

Adam POSTAWA, Ewa KMIECIK, Katarzyna WĄTOR

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

ROLA OSOBY PRÓBOBIORCY W MONITORINGU JAKOŚCI WÓD PRZEZNACZONYCH DO SPOŻYCIA

THE ROLE OF A SAMPLER IN DRINKING WATER QUALITY MONITORING

Sampling process is a very important part of water quality monitoring. It may be very often an important source of uncertainty influencing the final performance. Even well trained, experienced and certified samplers could make mistakes during sampling, samples conservation and transport to the laboratory. Practical limit of detection (PLOD), determined on the base of field blank samples, allows assessing the quality of both analytical methods and sampling process. Authors compare the PLOD values calculated for two series of samples collected by different samplers, during RDT tap survey conducted in Krakow (southern Poland). In all cases the PLOD values are significantly different from laboratory limits of detection (LOD). Additionally, differences between, individual samplers, are observed. Sampling quality control program, using field blank samples, should always be undertaken to give an objective assessment of overall performance of drinking water quality monitoring.

1. Wprowadzenie

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [11] określa zakres i częstotliwość badań jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Wymagania te zgodne są z Dyrektywą Rady z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [1]. W obu dokumentach kładzie się nacisk na utrzymanie odpowiedniej jakości wody w punkcie poboru przez końcowego użytkownika, jednak w praktyce różnie rozumiany jest „punkt zgodności”, czyli punkt poboru próbki wody do badań służących określeniu jej przydatności do spożycia przez ludzi. Zgodnie z zapisem dyrektywy „wartości parametryczne mają być przestrzegane w punkcie, w którym woda przeznaczona do spożycia przez ludzi jest udostępniana właściwym użytkownikom” i dalej (Art. 6 p. 1a): „wartości parametryczne [...] są przestrzegane w przypadku wody dostarczanej z sieci dystrybucyjnej, w punktach czerpalnych w terenie lub w zabudowaniach i obiektach, z zaworów używanych zwykle do pobierania wody przeznaczonej do

spożycia przez ludzi. W wielu krajach europejskich przyjmuje się, iż „punktem zgodności”, jest kran użytkownika. Jest to, w przypadku użytkowników indywidualnych, kran w kuchni, z którego zazwyczaj pobierana jest woda do celów konsumpcyjnych. W Polsce najczęściej przyjmuje się, że „punktem zgodności” powinna być końcówka sieci przy wodomierzu głównym budynku. Wynika to z przyjętego i niestety ugruntowanego podziału odpowiedzialności. Firma wodociągowa nie chce brać na siebie odpowiedzialności za zmiany składu chemicznego wody zachodzące w instalacji wewnętrznej budynku i instalacji indywidualnych mieszkańców, w przypadku budynków wielorodzinnych. Zapewnienie odpowiedniej jakości wody dostarczanej do budynku nie gwarantuje, że woda płynąca z kranu użytkownika także spełnia wymagania jakościowe. Dotyczy to szczególnie zawartości w wodzie metali, na przykład żelaza, niklu, miedzi, chromu czy ołowiu. Zawartości metali w wodzie pobieranej z kranu użytkownika uzależnione są od wielu dodatkowych czynników, jak choćby dobowego/tygodniowego profilu zużycia wody.

Niezwykle istotne dla zapewnienia odpowiedniej jakości wód przeznaczonych do spożycia jest ustalenie, jak zmienia się skład chemiczny wody w całym cyklu od ujęcia, poprzez etap uzdatniania, ewentualnego magazynowania i transportu (przesyłu) do odbiorcy. Spełnienie tych wymagań nie jest możliwe bez prawidłowo przeprowadzonych badań jakości wód. Pod pojęciem badania należy rozumieć ogół czynności wykonywanych na poszczególnych etapach analizy próbki wody, od momentu jej pobrania, poprzez transport do laboratorium, aż po analizę składu próbki w laboratorium i wydanie opracowanych wyników. Na każdym z tych etapów mogą być popełniane błędy, które w istotny sposób wpływają na końcową jakość/wiarygodność wyników badań. Szczególne znaczenie ma tu sam proces opróbowania. Art. 12 ust 4 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków [14] określa, iż „badanie pobranych próbek wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi mogą wykonywać laboratoria Państwowej Inspekcji Sanitarnej lub inne laboratoria o udokumentowanym systemie jakości prowadzonych badań wody, zatwierdzonym przez Państwową Inspekcję Sanitarną”. Oznacza to, że aby laboratorium było uprawnione do wykonywania analiz próbek wód przeznaczonych do spożycia nie wystarczy certyfikat jakości wydawany przez Polskie Centrum Akredytacji i odwrotnie, że akredytacja PCA nie jest do tego niezbędna.

O ile stosowane w laboratoriach, szczególnie posiadających akredytację, procedury kontroli jakości zapewniają dostateczną wiarygodność wyników wykonywanych oznaczeń chemicznych o tyle w przypadku procesu opróbowania niezwykle trudno zrealizować podobny system zarządzania jakością.

2. Opróbowanie wód przeznaczonych do spożycia

Zgodnie z wymaganiami dyrektywy 98/83/EC [1], aby prawidłowo oznaczyć metale w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, próbkę wody należy pobrać z kranu „w taki sposób, by była reprezentatywna dla średniej tygodniowej spożywanej przez konsumentów”. Zapis ten jest mało precyzyjny i trudny do zrealizowania, tak więc w praktyce europejskiej ciągle brak ujednoliconego podejścia do problemu opróbowania

wód pitnych. W różnych krajach stosuje się różne, w istotnym stopniu różniące się, procedury opróbowania.

Na przykład **opróbowanie proporcjonalne** (1 tydzień) — 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. Badanie prowadzone przez okres tygodnia pozwala w najbardziej zgodny z zapisami dyrektywy określić średnie tygodniowe stężenie danego składnika wody, na jakie narażony jest użytkownik. Procedura ta jest jednak czasochłonna i wymaga przeróbek instalacji wodnej, co powoduje dodatkowe uciążliwości oraz znaczne zaangażowanie ze strony właściciela lub użytkownika obiektu, dlatego jest rzadko stosowane.

Stosowaną w Polsce metodą jest **opróbowanie po pełnym przepłukaniu instalacji**. Próbką pobierana jest bezpośrednio po kilkuminutowym odpuszczeniu wody z opróbowywanego kranu. W przypadku rur o średnicy 1/2 cala 1 dm³ wody zawarty jest w odcinku rur o długości około 8 m. Odpuszczenie kilkunastu litrów wody sprawia, że pobrana w ten sposób próbka odzwierciedla skład chemiczny wody z sieci wodociągowej. Niestety rzadko udaje się w ten sposób wykryć problemy związane z przedostawianiem się do wody metali z sieci wewnętrznej lub armatury.

Zupełnie odmienne podejście stosowane jest w grupie metod tzw. **po stagnacji**. Pobór próbki następuje tu po przepłukaniu instalacji a następnie odczekaniu określonego czasu w celu umożliwienia kontaktu wody z instalacją. W tym czasie nie korzysta się z instalacji wodnej, nawet innych kranów czy spluczek/toalet zasilanych z tego samego przyłącza. Istnieje szereg wariantów tej procedury - różnych czasów stagnacji, stosowanych w różnych krajach: 30 minut (UK, NL), 4 godziny (G, I), 6 godzin (USA), 12 godzin (DK). Szczególnym wariantem tej metody jest **pobór próbki po stagnacji całonocnej**.

W ostatnich latach coraz większą popularnością cieszy się **opróbowanie losowe** — *random daytime sampling* (RDT). Procedura RDT jest mało uciążliwa dla użytkownika obiektu, pozwala zminimalizować czas i koszty związane z prowadzonymi badaniami. Jest to standardowa procedura stosowana obecnie w Wielkiej Brytanii i zalecana do stosowania w innych krajach Europy, szczególnie do celów monitoringu jakości wód pitnych pod kątem zawartości metali [4]. Próbką o objętości 1 dm³ 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. Zgodnie z wynikami badań prowadzonych przez zespół naukowców z Holandii i Wielkiej Brytanii w ostatnich latach XX wieku [15] wyniki uzyskane w ten sposób wykazują zadowalającą (ponad 80%) zgodność z wynikami uzyskanymi poprzez zastosowanie procedury opróbowania proporcjonalnego. Wadą metody jest brak możliwości poboru próbek dublowanych do celów kontroli jakości badań, gdyż każda kolejna objętość wody pobrana z danego kranu ma z założenia inny skład chemiczny.

3. Kontrola jakości i szacowanie niepewności w badaniach monitoringowych wód przeznaczonych do spożycia

W monitoringu wód podziemnych kontrolę jakości badań prowadzi się poprzez realizację programu kontroli jakości zarówno w odniesieniu do badań laboratoryjnych, jak i terenowych QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) [8, 12, 13, 16]. Program terenowy w systemie zapewnienia jakości służy określeniu ewentualnych błędów popeł-

nionych w trakcie procesu pobierania próbek wody, ich utrwalania i przechowywania oraz transportu do laboratorium.

Kontrolę jakości prowadzi się pobierając z sieci monitoringowej (tym samym sprzętem co próbki normalne) i analizę (w tym samym zakresie co próbki normalne) dodatkowych próbek kontrolnych trzech rodzajów:

- próbki zerowe (tzw. terenowe próbki ślepe) — pobierane tym samym sprzętem, co próbki normalne, ale z użyciem, jako medium wody dejonizowanej o wysokiej czystości. Próbki zerowe podlegają takiej samej obróbce i są transportowane oraz przechowywane, jak próbki normalne. Służą one do wyznaczenia praktycznej granicy wykrywalności – PLOD [7, 12];
- próbki dublowane — pobierane losowo z wybranych punktów monitoringu jako duplikaty próbek normalnych. Próbki te służą do oceny precyzji uzyskiwanych wyników oraz do oszacowania niepewności oznaczeń, również tej związanej z procesem poboru próbek [5, 6, 12];
- próbki znaczone, o znanym składzie lub dodatku wzorca wybranych substancji (materiał odniesienia lub materiał odniesienia certyfikowany, pozwalające ocenić poprawność, a więc wykryć błędy losowe i ewentualny błąd systematyczny [12].

W przypadku prowadzenia monitoringu jakości wód przeznaczonych do spożycia, szczególnie przy zastosowaniu procedury RDT, nie jest możliwa realizacja terenowego programu QA/QC w pełnym zakresie, gdyż jak wspomniano wcześniej, nie jest możliwe prawidłowe pobranie próbki dublowanej. Przy opróbowania kranu bez przepłukania, każda kolejno pobrana objętość wody ma inny skład chemiczny i oddaje obraz sytuacji w innej części instalacji użytkownika.

Oceny jakości procesu opróbowania można jednak dokonać z wykorzystaniem próbek zerowych (tzw. próbek ślepych terenowych), poprzez wyznaczenie praktycznej granicy wykrywalności — PLOD.

Stężenia analizowanych składników w tych próbkach nie powinny odbiegać od stężeń notowanych dla próbek ślepych przygotowywanych i analizowanych przez laboratorium w ramach programu laboratoryjnego QA/QC. Stwierdzone w próbkach zerowych stężenia badanych składników wyższe od granicy wykrywalności LOD osiągananej przez laboratorium są na ogół wynikiem kontaminacji tych 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. Część z tych czynników może być wyeliminowana przez stosowanie odpowiednich pojemników i odczynników, pozostaje wówczas problem czystości opróbowania, często również poziom wyszkolenia, doświadczenie a nawet przyzwyczajenia próbobiorcy.

Wartość PLOD można obliczyć analogicznie jak laboratoryjną granicę wykrywalności [2], z tym, że zamiast próbek ślepych laboratoryjnych bada się próbki ślepe terenowe (zerowe).

$$\text{PLOD} = x_{\text{zer}} + 3\sigma_{\text{zer}}$$

gdzie:

PLOD — praktyczna granica wykrywalności,

x_{zer} — wartość średnia z wyników oznaczeń uzyskanych dla próbek zerowych,

σ_{zer} — oszacowane odchylenie standardowe,

Innym sposobem wyznaczenia PLOD jest metoda graficzna — za pomocą siatki probalisticznej rozkładu normalnego z naniesioną osią kwantyli tego rozkładu [3].

Wartość praktycznej granicy wykrywalności PLOD powinna być jak najbardziej zbliżona do wartości laboratoryjnej granicy wykrywalności LOD. W idealnym przypadku wartości te powinny być równe. W praktyce nie jest możliwe uzyskanie takiej zgodności [7].

4. Materiał badawczy

W celu oszacowania wpływu osoby próbobiorcy na jakość wyników prowadzonego monitoringu wód przeznaczonych do spożycia wykorzystano wyniki badań prowadzonych w ramach realizacji projektu „Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce”, realizowanego w związku z udziałem w akcji 637 COST. Projekt realizowany jest wspólnie przez Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego w Warszawie, Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych UAM w Poznaniu, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej, Instytut Inżynierii Środowiska Politechniki Poznańskiej i Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Jednym z zadań projektu jest wykonanie opróbowania wód przeznaczonych do spożycia w 10 wytypowanych rejonach w Polsce. Opróbowanie prowadzone jest przez 4 zespoły próbobiorców. Pobierane są próbki wód z kranów użytkowników (metoda RDT), próbki dublowane i próbki zerowe terenowe. Oznaczenia zawartości metali i metaloidów wykonywane są w dwóch akredytowanych laboratoriach (NIZP-PZH w Warszawie i AGH w Krakowie). Pobrane zostanie łącznie 1000 próbek zasadniczych i 200 próbek kontrolnych (zerowych i dublowanych). Badania potrwają do jesieni 2010.

Jako materiał badawczy na potrzeby niniejszego artykułu posłużyły wyniki badań nad optymalizacją metodyki opróbowania wód przeznaczonych do spożycia prowadzonych w Katedrze Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH od 2007 roku. Wykonano dwie serie opróbowania. W obydwu seriach próbki pobierane były w losowo wybranych momentach w ciągu dnia, bez wcześniejszego przepłukiwania kranu.

W serii pierwszej próbki pobierał jeden próbobiorca. Pobrano 73 próbki wody z kranów użytkowników na terenie Krakowa. W serii drugiej próbki pobierane były przez dwóch próbobiorców. Pobrano łącznie 86 próbek. Zarówno w czasie pierwszej jak i drugiej serii opróbowania pobierano próbki ślepe terenowe (zerowe). Pobrano 10 próbek zerowych w trakcie pierwszej serii opróbowania i 11 próbek zerowych w trakcie serii drugiej. Wszystkie próbki, zarówno próbki normalne, jak i zerowe pobierane były do takich samych pojemników, zakwaszane 60% kwasem azotowym do pH poniżej 2 i przekazywane do akredytowanego laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050) w Krakowie w krótkim czasie. Oznaczenia zawartości wybranych metali i metaloidów Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb oraz Se wykonano przy użyciu metody spektrometrii masowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS zgodnie z normami PN-EN ISO 17294-1:2007 [9] oraz PN-EN ISO 17294-2:2006 [10].

5. Dyskusja wyników badań

Dla wszystkich zbadanych składników wód obliczono praktyczne granice wykrywalności (PŁOD). Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 1, gdzie przedstawiono także wartości granic wykrywalności wyznaczone przez laboratorium na podstawie badań próbek ślepych (LOD) z użyciem analogicznego wzoru oraz wartości granic wykrywalności wymaganych przez dyrektywę 98/83/EC [1] i rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [11].

Tab. 1. Wartości granic wykrywalności (LOD) i praktycznych granic wykrywalności (PŁOD) dla zbadanych składników.

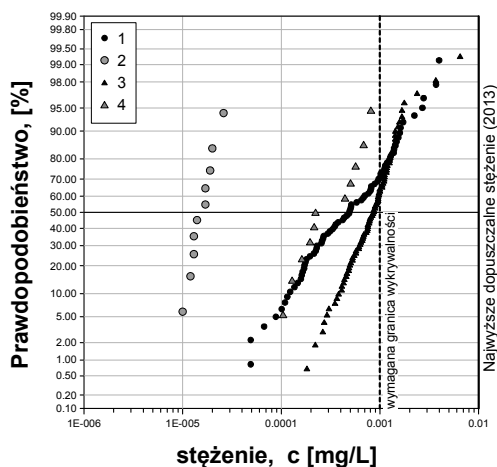
Tab. 1. Limits of detection (LOD) and practical limits of detection (PŁOD) for selected metals and metalloids.

składnik	Praktyczna granica wykrywalności (PŁOD) [mg/L]		Granica wykrywalności (LOD) [mg/L]	Wymagana granica wykrywalności [mg/L]	PŁOD/LOD	
	Seria I	Seria II			Seria I	Seria II
Al	0,005990	0,006205	0,001515	0,020000	3,95	4,10
As	0,001410	0,000415	0,000132	0,001000	10,68	3,14
Cd	0,000220	0,000028	0,000015	0,000500	14,67	1,87
Cr	0,001963	0,004024	0,000132	0,005000	14,87	30,48
Cu	0,001306	0,001010	0,000309	0,200000	4,23	3,27
Fe	0,019269	0,020670	0,004470	0,020000	4,31	4,62
Mn	0,000289	0,000561	0,000040	0,005000	7,23	14,03
Ni	0,000373	0,000363	0,000120	0,002000	3,11	3,03
Pb	0,000030	0,001101	0,000244	0,001000	0,12	4,51
Se	0,001780	0,001659	0,001630	0,001000	1,09	1,02

We wszystkich przypadkach uzyskane wartości granic wykrywalności (LOD) spełniają wymogi dyrektywy i rozporządzenia. Należy jednak podkreślić, że są to granice „aparaturowe” osiągnięte w laboratorium. Jeżeli do wymagań zawartych we wspomnianych przepisach odniesie się wyznaczone praktyczne granice wykrywalności, to sytuacja nieco się zmienia. Praktycznie we wszystkich przypadkach praktyczne granice wykrywalności są wyższe od laboratoryjnych granic wykrywalności. Stosunek PŁOD/LOD w skrajnych przypadkach jest bliski 15 (dla chromu i kadmu) w serii I, zaś w serii II osiąga wartości jeszcze wyższe (ponad 30, dla chromu). Oznacza to, że należy brać pod uwagę fakt, iż także w trakcie innych badań monitoringowych praktyczne granice wykrywalności mogą być, co najmniej o rząd wielkości wyższe od deklarowanych przez laboratorium. Posługiwanie się do oceny jakości badań monitoringowych tylko informacjami o jakości badań laboratoryjnych, nie daje pełnego obrazu sytuacji i może prowadzić do wyciągnięcia fałszywych wniosków.

W przypadku ołowiu, mimo iż wykazywana przez laboratorium granica wykrywalności jest na odpowiednio niskim poziomie, praktyczna granica wykrywalności uzyskana w serii II, nie spełnia wymagań dyrektywy 98/83/EC [1] i rozporządzenia Ministra Zdrowia [11], w stosunku do wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia, która obowiązywać będzie od roku 2013 — 10 $\mu\text{g/L}$ (aktualnie 25 $\mu\text{g/L}$). Może to oznaczać konieczność udoskonalenia metodyki opróbowania i badania zawartości ołowiu w najbliższej przyszłości. Wejście w życie zastrzonych wymagań, co do zawartości ołowiu w wodzie przeznaczonej do spożycia w roku 2013 może spowodować także cały szereg problemów w rejonach, gdzie w przyłączach bądź instalacjach wewnętrznych w budynkach występują fragmenty rur ołowianych, luty wykonane spoiwem o dużej zawartości ołowiu lub armatura, której korpusy wykonane są ze słabej jakości stopów.

Praktyczne granice wykrywalności dla selenu są zauważalnie wyższe od wartości wymaganych w przepisach. Wskazuje to, podobnie jak w przypadku ołowiu, na konieczność udoskonalenia procedur badawczych.



Rys. 1. Wykres probabilistyczny stężenia ołowiu w wodach pobranych na terenie Krakowa. 1- próbki RDT, seria I; 2- próbki zerowe, seria pierwsza 3- próbki RDT, seria II; 4- próbki zerowe, seria II,

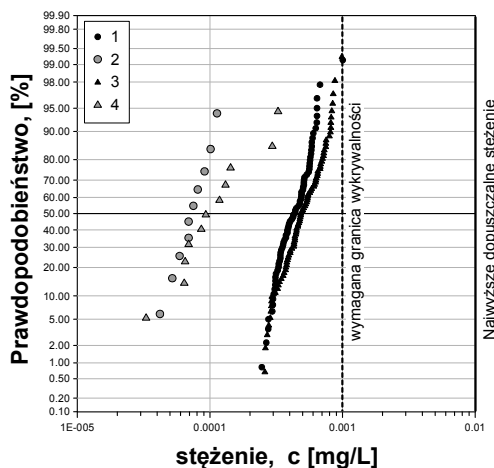
Fig. 1. Probability plot for lead. Samples collected during two series of Krakow tap survey. 1- RDT samples, series I; 2- blank samples, series I; 3- RDT samples series II; 4- blank samples, series II

Bardziej szczegółowej analizie poddano wyniki oznaczeń ołowiu, arsenu, manganu i chromu. Na rysunkach 1–4 przedstawiono wykresy prawdopodobieństwa dla zawartości tych składników stwierdzonych w próbkach normalnych pobranych w pierwszej i drugiej serii opróbowania oraz dwóch seriach próbek ślepych terenowych (zerowych). Zaobserwować można wyraźne różnice pomiędzy stężeniami ołowiu rejestrowanymi w serii I próbek zerowych w stosunku do serii II (rys. 1). W serii I wszystkie próbki pobierane były przez jednego próbobiorcę zaś w serii II próbobiorców było dwóch. O ile różnice pomiędzy stężeniami ołowiu dla całych serii można częściowo tłumaczyć

różnym okresem wykonywania badań i możliwością użycia w laboratorium innej partii odczynników, o tyle zauważalne zróżnicowanie w obrębie wyników samej serii II jest raczej efektem zmiany próbobiorycy. Zaobserwować można dwumodalność rozkładu. Grupa wyników poniżej wartości mediany uклада się, w przybliżeniu, na prostej równoległej do zbioru wyników wyższych od mediany (wartości prawdopodobieństwa wynoszącej 50%). Praktyczna granica wykrywalności (PLOD) obliczona dla całego zbioru wyników oznaczeń dla serii II wynosi 0,0011 mg/L. Jeżeli dokona się rozdziału zbioru wyników, obliczone wartości PLOD wynoszą odpowiednio 0,000315 i 0,00104. Sytuacja taka może być wynikiem popełniania błędów w trakcie opróbowania, np. drobnych różnic w samej procedurze poboru w serii II. Niepokojący jest fakt, że jedna z uzyskanych praktycznych granic wykrywalności przekracza wartość granicy wykrywalności wymaganej przez dyrektywę 98/83/EC [1] i rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia z dnia 29 marca 2007 r. [11], podczas gdy druga jest niższa od laboratoryjnej granicy wykrywalności. Wytlumaczenie tego faktu wymagać będzie szczegółowych badań uzupełniających, dotyczących kontroli procedur laboratoryjnych.

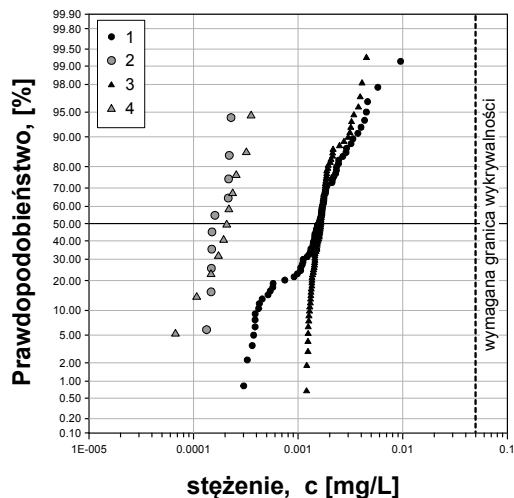
Wyniki badań arsenu w próbkach zerowych (rys. 2) ukladają się wzdłuż prostych o różnych nachyleniach. Prosta przybliżająca punkty serii II ma mniej strome nachylenie, rozrzut uzyskanych wyników jest większy. Praktyczne granice wykrywalności wyznaczone dla obydwu serii spełniają wymagania określone w przepisach [1, 11].

W przypadku manganu układ wyników oznaczeń w próbkach zerowych jest zbliżony do układu zaobserwowanego dla arsenu, jednak wyniki uzyskane w obydwóch seriach opróbowania są bardziej zbliżone (rys. 3).



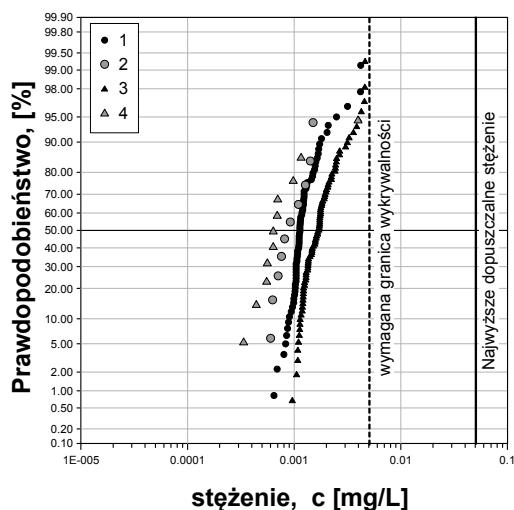
Rys.2. Wykres probabilistyczny stężenia arsenu w wodach pobranych na terenie Krakowa. 1- próbki RDT, seria I; 2- próbki zerowe, seria pierwsza 3- próbki RDT, seria II; 4- próbki zerowe, seria II,

Fig. 2. Probability plot for arsenic. Samples collected during two series of Krakow tap survey. 1- RDT samples, series I; 2- blank samples, series I; 3- RDT samples series II; 4- blank samples, series II



Rys.3. Wykres probabilistyczny stężenia manganu w wodach pobranych na terenie Krakowa. 1- próbki RDT, seria I; 2- próbki zerowe, seria pierwsza 3- próbki RDT, seria II; 4- próbki zerowe, seria II,

Fig. 3. Probability plot for manganese. Samples collected during two series of Krakow tap survey. 1- RDT samples, series I; 2- blank samples, series I; 3- RDT samples series II; 4- blank samples, series II



Rys.4. Wykres probabilistyczny stężenia chromu w wodach pobranych na terenie Krakowa. 1- próbki RDT, seria I; 2- próbki zerowe, seria pierwsza 3- próbki RDT, seria II; 4- próbki zerowe, seria II,

Fig. 4. Probability plot for chromium. Samples collected during two series of Krakow tap survey. 1- RDT samples, series I; 2- blank samples, series I; 3- RDT samples series II; 4- blank samples, series II

Wyniki badań zawartości chromu ujawniają wyraźny wpływ osoby próbobiorecy na jakość badań monitoringowych. Obliczona z użyciem całego zbioru wyników oznaczeń praktyczna granica wykrywalności w serii I jest dwukrotnie wyższa od wartości obliczonej dla serii I (tab. 1). Na wykresie (rys. 4) zaobserwować można wyraźnie odstający od układu pozostałych wyników serii II punkt o wartości stężenia 0,003960 mg/L. Po wyeliminowaniu tej wartości ze zbioru danych uzyskuje się wartość PLOD wynoszącą 0,001397 mg/L, a więc nawet nieco niższą niż w serii I (tab. 1). Po wyeliminowaniu tego punktu stosunek PLOD/LOD maleje do 10,58.

6. Podsumowanie

W pracy dokonano oceny wpływu osoby próbobiorecy na ogólną jakość badań monitoringowych jakości wód przeznaczonych do spożycia. Oceny dokonano na podstawie porównania wartości praktycznych granic wykrywalności (PLOD) wyznaczonych dla 10 metali badanych w dwóch seriach opróbowania. W jednej serii próbki zasadnicze i próbki zerowe pobierane były przez jednego próbobiorecę w drugiej serii opróbowania udział brali dwaj próbobiorecy.

Uzyskane wyniki wskazują na istotne różnice w ogólnej jakości badań pomiędzy seriami. W serii ze zmieniającymi się próbobiorcami obserwuje się wyższe rozrzuty wartości stężeń badanych metali w próbkach zerowych. Skutkuje to wyższymi wartościami odchyłeń standardowych i w efekcie wyższymi wartościami praktycznych granic wykrywalności PLOD.

Szczególną uwagę należy zwrócić na metodykę oznaczania zawartości ołowiu w wodach przeznaczonych do spożycia z uwzględnieniem laboratoryjnych procedur kontroli jakości.

Badania przeprowadzone były w ramach programu „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] Dyrektywa Rady 98/83/EC z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [2] Fleming J. Albus H., Neidhart B., Wegscheider W. Glossary of analytical terms (VII). *Accreditation and Quality Assurance* 2, 1997: 51-52.
- [3] Fresenius et al. Water analysis. A practical guide to physicochemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance. Berlin: Springer Verlag, 1988.
- [4] Hoekstra E.J., Hayes C.R., Aertgeerts R., Becker A., Jung M., Postawa A., Russell L., Witeczak S. Guidance on sampling and monitoring for lead in drinking water, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2009
- [5] Kmiecik E., Podgórní K. Ocena wpływu zmiany próbobiorcy na niepewność związana z opróbowaniem w monitoringu wód. *Biuletyn PIG*, 2009, 436/1, 253–260.
- [6] Kmiecik E., Podgórní K., Drzymała M. Uncertainty associated with groundwater sampling (Królewski spring, Kraków, Poland). *Chemometria w praktyce*. Kraków: Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych, 2009.
- [7] Kmiecik E., Postawa A. Ocena niepewności oznaczeń wskaźników chemicznych wód na podstawie granicy wykrywalności (LOD) i praktycznej granicy wykrywalności (PŁOD). *Biuletyn PIG*, 2009, 436/1, 261–267
- [8] Nielsen D.M. (ed). Practical handbook of ground-water monitoring. Chelsea, Lewis Publishers. 1991
- [9] PN-EN ISO 17294-1:2007 - Jakość wody - Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) - Część 1: Wytyczne ogólne
- [10] PN-EN ISO 17294-2:2006 - Jakość wody - Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) - Część 2: Oznaczanie 62 pierwiastków
- [11] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz.U. nr 61, poz. 417, 2007,
- [12] Szczepańska J., Kmiecik E. Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych. Kraków: Wyd. AGH, 2005.
- [13] Szczepańska J., Kmiecik E. Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych. Kraków: Wyd. AGH, 1998
- [14] Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków Dz.U. nr 72, poz. 747, 2001,
- [15] 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
- [16] Witeczak S., Adamczyk A. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników wód podziemnych i metod ich oznaczania. t. I. Warszawa: PIOŚ, Bibl. Monitoringu Środowiska, 1994.

