-EN ISO 17294-2:2006 - Jakość wody -- Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) -- Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków; 2006
- 11) Postawa A. – Wpływ metodyki opróbowania na wyniki badań zawartości metali w wodach podziemnych i wodach przeznaczonych do spożycia —W: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód = Watersupply and waterquality / red. Zbysław Dymaczewski, Joanna Jeż-Walkowiak, Mariusz Nowak. — Poznań ; Toruń : Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, 2014. ISBN: 978-83-89696-93-2. — S. 349–366.
- 12) Postawa A. (red.) – *Best Practice Guide on Sampling and Monitoring of Metals in Drinking Water*. IWA Publishing. London. 130 pp. ISBN: 13: 97781843393832.
- 13) Postawa A., Hayes C. [Eds] (2013) - *Best Practice Guide on the Control of Iron and Manganese in Water Supply*. IWA Publishing. London
- 14) Postawa A., Kmiecik E., Wątor K. – *Metals and related substances in drinking water – from source to the tap : Krakow tap survey*; 2010
- 15) Postawa, A., Sekuła-Skotnicka, E., Witczak, S. – Selected methodological problems in tap survey in Krakow water supply area. *2nd International conference: Metals and Related Substances in Drinking Water. Cost Action 637, Lisbon, Portugal. 2008*

- 16) red. Postawa A., Witczak S., *Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce*, Kraków; 2011
- 17) Szczepaniak W. – *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Wyd. naukowe PWN; 2016
- 18) Szydłowski J., *Awaria sieci wodociągowej. Organizacja i działania*, Woda i My 54: 12-14; 2010
- 19) Wątor K., Kmieciak E. – *Quality control of arsenic determination in drinking water with ICP-MS: Krakow tap survey; 2010*
- 20) Van den Hoven Th.J.J. Buijs, P. J., Jackson, P. J., Gardner, M., Leroy, P., Baron, J., Boireau, A., Cordonnier, J., Wagner, I., de Mone, H. M., Benoliel, M. J., Papadopoulos, I. & Quevauviller, P. *Developing a new protocol for the monitoring of lead in drinking water; European Commission, BCR Information, Chemical Analysis*, 1999, (EUR 19087 EN)
- 21) [21] Witczak S. – *Racjonalizacja metodyki monitoringu metali i metaloidów w wodach przeznaczonych do spożycia. Rationalisation of the methodology of monitoring of metals and metalloids in drinking water*, [in:] M. Sozański [red.] *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód. Watersupply and waterquality*.

