

Adam POSTAWA, Stanisław WITCZAK

*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Akademia Górniczo-Hutnicza im St. Staszica w Krakowie*

RACJONALIZACJA METODYKI MONITORINGU METALI I METALOIDÓW W WODACH PRZEZNACZONYCH DO SPOŻYCIA

RATIONALISATION OF THE METHODOLOGY OF MONITORING OF METALS AND METALLOIDS IN DRINKING WATER

The contamination of drinking water by metals occurs throughout the production and delivery system. Some contamination is fairly easy to identify and resolve but some much less so. The problem encompasses a range of issues that reflect the occurrence of metals and metalloids in source waters, the use of metals in treatment, the use of metals in the fittings and pipes associated with the supply of drinking water to consumers, the use of metals in appliances. From consumer's point of view, the source of metals is not important - the key problem is concentration of metals at the tap. Therefore metal problems should be investigated starting from consumers tap. For zonal survey purposes random daytime RDT sampling protocol is an adequate method. Rationalisation of drinking water quality monitoring should focus on risk assessment approach based on stochastic evaluation and samples collected 'at the tap'. Extend of a problem with high metal concentrations should be assessed within selected water supply zones. Decision and corrective actions algorithms should be elaborated individually for particular metals. Authors give lead investigation results as an example of new approach to the problem of high metals concentrations in drinking water.

1. Wprowadzenie

Zanieczyszczenie wód przeznaczonych do spożycia metalami może następować w trakcie całego procesu pozyskania (ujmowania), uzdatniania i przesyłania wody do końcowego odbiorcy. Niektóre zanieczyszczenia są łatwe do wykrycia i usunięcia, inne znacznie trudniej wyeliminować. Problem monitoringu jakości wody w sieci w zakresie metali ma dwa podstawowe aspekty: dostępność odpowiednio dokładnych i wiarygodnych procedur pomiarowych oraz kwestię kosztów tych badań. Zwłaszcza w przypadku małych systemów wodociągowych zagadnienia ekonomiczne mają duże znaczenie.

Dyrektywa 98/83/EC [2], a za nią rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [10], ustana-

wiągą obligatoryjne, oparte na przesłankach zdrowotnych, standardy dla siedmiu metali (Sb, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni) i dwóch metaloidów (As, Se) oraz dodatkowo dla innych metali (Al, Fe, Mg, Mn, Na). Problem obejmuje szereg zagadnień związanych z występowaniem metali i metaloidów w wodach pierwotnych (surowych), użycie metali w procesie uzdatniania, w sieci dystrybucyjnej wodociągów i armaturze indywidualnych odbiorców, urządzeniach domowych oraz w związkach chemicznych stosowanych przy ograniczaniu (zapobieganiu) korozji [3, 4, 5, 9, 11].

W warunkach polskich dodatkowym czynnikiem jest specyfika systemu zaopatrzenia w wodę. Polska charakteryzuje się niespotykanym w innych częściach Europy stopniem rozdrobnienia systemu zaopatrzenia w wodę. Szczególnie duża, unikalna na skalę europejską, jest liczba małych przedsiębiorstw wodociągowych. Wg danych Głównego Inspektoratu Sanitarnego w 2006 roku w Polsce ewidencją stacji sanitarno-epidemiologicznych było objęte 16 012 ujęć wody pitnej i 15 619 wodociągów. Około 65% wszystkich wodociągów stanowiły obiekty o małej wydajności (mniejszej niż 100 m³/dobę), zlokalizowane głównie na terenach wiejskich (ponad 87% wodociągów).

Prace nad optymalizacją metodyki prowadzenia monitoringu zawartości metali w wodach przeznaczonych do spożycia prowadzone były w Europie i na świecie od wielu lat [1, 3, 4, 5, 14, 15], nie przyniosły jednak zadowalających, uniwersalnych rozstrzygnięć. Zagadnienia dotyczące przynoszącej najbardziej wiarygodnej wyniki metody opróbowania nie znalazły ostatecznego rozwiązania. Stosowane są zróżnicowane metody poboru próbek wody oraz podejście do problemu wyboru punktów opróbowania w obrębie systemu zaopatrzenia w wodę (ujęcia, zakłady uzdatniania, sieć dystrybucyjna, przyłącza, wewnętrzne instalacje w budynkach, armatura). Rodzi to szereg trudności związanych z kontrolą zawartości metali i metaloidów na poszczególnych etapach „od ujęcia do kranu”.

2. Monitoring metali w monitoringu jakości wód przeznaczonych do spożycia

2.1. Europejskie i krajowe regulacje prawne

Podstawowym aktem prawnym regulującym zasady zaopatrzenia ludności w wodę w Polsce jest Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków [13]. z późniejszymi zmianami. Przepisy wykonawcze zawiera Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [10], będące wiernym odwzorowaniem dyrektywy Rady 98/83/EC z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [2]. Zgodnie z zapisem Ustawy [13] (Art.2 p.18) pod pojęciem „woda przeznaczona do spożycia przez ludzi” należy rozumieć wodę w stanie pierwotnym lub po uzdatnieniu, przeznaczoną do picia, przygotowania żywności lub innych celów domowych, niezależnie od jej pochodzenia i od tego, czy jest dostarczana z sieci dystrybucyjnej, cystern, w butelkach lub pojemnikach oraz wodę wykorzystywaną przez przedsiębiorstwo produkcji żywności do wytworzenia, przetworzenia, konser-

wowania lub wprowadzania do obrotu produktów albo substancji przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Ustawa określa także, iż odpowiedzialność za sprawowanie nadzoru, nad jakością wody przeznaczonej do spożycia. Nadzór ten sprawują organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej na zasadach określonych w przepisach o Państwowej Inspekcji Sanitarnej (Art. 12), zaś do badania próbek wody upoważnia laboratoria Państwowej Inspekcji Sanitarnej lub inne laboratoria o udokumentowanym systemie jakości prowadzonych badań wody, zatwierdzonym przez Państwową Inspekcję Sanitarną. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. [10] określa wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, sposób oceny przydatności wody, minimalną częstotliwość badań wody i miejsca pobierania próbek wody do badań, zakres badania wody, program monitoringu jakości wody. Obowiązek badania jakości wody w zakresie i z częstotliwością określonymi w załącznikach do rozporządzenia spoczywa na przedsiębiorstwach wodociągowych. Na tej podstawie przedsiębiorstwa dokonują oceny przydatności wody do spożycia. Prowadzone są dwa rodzaje monitoringu jakości wody: monitoring kontrolny, który służy sprawowaniu bieżącego nadzoru sanitarnego nad jakością wody przez regularne badanie wody i przekazywanie informacji o jej jakości oraz monitoring przeglądowy stanowi rozszerzenie monitoringu kontrolnego i służy dostarczeniu informacji niezbędnych do oceny, czy są przestrzegane wymagania określone w rozporządzeniu.

Wszelkie działania związane z badaniami jakości wody prowadzone są w uzgodnieniu z właściwym państwowym powiatowym lub państwowym granicznym inspektorem sanitarnym. Od decyzji właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego uzależniona jest częstotliwość i ostateczny zakres badań prowadzonych w ramach monitoringu jakości wody.

Rozporządzenie [10] określa, iż miejsca pobierania próbek wody powinny być równomiernie rozmieszczone na całym obszarze zaopatrzenia w wodę (§ 8. 1.), brak jednak w rozporządzeniu bardziej szczegółowych zasad wyznaczania punktów opróbowania.

2.2. Wybór reprezentatywnych punktów opróbowania

Wraz z rozwojem metod analitycznych i wdrażaniem systemów kontroli jakości oznaczanie zawartości poszczególnych metali i związanych z nimi substancji w wodach przestało być problemem. Pozostał nim sposób przeprowadzenia opróbowania. Generalnie, opróbowanie prowadzone z odpowiednią częstotliwością daje wiarygodne informacje o zawartości metali w wodach surowych i metali dodawanych bądź usuwanych z wody w procesach uzdatniania. Znacznie trudniejsze jest przedstawienie charakterystyki zawartości metali pochodzących z sieci dystrybucyjnej (Fe), przyłączy, wewnętrznej sieci w budynkach i armatury oraz indywidualnych urządzeń AGD (na przykład Cu, Ni, Pb), gdyż zachodzące reakcje wykazują zróżnicowanie czasowe i przestrzenne [3, 5, 11].

Prawidłowe przeprowadzenie monitoringu zawartości metali w wodach przeznaczonych do spożycia jest skomplikowane i wymaga indywidualnego podejścia do każdego rozpatrywanego obszaru zaopatrzenia w wodę. Podstawowym zagadnieniem jest jasne określenie celu prowadzonych badań. Jeżeli głównym zadaniem jest określenie stopnia narażenia konsumentów na spożywanie wody zawierającej wysokie (ponadnormatywne) stężenia metali najważniejszej jest położyć nacisk na badanie próbek wody pobieranych z kranów indywidualnych użytkowników. Jakość takiej wody jest wypadkową wszystkich czynników wpływających na skład chemiczny wody w całym cyklu od ujęcia do punktu końcowego odbioru. Zależy od jakości i rodzaju ujmowanej wody. Wody podziemne

wykazują zazwyczaj znacznie mniejszą od wód powierzchniowych zmienność składu chemicznego w czasie, wymagają zwykle jedynie prostego uzdatniania przed podaniem do sieci. W procesie uzdatniania wody dochodzić może zarówno do usuwania z wody niektórych metali (najczęściej Mn, Fe, As) jak i do przedostawania się do wody innych metali (na przykład Al). Kolejnym źródłem pochodzenia metali może być sieć dystrybucyjna, zazwyczaj wykonana z rur zawierających żelazo które może stosunkowo łatwo przechodzić do wody. Ostatnim ogniwem na drodze od ujęcia do kranu jest instalacja wewnątrz budynku i same baterie czy krany. Już w obrębie budynku woda może „być wzbogacana” w Fe, Zn, Cu, a niekiedy także Pb z rur. Z samych baterii wymywane mogą być Cr, Ni [3, 9].

Na szczególne podkreślenie zasługuje problem ołowiu. Mimo iż w Polsce rury ołowiane nie były nigdy stosowane na szeroką skalę, wyniki badań prowadzonych przez Inspekcję Sanitarną wskazują na pojedyncze przypadki występowania w wodach przeznaczonych do spożycia ołowiu w stężeniach przekraczających $25 \mu\text{g/L}$ i znacznie większą liczbę przekroczeń zawartości $10 \mu\text{g/L}$, która stanie się wartością graniczną w 2013 roku. Źródłem ołowiu mogą być odcinki użytych w instalacji rur ołowianych o których nie wiedzą sami właściciele. Sytuację taką spotkać można w starszych niż 50 lat budynkach, na przykład w dzielnicach Kazimierz, Podgórze czy Stare Miasto w Krakowie [9]. Ołów nie jest jednak związany tylko z najstarszymi budynkami/instalacjami. Źródłem jego pochodzenia mogą być nawet nowe baterie wykonane z niskiej jakości stopów zawierających w składzie ołów a nawet luty ołowiowo-cynowe czy uszczelnienia rur.

Przy podejmowaniu badań służących ocenie narażenia konsumentów na spożywanie wody o wysokich zawartościach metali właściwe wydaje się być podejście całościowe oparte na statystycznym oszacowaniu zagrożenia. Badania można wykonywać z ukierunkowaniem na rozpoznanie problemu narażenia na jeden wybrany metal lub grupę metali. Próbkę wody pobierać należy z kranów użytkowników, gdyż tak pobrane próbki prezentować będą wyników skład chemiczny wody uformowany w całym cyklu od ujęcia do kranu. Rozmieszczenie konkretnych punktów opróbowania powinno, w obrębie badanego obszaru zapatrzenia w wodę, mieć charakter losowy. Po wstępnym rozpoznaniu sytuacji poprzez opróbowanie losowe, w wybranych punktach, uznanych za najbardziej zagrożone wykonać należy badania szczegółowe.

2.3. Metodyka poboru próbek wody przeznaczonej do spożycia pod kątem zawartości metali

Zgodnie z wymaganiami dyrektywy 98/83/EC [2] (zał. 1, cz. B, uwaga 3), w przypadku metali, próbki wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi pobierać należy z kranu „w taki sposób, by były reprezentatywne dla średniej tygodniowej spożywanej przez konsumentów”. Zapis ten jest na tyle mało precyzyjny i trudny do zrealizowania, że w praktyce europejskiej ciągle brak ujednoczonego podejścia do problemu opróbowania wód pitnych, mimo wielokrotnych prób rozwiązania tego problemu [1, 4, 5, 14]. W różnych krajach ciągle stosuje się bardzo zróżnicowane procedury opróbowania:

Opróbowanie proporcjonalne - metoda polega na instalacji w domu (siedzibie) użytkownika specjalnie zmodyfikowanego kranu, który pozwala zbierać w osobnym pojemniku, określoną część wody, jaka przepływa przez kran (zazwyczaj 5%) i jest używana w celach konsumpcyjnych, także do mycia żywności. W przypadku używania wody z badanego kranu do celów innych niż konsumpcyjne cała objętość jest odbierana

bez oddzielania części do pojemnika pomiarowego. Umożliwia to dodatkowa dźwignia/zawór. Badanie prowadzone jest przez okres 1 tygodnia i pozwala w najbardziej wiarygodny i zgodny z zapisami dyrektywy 89/83/EC [2] sposób, określić średnie tygodniowe stężenie danego składnika wody, na jakie narażony jest użytkownik. Pozwala na uwzględnienie efektów wszystkich procesów kształtujących skład chemiczny wody przeznaczonej do spożycia. Procedura ta jest jednak czasochłonna i wymaga przeróbek instalacji wodnej, co powoduje dodatkowe uciążliwości. Niezbędne jest też znaczne zaangażowanie ze strony właściciela lub użytkownika obiektu.

Pobór po przepłukaniu instalacji - próbka pobierana jest bezpośrednio po pełnym przepłukaniu instalacji, co zazwyczaj trwa kilka minut. Każdorazowo należy oszacować objętość wody stagnującej w instalacji wewnętrznej budynku od przyłącza do kranu. Obliczenie objętości wody zawartej w instalacji wewnętrznej jest stosunkowo łatwe w przypadku małych budynków. W przypadku rur o średnicy $\frac{1}{2}$ cala 1 dm^3 wody zawarty jest w odcinku rur o długości około 8 m. Znacznie trudniej obliczyć, czy raczej oszacować, objętość wody stagnującej w instalacji budynku mieszkalnego wielokondygnacyjnego lub dużego budynku użyteczności publicznej. Pobrana w ten sposób próbka odzwierciedla skład chemiczny wody z sieci wodociągowej. Rzadko udaje się w ten sposób wykryć problemy związane z przedostawaniem się do wody metali z sieci wewnętrznej lub armatury.

Opróbowanie po określonym czasie stagnacji - pobór próbki następuje po przepłukaniu instalacji a następnie odczekaniu określonego czasu kontaktu wody z instalacją. W tym czasie nie korzysta się z instalacji wodnej, nawet innych kranów czy spłuczek/toalet zasilanych z tego samego przyłącza. Istnieje szereg wariantów tej procedury – różnych czasów stagnacji, stosowanych w różnych krajach, od 30 minut (Wielka Brytania, Holandia, poprzez 4 godziny (Niemcy, Włochy), 12 godzin (Dania) aż do stagnacji całonocnej (stagnacja minimum 6 godzin -wg zaleceń EPA, USA). Takie próbki traktuje się jako „First Draw”. Uzyskane w ten sposób wyniki dają obraz maksymalnego narażenia użytkownika na wysokie stężenia metali zawartych w wodach przeznaczonych do spożycia, nie zaś stanu średniego.

Opróbowanie losowe (random daytime sampling - RDT) - próbka o objętości 1 litra pobierana jest bez wcześniejszego przepłukiwania instalacji w losowo wybranej posesji w obrębie badanego obszaru zaopatrzenia w wodę, w losowo wybranym momencie w ciągu normalnego dnia pracy. Procedura RDT jest mało uciążliwa dla użytkownika kranu, pozwala zminimalizować czas i koszty związane z prowadzonymi badaniami. Jest ona zalecana przez wielu specjalistów europejskich [1, 4, 5, 14].

Wyniki opróbowania prowadzonego zgodnie z tą procedurą wykazują zadowalającą (ponad 80%) zgodność z wynikami uzyskanymi poprzez zastosowanie procedury opróbowania proporcjonalnego [14]. Oznacza to, że badania RDT pozwalają skutecznie wykryć problemy związane z podwyższoną zawartością metali w wodzie przeznaczonej do spożycia, niezależnie od pochodzenia tych metali (woda surowa, sieć, instalacja wewnętrzna czy armatura indywidualnego użytkownika). Aby badania prowadzone tą metodą dały wiarygodne wyniki próbki powinny być pobierane przez okres, co najmniej 6 miesięcy i obejmować pory roku o zróżnicowanych temperaturach. Zalecane ilości próbek w zależności od ilości podawanej wody zestawiono w tab.1. W warunkach polskich, biorąc po uwagę rozdrobnienie systemu zaopatrzenia w wodę, w uproszczeniu można przyjąć liczbę 100 próbek/6 miesięcy, jako minimalną. Przyjmując średnie zapotrzebowanie na wodę na poziomie $200 \text{ m}^3/\text{d}/\text{osobę}$, oznacza to, iż procedura ta może być stosowana w obszarach zaopatrzenia zamieszkiwanych, przez co najmniej 5000 osób.

Tab. 1. Liczebności próbek RDT w zależności od zużycia wody w obszarze zaopatrzenia w wodę

Tab. 1. The appropriate number of samples vs. production volume in water supply zone (m³/day)

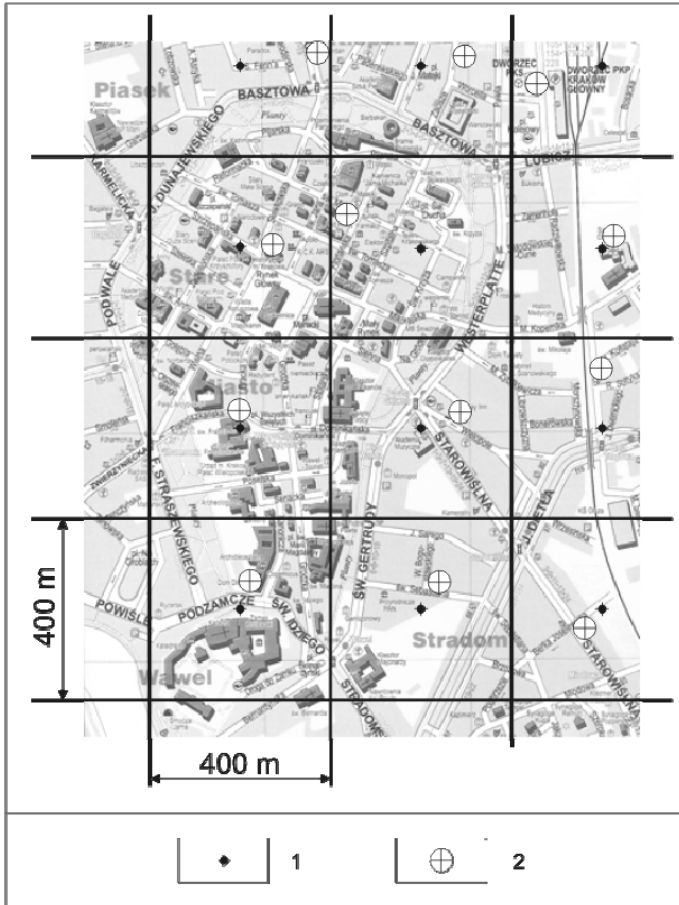
Produkcja wody [m ³ /d]	ilość próbek RDT/6 miesięcy
1 000 – 5 000	120
5 000 – 10 000	180
10 000 – 15 000	240
> 15 000	300

2.4. Konstruowanie sieci punktów opróbowania

Przyjęcie opróbowania losowego (RDT) w wydzielonym obszarze zaopatrzenia w wodę, jako właściwej procedury opróbowania narzuca sposób typowania konkretnych punktów poboru próbek wody. Nie mamy tu do czynienia z siecią stałych punktów opróbowywanych wielokrotnie, lecz siecią punktów rozmieszczonych losowo, w których badania nie są powtarzane.

Pierwszym krokiem jest zdefiniowanie obszaru, na którym wykonywane będą badania. Obszar zaopatrzenia w wodę powinien być zaopatrywany z jednego źródła (ZUW), podającego do sieci wodę o znanym, najlepiej stabilnym, składzie chemicznym. Należy wziąć po uwagę wiek sieci, wiek budynków, wiek instalacji w budynkach. Jeżeli dysponujemy takimi informacjami, uwzględnić należy, z jakich materiałów wykonana jest sieć magistralna, rozdzielcza, przyłącza i jakie materiały zostały użyte w instalacjach wewnętrznych budynków.

Drugim krokiem jest ustalenie lokalizacji punktów poboru próbek wody. Aby zapewnić losowość można posłużyć się dowolną listą adresową, spisem wyborczym czy książką telefoniczną. W Wielkiej Brytanii, gdzie procedura RDT jest standardową procedurą monitoringu jakości wód przeznaczonych do spożycia, używa się w tym celu książki kodów pocztowych. W warunkach polskich taka metoda miałaby zbyt małą rozdzielczość. Praktyczną metodą wydaje się skorzystanie z dowolnej, wystarczająco szczegółowej mapy. Skala mapy powinna umożliwiać identyfikację poszczególnych budynków. Na mapę nanosi się regularną siatkę, najlepiej kwadratową. Wielkość oczek siatki dobrać należy tak dobrać aby ilość oczek pokrywających badany obszar zaopatrzenia w wodę odpowiadała zalecanej ilości próbek przewidzianych do pobrania (patrz tab.1.). Punkty poboru próbek odpowiadać powinny centrom oczek wyznaczonej siatki.



Rys. 1. Rozmieszczenie punktów opróbowania. Badanie pilotowe, Kraków.
1 – centra oczek siatki, 2 – rzeczywiste lokalizacje punktów opróbowania

Fig. 1. Sampling points distribution. Krakow tap survey.
1 – grid cell centres, 2 – actual locations of sampling points.

W praktyce, próbobiorca stara się pobrać próbkę z kranu użytkownika możliwie najbliższej wytypowanego punktu. Jeżeli nie zostanie właściciela/zarządcy lub nie zostanie wpuszczony, próbkę pobiera u najbliższego sąsiada. Wynikowe lokalizacje punktów poboru próbek często dość istotnie różnią się od wytypowanych, co zapewnia dodatkowo czynnik losowości prowadzonych badań. Na rys 1 przedstawiono fragment siatki, wyznaczonych opisaną metodą, punktów opróbowania i rzeczywiste lokalizacje punktów, w których próbki zostały pobrane w trakcie pilotażowego programu badawczego RDT w Krakowie [9]. Jako podstawę wyznaczenia punktów opróbowania przyjęto kwadratową siatkę o boku 400 metrów. Zwracają uwagę niekiedy znaczne przesunięcia pomiędzy wytypowanym punktem opróbowania (centrum oczka siatki) i rzeczywistą

lokalizacją punktu gdzie próbkę udało się pobrać. W trakcie prowadzenia opróbowania w Krakowie, w celu pobrania jednej próbki odwiedzić trzeba było 5 – 6 posesji. Polskie społeczeństwo nie jest przyzwyczajone do pobierania próbek wody do badań w domu (kuchni) konsumenta i podchodzi do sprawy raczej nieufnie. W krajach gdzie tego typu badania prowadzone są od kilku lub kilkunastu lat (Wielka Brytania) próbkę udaje się pobrać średnio, w co drugiej wytypowanej lokalizacji.

2.5. Utrwalanie, transport i oznaczenia zawartości metali

Próbki do badań zawartości metali pobrane z kranów użytkowników przy zastosowaniu procedury RDT powinny być pobierane do butelek wykonanych z PEHD. Przed użyciem butelki powinny być odpowiednio przygotowane przez kilkukrotne przepłukanie roztworem kwasu azotowego a następnie wodą demineralizowana i wysuszone. Procedura ta minimalizuje ryzyko kontaminacji pobieranych próbek oraz ogranicza możliwość występowania zjawisk sorpcji na ścianach butelek, co mogłoby niekorzystnie wpłynąć na wiarygodność uzyskiwanych wyników.

Pobrane próbki powinny zostać niezwłocznie utrwalone poprzez zakwaszenie stężonym kwasem azotowym do osiągnięcia odczynu pH o wartości 1-2. Zazwyczaj można takim stan osiągnąć poprzez dodatek 60% HNO_3 w ilości 0,5 ml na 100 ml próbki. Jeżeli utrwalenie próbek, bezpośrednio po pobraniu nie jest możliwe, próbki powinny zostać schłodzone do temperatury około 4 C i przechowywane oraz transportowane do laboratorium w zaciemnionym pojemniku. Butelki zawierające próbki powinny być wypełnione w taki sposób, aby pod zakrętką nie pozostało powietrze. Zgodnie z zapisami normy PN-ISO 5667-3:2005[8] nie jest konieczne schładzanie próbek utrwalonych HNO_3 , jednak przechowywanie i transport próbek w temperaturze około $^{\circ}\text{C}$ jest zawsze zalecane.

Oznaczenia zawartości metali w laboratorium, najlepiej akredytowanym i zatwierdzonym przez inspekcję sanitarną, należy wykonać przy użyciu metod zapewniających uzyskanie wymaganej przez przepisy dotyczące wód przeznaczonych do spożycia [2, 10] granicy wykrywalności, precyzji i poprawności wyników. Zalecaną metodą do oznaczeń zawartości większości metali jest metoda spektrometrii masowej (ICP-MS) [5]. Zapewnia ona odpowiednio niskie granice wykrywalności dla większości badanych metali. Niekiedy pojawić się mogą problemy z oznaczeniem tą metodą zawartości Fe.

2.6. Kontrola jakości badań – system QA/QC

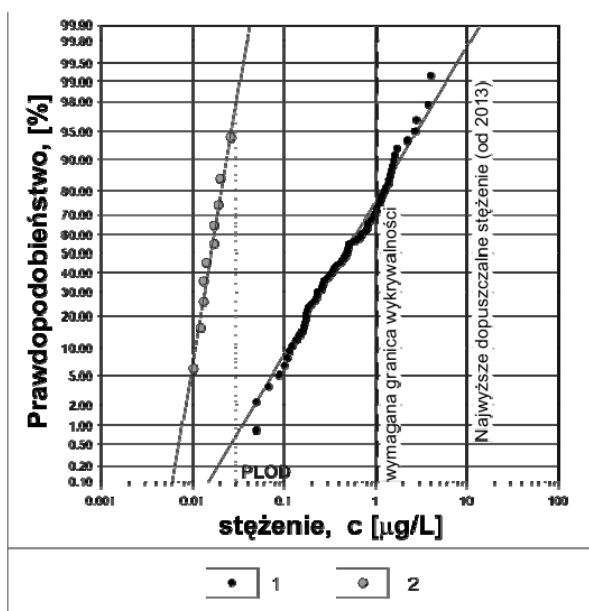
Niezależnie od systemu zarządzania jakością w akredytowanym laboratorium, w trakcie badań monitoringowych prowadzić należy kontrolę jakości procesu opróbowania. Błędy popełniane na etapie opróbowania w znaczący sposób mogą wpłynąć na końcową niepewność (wiarygodność) uzyskanych wyników [6, 7, 12].

Ocenę jakości procesu opróbowania można przeprowadzić w oparciu o analizy próbek ślepych terenowych [6, 7] i wyznaczenie praktycznej granicy wykrywalności (PLOD). Próbki ślepe terenowe pobierane są do takich samych pojemników i poddawane takiej samej procedurze utrwalania, przechowywania i transportu jak próbki zasadnicze, lecz pobieranym medium jest w tym przypadku woda demineralizowana o wysokiej czystości. Stężenia analizowanych składników w próbkach ślepych terenowych, przy

poprawnie wykonywanych czynnościach związanych z opróbowaniem, nie powinny odbiegać od stężeń notowanych w próbkach ślepych przygotowywanych i analizowanych przez laboratorium w ramach programu kontroli jakości. Stwierdzone w próbkach ślepych terenowych stężenia badanych składników wyższe od uzyskiwanych przy badaniu próbek ślepych laboratoryjnych, są na ogół wynikiem kontaminacji próbek w trakcie poboru, utrwalania, transportu, itp. Wśród najczęstszych przyczyn kontaminacji można wskazać kurz, spaliny, przenoszenie zanieczyszczeń na używanym sprzęcie, możliwość ługowania określonych składników ze sprzętu i pojemników, a także odczynniki zastosowane do konserwacji próbek. Ilość pobieranych w trakcie opróbowania jednego obszaru zaopatrzenia w wodę próbek ślepych terenowych powinna stanowić co najmniej 10% ilości próbek zasadniczych.

2.7. Przedstawianie wyników badań

Wyniki badań zawartości metali w wodach przeznaczonych do spożycia, wykonanych w obszarze zaopatrzenia w wodę zgodnie z procedurą RDT najwygodniej jest przedstawić na wykresie prawdopodobieństwa skumulowanego. Zasady konstruowania tego typu wykresów można znaleźć w literaturze [12].



Rys.3. Wykres probabilistyczny skumulowanych stężeń ołowiu w wodach pobieranych z kranów użytkowników w trakcie pilotażowego programu RDT w Krakowie. 1- próbki zasadnicze, 2 – próbki ślepe terenowe

Fig.1. Cumulative probability diagrams for lead in drinking water. Pilot RDT program in Krakow. 1- regular samples, 2 – field blank samples

Użycie siatki probabilistycznej rozkładu normalnego pozwala na przejrzystą prezentację wyników wykonanych badań. Jeżeli na wspólnym wykresie naniesione zostaną wyniki oznaczeń zawartości badanych metali w próbkach ślepych terenowych możliwe jest wyznaczenie praktycznej granicy wykrywalności i łatwa ocena jakości przeprowadzonych badań.

Na przykładzie badań zawartości ołowiu w wodach przeznaczonych do spożycia w Krakowie pokazano sposób wyznaczenia praktycznej granicy wykrywalności. Można zauważyć, że wyznaczona wartość praktycznej granicy wykrywalności (PŁOD) jest wyraźnie niższa od granicy wykrywalności wymaganej przez dyrektywę 98/83/EC [2] i rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [10]. Jest także o rząd wielkości niższa od średniego stężenia rejestrowanego w próbkach RDT, co świadczy o zadowalającej jakości (poprawności) procesu opróbowania i badań laboratoryjnych.

3. Ocena stopnia narażenia ludności i podejmowanie decyzji o potrzebie działań naprawczych.

Ocena stopnia narażenia ludności na wysokie stężenia metali i metaloidów zawartych w wodach przeznaczonych do spożycia jest sprawą skomplikowaną. Nie do końca wyjaśnione jest oddziaływanie poszczególnych pierwiastków na organizm człowieka. O ile w przypadku ołowiu czy kadmu nie ma wątpliwości co do ich szkodliwego działania, o tyle w przypadku na przykład miedzi, brak wśród naukowców jednolitych poglądów.

Tab. 2. *Stopnie narażenia odbiorców na wysokie stężenia ołowiu w wodach przeznaczonych do spożycia i zalecane działania (za [5] zmodyfikowany)*

Tab. 2. *Prioritisation and recommendations for water supply systems with high content of lead in drinking water (after [5] modified).*

Procent wyników z Pb>0.010 mg/L	Ocena stopnia narażenia odbiorców	zalecane działania
Poniżej 2 %	Zagrożenie bardzo niskie	podejmowanie natychmiastowych działań nie jest konieczne
2 do 5 %	Zagrożenie niskie,	potrzeba dokładniejszego rozpoznania stref potencjalnie narażonych
5 do 10 %	Zagrożenie średnie,	potrzebne działania w strefach narażonych
10 do 20 %	Zagrożenie wysokie,	system wymaga podjęcia działań naprawczych
20 do 50 %	Zagrożenie bardzo wysokie,	system wymaga istotnych działań naprawczych
Ponad 50 %	Zagrożenie katastrofalne,	potrzebne natychmiastowe działania naprawcze

Stopień narażenia ludności można ocenić w odniesieniu do obowiązujących przepisów prawnych [2, 10] i zaleceń WHO [15] obliczając, na podstawie liczby, uzyskanych w trakcie rozpoznania DRT, wyników przekraczających wartość parametryczną (najwyższe dopuszczalne stężenie), procent przekroczeń. Ocena taka może być dokonana

także w sytuacji, gdy w trakcie prowadzonego opróbowania nie stwierdzono występowania ponadnormatywnych zawartości danego metalu lub metaloidu. W takim przypadku należy wykorzystać właściwość wykonanego wykresu prawdopodobieństwa skumulowanego. Zazwyczaj punkty na wykresie układają się w przybliżeniu wzdłuż prostej, co świadczy o log-normalnym rozkładzie wartości. Prowadzimy prostą, aproksymującą układ punktów prezentujących zarejestrowane stężenia analizowanego składnika do przecięcia z linią odpowiadającą wartości parametrycznej. Punktowi temu odpowiada wartość prawdopodobieństwa nieprzekroczenia założonej wartości parametrycznej. Dopełnienie do 100 % określi spodziewany dla danego przypadku odsetek przekroczeń wartości granicznej. W przykładzie przedstawionym na rys.2. odsetek ten wynosi 0,3 %.

Dokonana ocena stopnia narażenia powinna się wiązać z wskazaniem zalecanych dla określonego stopnia narażenia działań zaradczych. W tabeli 2 przedstawiono jako przykład propozycję klasyfikacji stopni zagrożenia ludności na wysokie stężenia ołowiu zawartego w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Określono także zalecane przy poszczególnych stopniach narażenia działania.

4. Podsumowanie

Obecność podwyższonych stężeń metali w wodzie przeznaczonej do spożycia może być rezultatem obecności metali w wodzie surowej pobieranej z ujęć wód powierzchniowych i podziemnych oraz efektem reakcji fizycznych i chemicznych zachodzących w procesach uzdatniania i dystrybucji wody w sieci wodociągowej aż po kran indywidualnego użytkownika.

Z punktu widzenia końcowego użytkownika najważniejsza jest, jakość wody płynącej z kranu. Podstawą oceny stopnia narażenia konsumenta na obecność nadmiernych stężeń metali w spożywanej wodzie powinno być, zatem badanie próbek wody pobieranych w tym punkcie.

Jeżeli w badaniach prowadzonych u konsumentów problem zostanie wykryty należy podjąć badania w celu dokładniejszego rozpoznania stref potencjalnie narażonych i wykrycia źródła problemu zgodnie z zaleceniami systemu analizy zagrożeń i krytycznych punktów kontroli (HACCP).

Racjonalizacja monitoringu metali powinna zmierzać w kierunku stochastycznej oceny problemu dokonanej na podstawie opróbowania u końcowego użytkownika. Najwłaściwszą procedurą zalecaną przez większość specjalistów europejskich jest metoda RDT (Random DayTime sampling). Algorytmy postępowania dla poszczególnych metali powinny zostać opracowane podobnie do propozycji niezbędnych działań naprawczych w zależności od stopnia narażenia konsumentów pokazanej dla ołowiu (tab.2).

Trwają badania w ramach programu „COST Akcja 637 – Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia”, których wyniki powinny pokazać skalę problemu w Polsce.

Artykuł powstał dzięki wsparciu finansowemu MNiSW ramach projektu „Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce” (decyzja MNiSW nr 398/N COST/2009/0 um. AGH 28.28.140.7013).

Bibliografia

- [1] Draft COMMISSION DECISION of [...] defining an adequate sampling method for Lead, Copper and Nickel, monitoring requirements for the parameters for radioactivity and guidelines for the monitoring the quality of water intended for human consumption for the Council Directive 98/83 of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. EC 2005
- [2] Dyrektywa Rady 98/83/EC z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
- [3] Grey N.F. Drinking water quality. Problems and solutions., 2nd ed. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008.
- [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] Kmieciak E., Podgórní K. Ocena wpływu zmiany próbobiorcy na niepewność związaną z oprobowaniem w monitoringu wód. *Biuletyn PIG* 2009, 436/1, 253–260.
- [7] Kmieciak E., Postawa A. Ocena niepewności oznaczeń wskaźników chemicznych wód na podstawie granicy wykrywalności (LOD) i praktycznej granicy wykrywalności (PLOD). *Biuletyn PIG*, 2009, 436/1, 261-267
- [8] PN-EN ISO 5667-3:2005 Jakość wody. Pobieranie próbek – Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody. Warszawa: PKN, 2005
- [9] 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.
- [10] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi
- [11] Sozański M. M., Huck P. M. Badania doświadczalne w rozwoju technologii uzdatniania wody. Lublin: Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, 2007 .
- [12] Szczepańska J., Kmieciak E. Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych. Kraków: Wyd. AGH, 1998
- [13] Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków Dz.U. nr 72, poz. 747, 2001,
- [14] Van den Hoven Th.J.J. et al. Developing a new protocol for the monitoring of lead in drinking water; *European Commission, BCR Information, Chemical Analysis*, EUR 19087 EN, 1999.
- [15] WHO. Guidelines for drinking water quality, 3rd edition, World Health Organisation WHO, Geneva: WHO, 2008.