

Adam POSTAWA

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
AGH w Krakowie

WPŁYW METODYKI OPRÓBOWANIA NA WYNIKI BADAŃ ZAWARTOŚCI METALI W WODACH PODZIEMNYCH I WODACH PRZEZNACZONYCH DO SPOŻYCIA

THE INFLUENCE OF SAMPLING METHODOLOGY ON THE RESULTS OF METALS DETERMINATION IN GROUNDWATERS AND DRINKING WATERS

Sampling and monitoring programmes give an estimate of the true quality of the water body being sampled; the accuracy required of that estimate will depend on the purpose for which the results have been generated.

The contamination of drinking water by metals occurs throughout the production and delivery system. Some metal problems are fairly easy to identify and resolve but some much less so. The problem encompasses a range of scientific challenges that reflect the occurrence of metals in raw groundwaters and whole chain from source to the tap.

The primary objective of groundwater sampling programs is to collect samples that are representative of water in its in situ condition. A representative water sample must accurately reflect the physical and chemical properties of the water. Different sampling methods should be used in order to collect representative sample or samples that will properly reflect chemical composition of relatively large body of water.

From consumer's point of view, the source of metals is not important - the most important problem is concentration of metals at the tap. Therefore metal problems should be investigated starting from consumers tap. The most popular procedures are: first draw samples (FD), fully flushed samples (FF), stagnation samples (e.g. 30MS) and random daytime samples (RDT). Samples collected at consumers' tap, using different sampling protocols, may bring important information and help to identify the source of metals present in drinking water. In most cases the most appropriate is sequential sampling based on FF and 30MS samples. For zonal survey purposes random daytime RDT sampling protocol is an adequate method.

Properly designed sampling program and using adequate sampling protocols are the key issues in water quality monitoring if we want to achieve reliable results.

1. Wprowadzenie

Etap opróbowania stanowi niezwykle istotny element procesu badawczego zmierzającego do ustalenia zawartości metali w wodzie. Niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z badaniem wód podziemnych, powierzchniowych, czy wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi (a więc wody w sieci i u końcowych odbiorców), błędy popełnione na etapie opróbowania mogą mieć decydujący wpływ na końcowe wyniki badań. Niewłaściwie wykonane badania prowadzą często do podejmowania niewłaściwych decyzji, które mogą mieć negatywny wpływ na zdrowie konsumentów. Mogą też prowadzić do podejmowania decyzji o przeprowadzeniu niepotrzebnych, kosztownych działań naprawczych. Z drugiej strony podjęcie decyzji o zaniechaniu takich działań może skutkować w efekcie końcowym koniecznością poniesienia jeszcze wyższych kosztów i grozić utratą zaufania konsumentów.

W przypadku wód podziemnych istnieje wśród badaczy zajmujących się tą tematyką generalnie zgoda, co do prawidłowych sposobów pobierania próbek do badań chemicznych. Metodyka ta wielokrotnie była opisywana w krajowej i zagranicznej literaturze tematu (n.p. [2, 13, 16, 29]).

Inaczej przedstawia się sytuacja w przypadku wód w sieci dystrybucyjnej i u końcowych odbiorców. Mimo iż dyskusja nad optymalizacją metodyki opróbowania wód na potrzeby badań zawartości metali trwa w Europie i na świecie od wielu lat, ciągle nie wypracowano wspólnego stanowiska w tej sprawie. Żadna ze stosowanych procedur opróbowania nie może być uznana za uniwersalną i dającą wiarygodne wyniki w każdych warunkach. Dodatkową trudność stanowi fakt, iż metale zawarte w wodzie mogą pochodzić z różnych źródeł; mogą mieć pochodzenie naturalne i występować w wodzie surowej, mogą się do wody przedostawać na etapie uzdatniania a także dystrybucji. Na drodze „od ujęcia do kranu” dochodzić może do znacznych zmian zawartości poszczególnych metali w wodzie. Dlatego metodyka dająca wiarygodne wyniki w badaniu zawartości metali w wodzie w sieci dystrybucyjnej nie będzie odpowiednia przy badaniach wykonywanych u konsumentów w celu oceny indywidualnego stopnia narażenia na spożywanie wody zawierającej wysokie stężenia metali.

Rozważania zawarte w niniejszej pracy oparto na wynikach badań prowadzonych w latach 2007-2014 w Katedrze Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie. Główna część badań wykonana została w trakcie realizacji projektu „Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce”. Materiał badawczy uzupełniony został wynikami własnych badań autora.

2. Zagadnienia prawne

Monitoring jakości wód podziemnych w Polsce jest prowadzony zgodnie z zasadami wynikającymi z Ustawy z dnia 18 lipca 2001 r. „Prawo Wodne” [27] oraz ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. „Prawo ochrony środowiska” [25]. Opróbowanie wód podziemnych jest wykonywane zarówno na potrzeby krajowego monitoringu środowiska, jak i monitoringu sanitarnego. Zasady prowadzenia monitoringu określone zostały w przepisach wykonawczych do powyższych ustaw. Badania monitoringowe wód podziemnych, w ramach monitoringu środowiska, prowadzone są przez Państwową służbę hydrogeologiczną.

Aktem prawnym ustalającym zasady zaopatrzenia ludności w wodę w Polsce jest Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. „o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków” [26] z późniejszymi zmianami. Przepisy wykonawcze zawarte zostały w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [21]. Rozporządzenie to jest wiernym odwzorowaniem dyrektywy Rady 98/83/EC z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [1].

Pojęcie „woda przeznaczona do spożycia przez ludzi” w świetle Ustawy [26] (Art.2 p.18) obejmuje 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. Za wodę przeznaczoną do spożycia uznaje się też wodę wykorzystywaną przez przedsiębiorstwo produkcji żywności do wytworzenia, przetworzenia, konserwowania lub wprowadzania do obrotu produktów albo substancji przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Ustawa powierza odpowiedzialność za sprawowanie nadzoru, nad jakością wody przeznaczonej do spożycia organom 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., z późniejszymi zmianami [21, 22] 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 oraz zakres badań wody. Obowiązek badania jakości wody w zakresie iż częstotliwością określonymi w załącznikach do rozporządzenia spoczywa na przedsiębiorstwach wodociągowych. Na tej podstawie przedsiębiorstwa mają dokonywać oceny przydatności wody do spożycia. Prowadzone są dwa rodzaje monitoringu jakości wody: monitoring kontrolny, służący sprawowaniu bieżącego nadzoru sanitarnego nad jakością wody oraz monitoring przeglądowy, który 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 powinny być w uzgodnieniu z właściwym państwowym powiatowym lub państwowym granicznym inspektorem sanitarnym. Właściwy państwowy powiatowy lub państwowy graniczny inspektor sanitarny ustala częstotliwość i ostateczny zakres badań prowadzonych w ramach monitoringu jakości wody. Rozporządzenie [21] określa, iż miejsca pobierania próbek wody powinny być równomiernie rozmieszczone na całym obszarze zaopatrzenia w wodę (§ 8. 1.).

Mimo iż w wielu przywołanych rozporządzeniach określone zostały, czasem bardzo szczegółowo, liczby próbek, które należy pobrać i warunki, jakim powinny odpowiadać punkty poboru próbek, to jednak brak jednoznacznych wytycznych, co do metodyki pobierania próbek. Odwołania do norm ISO nie są wystarczająco jednoznaczne i nie dają jasnych wytycznych. Użyte w dyrektywie 98/83/WE [1] zalecenie, iż próbki do badań zawartości miedzi, ołowiu i niklu powinny być pobierane z kranu w taki sposób, by były reprezentatywne dla średniej tygodniowej spożywanej przez konsumentów i powinny brać pod uwagę występowanie poziomów szczytowych, które mogą powodować szkodliwe skutki dla zdrowia ludzkiego, jest trudne do zrealizowania. Dyrektywa stwierdza też, że właściwe metody pobierania próbek i monitorowania muszą być stosowane w sposób zharmonizowany, który ma zostać opracowany zgodnie z art. 7 ust. 4. Do tej pory, mimo upływu czasu ciągle brak jednoznacznych ustaleń i konkretnych zaleceń.

3. Pobór próbek wód podziemnych

3.1. Wybór punktu opróbowania

Naczelną zasadą obowiązującą we wszelkiego rodzaju badaniach składu chemicznego wód powinno być dążenie do uzyskania próbki reprezentatywnej, czyli o takim składzie chemicznym, który jest typowy w danym momencie czasowym dla wody w danym punkcie.

Problemy opróbowania wód podziemnych zostały szeroko omówione w licznych publikacjach (np. [2, 3, 4, 6, 11, 12, 13, 16, 29]).

Prowadzenie badań składu chemicznego wód podziemnych wymaga jasnego określenia celu prowadzonych badań i zakresu analiz chemicznych, jakim poddana będzie pobrana próbka wody. Czynniki te wpływają na dobór odpowiednich pojemników na próbki i sposobów utrwalania próbek. Zmienność przestrzenna i brak prostej hierarchiczności przepływu wprowadza dodatkowe komplikacje. Pobór próbek wody oznacza często ingerencję w naturalne środowisko wód podziemnych poprzez np. wiercenie i/lub pompowanie.

W przypadku wód podziemnych miejscem poboru próbek wody mogą być np.: studnie wiercone lub kopane, otwory drenażowe, badawcze otwory i/lub otwory obserwacyjne (piezometry), źródła, wypływy i wycieki w wyrobiskach kopalnianych, otwory wiertnicze wykonywane z wyrobisk kopalnianych, wycieki i wypływy z hałd i wysypisk, wypływy i wycieki z sieci melioracyjnej. Metodyka poboru próbek z tych punktów jest zróżnicowana i zależy głównie od tego, czy dane ujęcie eksploatuje wodę w sposób ciągły i od czasu, jaki upłynął od przerwania poboru wody. W przypadku studni wierconych metodyka poboru jest uzależniona także od rodzaju pompy w niej zainstalowanej. Wynika to z faktu, iż w miejscu ujęcia wód podziemnych mogą zachodzić procesy chemiczne zmieniające skład wód, wynikające z oddziaływania czynników „materiałowych” [2]. Może wystąpić oddziaływanie materiałów użytych do konstrukcji filtra, czy rur eksploatacyjnych i okładzinowych, a także czynników hydrogeochemicznych, np. zmian warunków ciśnienia wód oraz stworzenie poprzez studnie kontaktu wód podziemnych z tlenem z powietrza.

3.2. Czynniki poprzedzające pobór próbek

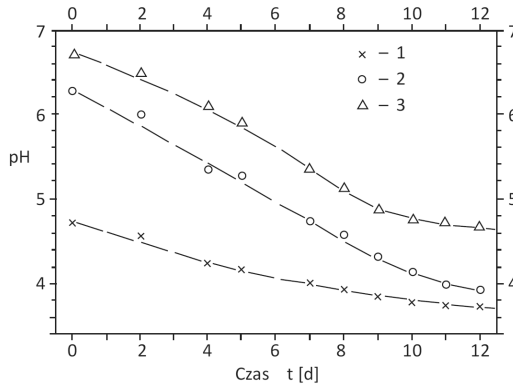
Studnie wiercone eksploatowane w sposób ciągły opróbowywać można bezpośrednio z kurka probierczego umieszczonego na rurze eksploatacyjnej. Próbkę można również pobierać bezpośrednio z rury odprowadzającej wodę w studniach pracujących „na wylew”. Przy poborze z kurka, celem oczyszczenia samego kurka i rur oraz usunięcia ewentualnych osadów i ustabilizowania się składu wypływającej wody należy umożliwić odpływ wody, przez co najmniej 10 minut [29]. Przed przystąpieniem do pobierania próbek z otworów, które nie pracują w sposób ciągły wykonuje się wstępne przepompowanie oczyszczające, które powinno zapewnić, co najmniej dwukrotną wymianę słupa wody w studni lub należy przeprowadzić mikropompowanie oczyszczające. Metodyka ta zapewnia uzyskanie wiarygodnych wyników, gdy przestój w pracy studni był stosunkowo krótki (do 7 dni). W przypadku studni nieeksploatowanych przez dłuższy okres pompowanie powinno zapewnić

wymianę, co najmniej dwukrotnej objętości stagnującej wody lub powinno być prowadzone do ustalenia się wartości wybranych parametrów fizyko-chemicznych wody (np. pH, przewodność elektrolityczna właściwa, temperatura, potencjał red-ox).

3.3. Obróbka próbek po pobraniu

Przy poborze próbek wody sposób ich traktowania uzależniony jest tego, czy oznaczamy w wodzie ogólną zawartość danego metalu, czy tylko formę rozpuszczoną. Na potrzeby monitoringu środowiska stosuje się zasadę oznaczania rozpuszczonych form poszczególnych składników. W tym celu niezbędne jest przefiltrowanie próbki wody bezpośrednio przy jej poborze przez filtr membranowy 0,45 μm [23]. Stosowanie filtrów membranowych 0,45 μm przy filtracji próbek w terenie powoduje zatrzymanie na filtrze większości mikroorganizmów, co spowalnia procesy biochemiczne w trakcie transportu i przechowywania próbek, ograniczając niekorzystne zmiany składu wody przed jej analizą.

W szczególnych przypadkach obecność np. zawiesiny siarczków żelaza w niefiltrowanej próbce może być przyczyną gwałtownych zmian odczynu wody na skutek ich późniejszego utleniania. Na rys 1 przedstawiono przebieg zmian odczynu pH w próbkach pobranych z piezometru w rejonie zbiornika Żelazny Most. Wyraźnie widoczny jest spadek wartości odczynu pH z czasem. Najsilniej zaznacza się on w przypadku próbki pobranej bez przepompowywania otworu, jednak nawet po wypompowaniu trzykrotnej objętości wody stagnującej w otworze, nastąpił spadek pH do wartości poniżej 4.



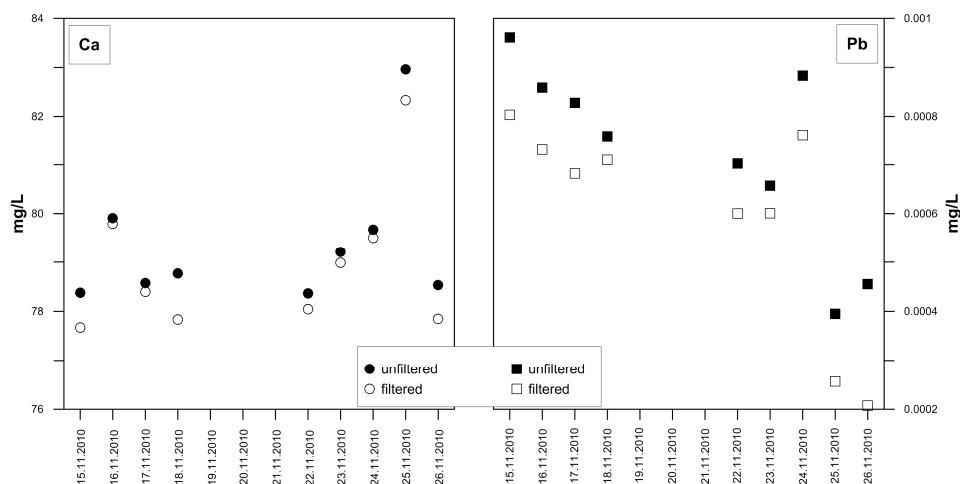
Rys 1. Zmiana pH próbki wody w czasie jej przechowywania na skutek utleniania siarczków żelaza (próbka niefiltrowana) [29]. 1 – próbka pobrana z powierzchni wody w piezometrze przed szczypaniem, 2 – próbka po szczypaniu jednej objętości piezometru, 3 – próbka po szczypaniu trzech objętości piezometru.

Fig 1. Changes in pH of water samples during storage (unfiltered samples). 1 – sample collected prior to pumping, 2 – sample collected after removing 1 volume of stagnant water, 3 – sample collected after removing 3 volumes of stagnant water.

Cząsteczki niektórych zawiesin, np. wodorotlenki żelaza, przedostające się do pobieranych próbek mogą istotnie zmieniać zawartość innych metali w próbce wody. Cząsteczki zawiesiny mają często silne zdolności sorpcyjne. Może to powodować zmiany

składu próbki wody w różnych fazach jej obróbki. Zakwaszenie próbki nieprzefiltrowanej może np. uwolnić znaczne ilości metali zaabsorbowanych na cząsteczkach zawieszin. Zarejestrowana analitycznie w takiej próbce zmiana zawartości metali ciężkich może nie mieć związku ze zmianami składu wody w warstwie wodonośnej.

Różnice w wynikach oznaczeń zawartości metali w próbkach filtrowanych i niefiltrowanych obserwować można w przypadku większości metali. Na rys 2 przedstawiono wyniki oznaczeń wybranych metali w próbkach wód pobieranych ze Zdroju Królewskiego w Krakowie. Jest to jedna ze studni ujmujących na potrzeby mieszkańców wodę z utworów jurajskich. Opróbowanie prowadzono w okresie 15-26.11.2010. Próbkę dostarczane były do laboratorium w czasie nieprzekraczającym 1 godziny. Wykonywano oznaczenia 11 metali (Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Sr, Zn) w próbkach filtrowanych i niefiltrowanych.



Rys. 2. Stężenia wapnia i ołowiu w wodzie ze Zdroju Królewskiego w Krakowie

Fig. 2. Concentrations of calcium and lead in Zdroj Krolewski (Krakow)

3.4. Najczęściej popełniane błędy

Proces opróbowania w terenie może być źródłem aż do 60% ogólnej niepewności związanej z badaniami składu chemicznego wód podziemnych [19]. Wymaga, zatem szczególnej uwagi. związane z procesami opróbowania wód podziemnych i badaniami laboratoryjnymi ich składu chemicznego mogą być opisane przez trzy rodzaje wariacji: wariację hydrogeochemiczną wynikającą z rzeczywistej zmienności mierzonych cech w badanym zbiorniku wód podziemnych, wariację związaną z opróbowaniem, transportem i przechowywaniem próbek oraz wariację analityczną związaną z procedurami analitycznymi w laboratorium. Dwa ostatnie rodzaje wariacji stanowią tzw. wariację techniczną. W prawidłowo przeprowadzonym procesie badawczy udział tej wariacji nie powinien przekraczać 20% całkowitej wariacji hydrogeochemicznej [24]. Szersze

omówienie sposobów szacowania niepewności związanej z badaniami hydrochemicznymi można znaleźć w wielu publikacjach (np. [16, 20, 29]).

Przyczyny najczęściej popełnianych w procesie opróbowania błędów zestawiono w tabeli 1.

Tab. 1. *Najczęstsze przyczyny błędów w procesie opróbowania wód podziemnych wg US EPA [6].*

Tab. 1. *Sources of most frequent errors made during groundwater sampling acc. To US EPA [6]*

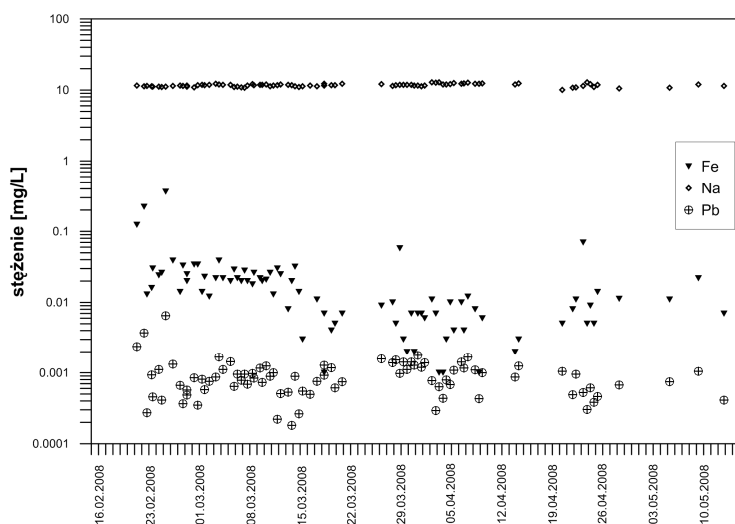
Czynności	Przyczyny błędów
Selekcja i/lub wykonanie punktu monitoringowego	Błędy związane z selekcją, lokalizacją i/lub konstrukcją punktów obserwacyjnych (głębokość i długość strefy monitorowania). Źle dobrane materiały obudowy i wyposażenie punktu monitoringowego
Pomiary terenowe parametrów hydrogeologicznych	Nieprawidłowe funkcjonowanie instrumentów pomiarowych. Błędy wykonującego pomiar.
Pobór próbek wody z warstwy wodonośnej	Wybór niewłaściwego sprzętu do opróbowania. Błędy próbobiorky.
Transfer próbek wody do pojemników	Niewłaściwa instrumentacja i/lub metodyka transferu próbek wody do pojemników (odgazowanie wody, natlenienie). Wpływ warunków terenowych (temperatura, nasłonecznienie, kurz, spaliny). Błędy związane z oznakowaniem pojemników
Terenowe oznaczenia analityczne	Nieprawidłowe funkcjonowanie instrumentów pomiarowych. Błędy wykonującego pomiar. Wpływ warunków terenowych (temperatura, nasłonecznienie, kurz, spaliny)
Przygotowanie próbek kontrolnych: zerowych i znaczonych	Błędy przygotowującego próbki. Interferencje innych składników
Konserwacja próbek i ich przechowywanie	Niewłaściwy dobór odczynników do konserwacji próbek. Niewłaściwa czystość odczynników. Błędy wykonującego konserwację próbek. Pomyłki w oznakowaniu.
Transport do laboratorium	Zbyt późne dostarczenie próbek do laboratorium. Niewłaściwe warunki transportu (zmiany składu chemicznego próbek wody)

4. Pobór próbek wód przeznaczonych do spożycia

4.1. Zmienność stężeń metali w wodzie wodociągowej

Podstawową trudność w dokonaniu wyboru właściwej procedury opróbowania wód przeznaczonych do spożycia jest mnogość czynników wpływających na końcowy skład chemiczny wody, a co za tym idzie czasowa i przestrzenna zmienność zawartości metali w wodzie.

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości sodu i ołowiu w próbkach wody pobieranych z kranu zlokalizowanego na parterze budynku A-0, należącego do AGH w Krakowie. Próbki pobierane były w okresie 21.02.-12.05.2008. O ile było to technicznie możliwe, ze względu na dostępność opróbowywanego kranu, próbki pobierano w godzinach porannych a następnie pod koniec normalnego dnia pracy.



Rys. 3. Zawartości wybranych metali w wodzie z kranu w głównym budynku AGH (A-0).

Fig. 3. Concentrations of selected metals in tap water. AGH University main building (A-0).

Największą zmienność stężeń zaobserwować można w przypadku żelaza. Zakres zmian zawartości tego metalu w wodzie obejmuje trzy rzędy wielkości. Okresowo przekraczana była nawet wartość dopuszczalna w wodach przeznaczonych do spożycia (0,2 mg/L). Nieco mniejszą, obejmującą dwa rzędy wielkości, zmiennością charakteryzują się stężenia ołowiu. Nie stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnej (0,01 mg/L). Najmniejszą zmienność wykazują stężenia sodu. Wyraźnie widoczny jest na tym przykładzie związek stężeń badanych metali ze źródłem ich pochodzenia. W przypadku sodu oczywistym jest jego pochodzenie naturalne. Żaden materiał, z którym woda miała kontakt w sieci dystrybucyjnej czy instalacji wewnętrznej budynku, nie był źródłem pochodzenia tego metalu.

Zupełnie inaczej przedstawia się sprawa w przypadku dwóch pozostałych metali. Ołów pochodzi najprawdopodobniej z instalacji wewnętrznej budynku w większości wykonanej z rur ocynkowanych. Korodujące rury galwanizowane mogą stanowić swoisty „magazyn” ołowiu, który później jest uwalniany do wody [8]. Źródłem żelaza mogą być zarówno korodujące rury sieci dystrybucyjnej, jak i wspomniane wcześniej skorodowane rury ocynkowane. Zmiany stopnia natlenienia wody w sieci lub inne reakcje chemiczne i biochemiczne łatwo mogły doprowadzić do zaobserwowanych zmian stężenia żelaza.

4.2. Selekcja punktów opróbowania

Właściwe przeprowadzenie badań zawartości metali w wodach przeznaczonych do spożycia jest skomplikowane i wymaga indywidualnego podejścia do każdego rozpatrywanego obszaru zaopatrzenia w wodę.

Jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi jest wypadkową wszystkich czynników wpływających na skład chemiczny wody w cyklu od ujęcia, poprzez etap uzdatniania i dystrybucji aż do punktu końcowego odbioru. Zależy ona od składu chemicznego i rodzaju ujmowanej wody. 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 glinu będącego składnikiem stosowanych w procesie uzdatniania koagulantów). Wody podziemne wykazują zazwyczaj znacznie mniejszą od wód powierzchniowych zmienność składu chemicznego w czasie, wymagają zwykle jedynie prostego uzdatniania przed podaniem do sieci.

Istotnym źródłem pochodzenia metali może być sieć dystrybucyjna, zazwyczaj wykonana z rur zawierających żelazo, które może stosunkowo łatwo przechodzić do wody i być przyczyną problemów „estetycznych” – zmian barwy wody lub wzrostu mętności.

Ostatnim ogniwem na drodze od ujęcia do kranu jest instalacja wewnątrz budynku oraz zastosowana armatura. Już w obrębie budynku woda może „być wzbogacana” w Fe, Zn, Cu, a niekiedy także Pb z rur. Z samych baterii wmywane mogą być Cr, Ni [7, 14, 15, 16].

Najważniejszym zagadnieniem jest jasne określenie celu prowadzonych badań hydrochemicznych. Jeżeli jest nim określenie stopnia narażenia poszczególnych konsumentów na spożywanie wody zawierającej wysokie (ponadnormatywne) stężenia metali najważniejszą jest położyć nacisk na badanie próbek wody pobieranych z kranów indywidualnych użytkowników. Jeżeli chcemy ocenić jakość wody spożywanej przez populację w danym obszarze zaopatrzenia, wtedy bardziej właściwe jest badanie składu chemicznego próbek wody pobieranej z sieci dystrybucyjnej. Równoważne informacje można uzyskać pobierając próbki wody u konsumentów, ale wymaga to stosowania innych procedur opróbowania.

Szczególną uwagę należy zwrócić na problem ołowiu. Mimo iż w Polsce rury ołowiane nie były nigdy stosowane na szeroką skalę, wyniki badań prowadzonych przez Inspekcję Sanitarną i badań przeprowadzonych u konsumentów w latach 2007-2012 wskazują na przypadki występowania w wodach przeznaczonych do spożycia ołowiu w stężeniach przekraczających 100 µg/L. Odsetek przekroczeń zawartości 10 µg/L, która od 2013 roku jest wartością dopuszczalną ocenić można na około 10% [11, 17]. 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 [14]. Można także domniemywać, że inne miasta posiadające dzielnice wzniesione przed II wojną światową i wcześniej, także będą się borykać z podobnymi problemami. Ołów nie jest jednak związany tylko z najstar-

szymi budynkami/instalacjami. Źródłem jego pochodzenia mogą być nawet nowe baterie wykonane z niskiej jakości stopów (mosiądzu i brązu) 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 mogą być prowadzone 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 wynikowy skład chemiczny wody uformowany w całym cyklu od ujęcia do kranu. Rozmieszczenie konkretnych punktów opróbowania powinno, w obrębie badanego obszaru zaopatrzenia w wodę, mieć charakter losowy. Sieć punktów opróbowania można uzupełnić o punkty poboru próbek bezpośrednio z sieci dystrybucyjnej i w zakładach uzdatniania. Zgodnie z wymaganiami rozporządzenia Ministra Zdrowia [21, 22] punkty opróbowania powinny być rozmieszczone równomiernie w całym obszarze zaopatrzenia w wodę (§ 8. 1.).

Po wstępnym rozpoznaniu sytuacji generalnej poprzez opróbowanie losowe, w wybranych punktach, uznanych za najbardziej zagrożone wykonać należy badania szczegółowe.

4.3. Procedury opróbowania stosowane w badaniu zawartości metali

Według dyrektywy 98/83/EC [1] (zał. 1, cz. B, uwaga 3), próbki wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi do badań zawartości metali pobierać należy z kranu „w taki sposób, by były reprezentatywne dla średniej tygodniowej spożywanej przez konsumentów”. Dodatkowo dyrektywa wymaga, aby badania uwzględniały możliwość występowania wartości szczytowych mogących mieć negatywny wpływ na zdrowie konsumentów. Zapis ten jest niezwykle trudny do zrealizowania.

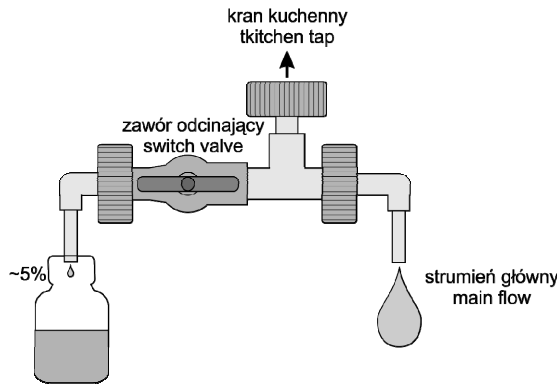
W praktyce europejskiej ciągle brak ujednoliconego podejścia do opróbowania wód pitnych, mimo wielokrotnych prób rozwiązania tego problemu [7, 9, 10, 16]. W praktyce, ciągle w różnych krajach ciągle stosuje się bardzo zróżnicowane procedury opróbowania. Do najczęściej stosowanych procedur opróbowania należą:

Opróbowanie proporcjonalne (COMP) - metoda polega na instalacji w domu (siedzi-bie) użytkownika specjalnie zmodyfikowanego kranu (rys 4), 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 literą dyrektywy 89/83/EC sposób, określić średnie tygo-dniowe stężenie danego składnika wody, na jakie narażony jest konsument.

Procedura pozwala na uwzględnienie efektów wszystkich procesów kształtujących skład chemiczny wody przeznaczonej do spożycia. Badanie jest jednak czasochłonne i wymaga przeróbek instalacji wodnej, co powoduje dodatkowe uciążliwości. Niezbędne jest też znaczne zaangażowanie ze strony właściciela lub użytkownika obiektu, co nie zawsze jest możliwe. Ponadto badacz traci kontrolę nad przebiegiem eksperymentu i musi zawierzyć obsługującemu układ badawczy konsumentowi. Dodatkowym problemem jest konieczność zabezpieczenia zbieranej próbki wody przed zmianami jej składu chemicznego w okresie trwania badania. Niezbędne jest wyeliminowanie możliwości

kontaktu z powietrzem i zabezpieczenie przed rozwojem mikroorganizmów. Wszystkie te czynniki sprawiają, że procedura opróbowania proporcjonalnego jest rzadko stosowana w badaniach zawartości metali wodach przeznaczonych do spożycia.

Zakrojone na szeroką skalę badania, przeprowadzone przez międzynarodowy zespół specjalistów w latach 90-tych XX wieku wykazały, że wiarygodne wyniki badań stopnia narażenia konsumentów na spożywanie wody zawierającej wysokie stężenia metali można uzyskać także stosując inne procedury opróbowania [7, 28]. Badania te dotyczyły monitoringu zawartości ołowiu, ale opracowane w ich wyniku metody mogą być zastosowane z powodzeniem także w przypadku innych metali.



Rys. 4. Układ do opróbowania proporcjonalnego

Fig. 4. Split-flow device

Pobór po przepłukaniu instalacji (FF) - 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. Przeprowadzenie precyzyjnych obliczeń objętości stagnującej wody nie zawsze jest możliwe. W różnych krajach przyjęto zróżnicowane standardowe czasy przepłukiwania instalacji przed przystąpieniem do pobierania próbek (Tab. 2). Często jako kryterium pełnego przepłukania instalacji przyjmuje się ustalenie temperatury wody.

Tab. 2. Zalecane czasy przepłukiwania przed pobraniem próbek FF w wybranych krajach Europy.

Tab. 2. Recommended durations of flushing in selected European countries.

Kraj	Zalecany czas przepłukiwania [min]
PN- ISO 5667-5:2003	2-3
Belgia	>1
Czechy	>2-5
Dania	> 5
Finlandia	3-5
Holandia	> 1
Niemcy	około 5
Polska	> 3
Wielka Brytania (Szkocja)	> 3
Szwecja	> 3

Procedura opróbowania po przepłukaniu instalacji jest często stosowana w Polsce w badaniach prowadzonych w ramach monitoringu sanitarnego. Z jednej strony jest ona zgodna z normami ISO z grupy 5667 i spełniony jest wymóg pobierania próbek wody z kranu użytkownika, z drugiej strony pobrana w ten sposób próbka odzwierciedla skład chemiczny wody w sieci wodociągowej i nie daje informacji o stopniu narażenia pojedynczego konsumenta na spożywanie wody zawierającej wysokie stężenia metali innego pochodzenia. 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 słupek/toalet zasilanych z tego samego przyłącza. Istnieje szereg wariantów tej procedury – różnych czasów stagnacji, stosowanych w różnych krajach, od 30 minut – 30MS (Wielka Brytania, Holandia, poprzez 4 godziny (Niemcy, Włochy), 12 godzin (Dania).

Opróbowanie po stagnacji nocnej (FD) - pobór próbki następuje po 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. Podejmowanie decyzji o konieczności przeprowadzenia radykalnych działań naprawczych na podstawie tak pobranych próbek może nie mieć uzasadnienia w rzeczywistym stopniu narażenia konsumenta.

Opróbowanie losowe (RDT) – polega na pobraniu próbki o objętości 1 dm³ 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 [7, 9, 10, 16, 28].

Wyniki opróbowania prowadzonego zgodnie z tą procedurą wykazują zadowalającą (ponad 80%) zgodność z wynikami uzyskanymi poprzez zastosowanie procedury opróbowania proporcjonalnego [28]. Oznacza to, że badania RDT pozwalają skutecznie wykryć problemy związane z podwyższoną zawartością metali w wodzie przeznaczony do spożycia, niezależnie od pochodzenia tych metali (woda surowa, sieć, instalacja wewnętrzna czy armatura indywidualnego użytkownika).

Procedura ta nie jest jednak pozbawiona pewnych wad. 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. Wymaga także pobierania znacznej liczby próbek. Zalecane ilości próbek w zależności od ilości podawanej wody zestawiono w tab.3. 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 m³/d/osobę, oznacza to, iż procedura ta może być stosowana w obszarach zaopatrzenia zamieszkiwanych, przez co najmniej 5000 osób.

Tab. 3. Liczebności próbek RDT w zależności od zużycia wody w obszarze zaopatrzenia w wodę

Tab. 3. The appropriate number of samples vs. production volume in water supply zone

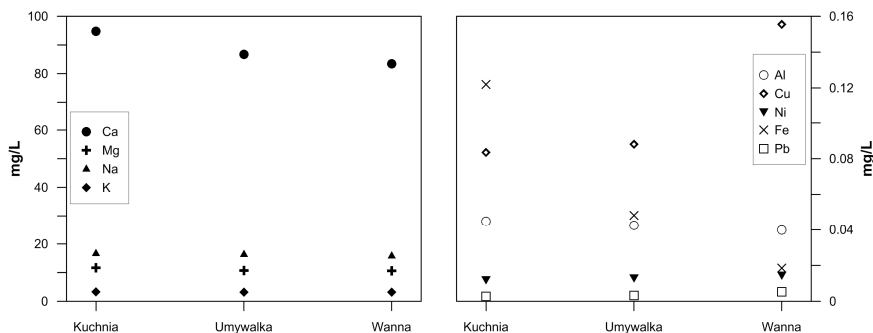
Produkcja wody [m ³ /d]	Ilość próbek RDT/6 miesięcy
1 000 – 5 000	120
5 000 – 10 000	180
10 000 – 15 000	240
> 15 000	300

Każdą z omówionych wyżej procedur można zastosować w badaniach zawartości metali prowadzonych u konsumentów. Wykorzystanie odpowiednio dobranej kombinacji tych procedur może pozwolić na zlokalizowanie miejsca w instalacji, które jest źródłem podwyższonych stężeń metali obserwowanych w wodzie z kranu końcowego użytkownika.

Na rysunku 5 przedstawiono porównanie wyników oznaczeń zawartości metali w próbkach wody pobranych z trzech kranów w jednym mieszkaniu po stagnacji nocnej (próbki FD). Mieszkanie to zlokalizowane jest na 8 piętrze dziesięciopiętrowego budynku wzniesionego na początku lat 70-tych XX wieku. Próbki o objętości 1 L pobrano z kranu w kuchni oraz z kranów nad umywalką i nad wanną w łazience. Łazienka i kuchnia zasilane są z osobnych pionów.

Zgodnie z oczekiwaniami, zaobserwować można znaczne różnice pomiędzy zawartościami żelaza, glinu i pozostałych mikrośladników pomiędzy poszczególnymi punktami opróbowania. Największe różnice występują w przypadku żelaza i miedzi. Zróżnicowanie stężeń miedzi jest nieco zaskakujące, ponieważ instalacja w mieszkaniu wykonana jest wyłącznie z rur ocynkowanych i plastikowych. Zarówno kran nad umywalką, jak i nad wanną zostały zamontowane w tym samym czasie i pochodzą od tego samego producenta. Możliwe, że występuje lokalna, przyspieszona korozja elektrochemiczna w punktach łączenia odcinków rur ocynkowanych z mosiężnym korpusem kranu nad wanną.

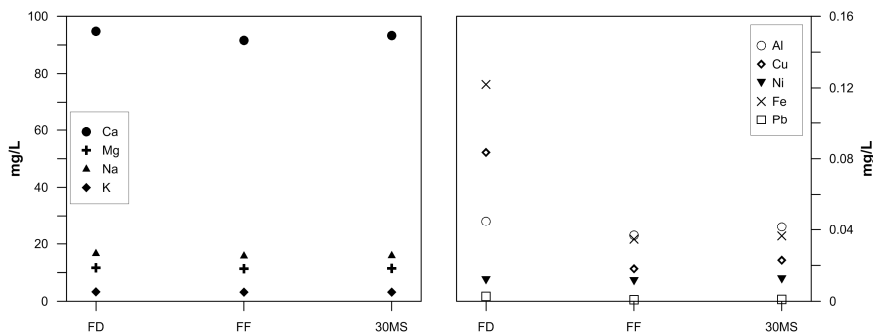
Zwraca także uwagę zróżnicowanie zawartości wapnia w opróbowanych punktach. Najprawdopodobniej zjawisko to jest spowodowane różnicami w przebiegu procesów wytrącania/rozpuszczania osadów węglanu wapnia występujących w różnych odcinkach instalacji.



Rys. 5. Wyniki oznaczeń metali w próbkach pobranych po stagnacji nocnej

Fig. 5. Concentrations of metals in First Draw samples

Wykonano także badania porównawcze próbek wody pobranych z tego samego kranu, przy zastosowaniu różnych procedur opróbowania. Jako punkt opróbowania wybrano kran w kuchni, ponieważ służy, jako punkt pobierania wody do celów spożywczych. Dokonano kilkuminutowego przepłukania instalacji, aby zapewnić warunki zgodne z procedurą pełnego przepłukania (FF). Po pobraniu próbki odczekano 30 minut i pobrano kolejną próbkę (30MS). Wyniki oznaczeń zawartości wybranych metali przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Porównanie wyników oznaczeń metali w próbkach pobranych różnymi metodami

Fig. 6. Concentrations of metals in samples collected using different protocols

Analiza uzyskanych wyników pozwala na stwierdzenie, że pomiędzy stężeniami metali stwierdzonymi w próbkach FF i 30MS brak istotnych różnic. W przypadku jonów głównych uzyskane wyniki nie odbiegają od wyników badania próbek pobranych po stagnacji nocnej. Wyraźniejsze różnice pomiędzy wynikami badania próbek FD, FF i 30MS, zaobserwować można w przypadku żelaza i miedzi. W porównaniu do próbek FD zawartości żelaza są ponad trzykrotnie niższe w próbkach FF i 30MS. W przypadku miedzi różnica jest jeszcze większa i dochodzi do 400%.

5. Podsumowanie

Opróbowanie stanowi kluczowy etap w badaniach jakości wód, szczególnie w badaniach zawartości metali. Sposób, w jaki zostanie pobrana próbka w znacznym stopniu wpływa na końcowy wynik prowadzonych prac. Jest to szczególnie ważne w sytuacjach, gdy na podstawie uzyskanych wyników analiz chemicznych podejmowane są decyzje o dopuszczeniu wody do celów spożywczych lub decyzje o podjęciu działań naprawczych, często pociągające za sobą poważne skutki finansowe. Powszechnie panujące przekonanie, że wyniki uzyskane z zaufanego, często akredytowanego laboratorium, odpowiadają na pytanie: „jaki jest skład chemiczny wody w danym punkcie?” bywa w wielu przypadkach błędne. Nawet najlepsze laboratorium może udzielić tylko odpowiedzi na pytanie: „jaki jest skład chemiczny próbki dostarczonej do laboratorium?” Dlatego niezwykle istotne jest przestrzeganie podstawowych zasad związanych generalnie z przygotowaniem punktów opróbowania, samym procesem pobierania próbek i postępowaniem z próbkami przed przekazaniem ich do laboratorium (tab. 4).

Tab. 4. Porównanie procedury opróbowania wód podziemnych i wód przeznaczonych do spożycia.

Tab. 4. Groundwater sampling vs. drinking water sampling

czynność	Monitoring jakości wód podziemnych	Monitoring jakości wód do spożycia
Usunięcie wody stagnującej w otworze/instalacji	Zawsze	Tylko w przypadku procedury FF i 30MS
Filtracja próbki	Filtracja „on line”	Brak lub filtracja w laboratorium
Nalewanie wody do pojemnika/butelki	Przepływ laminarny	Przepływ burzliwy
Utrwalenie próbki	Zazwyczaj dodanie HNO ₃ do uzyskania pH poniżej 2 po filtracji	Zazwyczaj dodanie HNO ₃ do uzyskania pH poniżej 2 do niefiltrowanej próbki

Z punktu widzenia konsumenta najważniejsza jest, jakość wody płynącej z kranu. Oceny stopnia narażenia odbiorcy na obecność nadmiernych stężeń metali w spożywanej wodzie powinno być, zatem badanie próbek wody pobieranych w punkcie, z którego pobiera wodę do celów spożywczych. Wstępną ocenę stopnia narażenia konsumentów można dokonać w oparciu o proste kryteria uwzględniające rodzaj wód ujmowanych na

potrzeby produkcji wody przeznaczonej do spożycia, sposób uzdatniania, wiek instalacji i odczyn pH wody. Następnie można wykonać dodatkowe badania w punktach uznanych za krytyczne. Najbardziej właściwe jest wykonanie tych badań u konsumentów. Odpowiednio dobrana sekwencja próbek, w większości przypadków, pozwoli na zlokalizowanie źródła problemu. Możliwe jest ustalenie składu chemicznego wody w sieci, wpływu przyłącza oraz wykrycie wpływu instalacji wewnętrznej budynku na zmiany zawartości poszczególnych metali w wodzie przeznaczonej do spożycia (Tab. 5).

Tab. 5. *Procedury poboru próbek wody pitnej w zależności od celu badania*

Tab. 5. *Sampling procedures focused on different investigational goals*

Miejsce opróbowania	Przedmiot badania	Procedura opróbowania
Kran konsumenta	Ocena maksymalnego stopnia narażenia	pobór próbki po stagnacji nocnej (minimum 6 godzin)
Kran konsumenta (ew. kurek probierczy przy wodomierzu głównym lub hydrant)	Woda w sieci	pobór próbki po pełnym przepłukaniu instalacji
Kran konsumenta (ew. kurek probierczy)	Wpływ przyłącza	pobór próbki po stagnacji nocnej i odpuszczeniu objętości odpowiadającej objętości instalacji wewnętrznej
Kran konsumenta	Wpływ instalacji wewnętrznej i armatury	pobór próbki po pełnym przepłukaniu instalacji i 30 minutowym okresie stagnacji

Dzięki zastosowaniu kombinacji próbek pobieranych w odpowiedniej kolejności, według różnych procedur możliwe jest zlokalizowanie fragmentu systemu zaopatrzenia lub instalacji będącego przyczyną problemów z wysokimi zawartościami metali w wodzie. Jeżeli w wyniku przeprowadzonych badań zostaną wykryte ponadnormatywne stężenia metali w wodzie z sieci należy dodatkowo wykonać badania składu chemicznego wody na ujęciu: wody tłoczzonej do sieci i wody surowej.

Praca powstała dzięki wsparciu finansowemu MNiSW (prace statutowe KHiGI AGH nr11.11.140.026).

Bibliografia

- [1] 98/83/WE Dyrektywa Rady z dnia 3 listopada, w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dziennik Urzędowy Wspólnot Europejskich* L 330/32
- [2] Barcelona, M.J. Helfrich, J.A. (1986) Well construction and purging effects on ground-water samples. *Environmental Science and Technology*, 20(11), 1179-1184

- [3] Barcelona, M.J., Helfrich, J.A., Garske, E.E., Gibb, J.R. A laboratory evaluation of ground-water sampling mechanisms, *Ground-Water Monitoring Review*, 1984, 4(2), 32-41
- [4] Domenico, P. A., Schwartz, F.W., Physical and chemical hydrogeology. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998
- [5] Garret, P., 1988: How to Sample Ground Water and Soils. US National Water Well Association. Laconia, NH and Winslow, ME, 1988
- [6] Handbook. Ground Water. EPA/625/6-90/016b. Volume II: Methodology. U.S. Environmental Protection Agency, Centre for Environmental Research Information, Cincinnati, 1991
- [7] Hayes, C. R. [Ed] Best Practice Guide on the Control of Lead in Drinking Water. London, IWA Publishing, 2010
- [8] Hayes, C., [Ed.] Code of Practice for the Internal Corrosion Control of Water Supply Systems. IWA Publishing. London, 2013
- [9] Hoekstra, E.J. Aertgeerts, R., Bonadonna, L., Cortvriend, J., Drury, D., Goossens, R., Jiggins, P., Lucentini, L., Mendel, B., Rasmussen, S., Tsvetanova, Z., Versteegh, A. and Weil, M., 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. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2008, (EUR 23374 EN)
- [10] 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*. 2009, (EUR 23812 EN)
- [11] Kleczkowski, A.S. (red.), Ochrona wód podziemnych. Wyd. Geol., Warszawa, 1984
- [12] Macioszczyk, A. Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa, 1987
- [13] Nielsen, D.M., Niesen, G.L. The Essential Handbook of Ground-Water Sampling. CRC Press, Boca Raton FL, 2005
- [14] 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
- [15] Postawa, A., Witczak S. [red.] Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce. AGH Kraków, 2011
- [16] Postawa, A. [Ed.] Best Practice Guide on Sampling and Monitoring of Metals in Drinking Water. London: IWA Publishing, 2012
- [17] Postawa, A. Czy Polsce grozi problem roku 2013? Ołów w wodach przeznaczonych do spożycia [W:] *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód = Water supply and water quality*, T. 1. Dymaczewski, Z., Jeż-Walkowiak, J. [red], Poznań, 2012
- [18] Postawa, A., Witczak, S. Racjonalizacja metodyki monitoringu metali i metaloidów w wodach przeznaczonych do spożycia. W: M. Sozański [red.] *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*, 2010

- [19] Prichard, E., QUACHA Training Course Book Quality Assurance for CHEMical Analysis. SWIFT-WFD. Screening methods for Water data InFormaTion in support of the implementation of the Water Framework Directive. http://www.ema.fr/infos_recherche/i_recherche_LGEI-Swift.html. 2004
- [20] Ramsey, M. H. Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1998, 13, s. 97–104
- [21] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. 2007 nr 61 poz. 417
- [22] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. 2010 nr 72 poz. 466
- [23] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22nd edition. Editors: Closeri L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012
- [24] Thompson, M. Sampling: the uncertainty that dares not speak its name. *Journal of Environmental Monitoring*. 1999, 1, s. 19N–21N
- [25] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska. Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 627
- [26] Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków. Dz.U. 2001 Nr 72 poz. 747
- [27] Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne. Dz.U. 2001 Nr 115 poz. 1229
- [28] van den Hoven Th.J.J. Buijs, P. J., Jackson, P. J., Gardner, M., Leroy, P., Baron, J., Boireau, A., Cordonnier, J., Wagner, I., do 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)
- [29] Witczak, S., Kania, J., Kmiecik E. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2013