

METALE I SUBSTANCJE TOWARZYSZĄCE W WODZIE DO PICIA U KONSUMENTÓW W POZNANIU

METALS AND RELATED SUBSTANCES IN DRINKING WATER AT CONSUMERS IN POZNAŃ

JÓZEF GÓRSKI¹, MARCIN SIEPAK¹

Abstrakt. W pracy przedstawiono wyniki oznaczeń glinu, arsenu, kadmu, miedzi, ołowiu, cynku, niklu, żelaza, manganu oraz wapnia, magnezu, sodu, chlorków, siarczanów, azotanów, pH, przewodności elektrolitycznej właściwej i zasadowości w próbkach wody pobranych bezpośrednio u konsumentów z sieci wodociągowej miasta Poznania. Próbki wody pobierano w maju 2010 roku, w strefie zaopatrzenia miasta w wodę do picia z ujęcia Dębina, zasilanego ze sztucznej infiltracji. Łącznie do analizy fizyczno-chemicznej pobrano 100 próbek wody oraz dodatkowo 10 próbek dublowanych i 10 próbek ślepych terenowych w celu kontroli jakości QA/AC. Oznaczeń pierwiastków dokonano przy wykorzystaniu spektrometru masowego z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), optycznego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) oraz wysokosprawnej chromatografii jonowej (HPIC). W wodzie uzdatnionej z ujęcia Dębina nie stwierdzono przekroczeń dopuszczalnych stężeń badanych metali. W wodzie do picia u konsumentów stwierdzono wzrost stężeń maksymalnych dla większości badanych metali, w wyniku ich ługowania z sieci i armatury wodociągowej. W przypadku kadmu, miedzi, niklu, ołowiu i manganu stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych stężeń. Przeanalizowano wpływ różnych czynników na występowanie podwyższonych stężeń metali w wodzie wodociągowej.

Słowa kluczowe: metale, substancje towarzyszące, woda wodociągowa, ujęcie wód Dębina, Poznań.

Abstract. The paper presents the results of determinations of aluminum, arsenic, cadmium, copper, lead, zinc, nickel, iron, manganese, calcium, magnesium, sodium, chlorides, sulphates, nitrates, pH, electrolytic conductivity and alkalinity in water samples collected directly at consumers from the water pipe network in the city of Poznań. The water samples were collected in May 2010 in the drinking water supply zone from the Dębina well-field. The total number of 100 water samples and, additionally, 10 doubled samples and 10 zero samples to ensure QA/AC were collected for physicochemical analysis. The determinations of the investigated elements were performed using an inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS), an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) and high-performance ion chromatography (HPIC). The allowable concentrations of the metals in the treated water from the Dębina well-field were not exceeded. The water collected at consumers shows the increase in the maximum concentrations for most investigated metals as a result of their leaching from the water pipe network and fittings. In the case of cadmium, copper, nickel, lead and manganese, the allowable concentrations were exceeded – in four samples for nickel and in single samples for the other metals. The influence of various factors on the occurrence of increased metal concentrations in piped water at consumers was also analysed.

Key words: metals, related substances, piped water, Dębina waterworks, Poznań.

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych, ul. Maków Polnych 16, 61–606 Poznań;
e-mail: gorski@amu.edu.pl

WSTĘP

Poziom stężeń metali w wodzie wodociągowej dostarczanej do odbiorców przez system dystrybucji wody, może wynikać z obecności metali w wodzie surowej pozyskiwanej z ujęć, a także ze wzbogacenia wód w metale w procesach uzdatniania oraz ich ługowania z sieci i armatury wodociągowej. Stężenia metali w wodzie surowej uwarunkowane mogą być czynnikami geogenicznymi, a także antropogenicznymi i na ogół nie przekraczają, poza żelazem i manganem, stężeń dopuszczalnych dla wód do picia. Ich stężenia mogą być obniżane w stosowanej najczęściej technologii uzdatniania wody, a mianowicie poprzez napowietrzanie i filtrację. Liczne publikacje sygnalizują możliwość wtórne go wzbogacenia wód w metale w sieciach dystrybucyjnych (Schock, 1990; Smith, 1994; Sobesto, 1994; Al-Malack, 2001; Tamasi, Cini, 2004; Postawa i in., 2008; Świątczak i in., 2008; Karavoltos i in., 2008; Górski i in., w druku). Zjawisko to zależy od właściwości korozyjnych wody oraz rodzaju materiału, z którego zbudowana jest sieć. W literaturze opisywany jest również wpływ mikroorganizmów na rozwój procesów korozyjnych w sieciach dystrybucyjnych (Emie, 1994; Lehtola i in., 2004). Istotnym czynnikiem jest również czas przebywania wody w sieci, a w szczególności w tych fragmentach, gdzie ługowanie metali może zaznaczać się w największym stopniu. Dotyczyć to może przede wszystkim wewnętrznych instalacji domowych zbudowanych z rur miedzianych czy stalowych ocynkowanych oraz armatury wodociągowej. W procesie ługowania do

wody mogą przedostawać się niebezpieczne dla zdrowia metale takie jak ołów, kadm i nikiel, a także żelazo i mangan, których obecność w wodzie jest również niepożądana, głównie ze względów estetycznych. Ponadto Dyrektywa Unii Europejskiej dotycząca wód do picia (DWD, 1998), a zaimplementowana w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (2007, 2010) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, nakłada rygorystyczne, oparte na przesłankach zdrowotnych, standardy dotyczące stężeń metali i metaloidów (Al, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Pb, Sb, Se, Fe, Mn, Na) w wodzie przeznaczonej do spożycia u konsumentów.

Rozpoznanie powyższego problemu w Polsce było do tychczas niedostateczne, a sprawa jest tym bardziej istotna, że w ostatnim okresie zaostrzony został poziom dopuszczalnej zawartości w wodzie niklu (do $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), a podobna sytuacja dotyczyć będzie stężenia ołowiu od początku 2013 roku (obniżenie wartości dopuszczalnej z 25 na $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

W związku z powyższym podjęty został międzynarodowy program badawczy w ramach Akcji COST 637, którego celem jest rozpoznanie opisanego problemu w krajach europejskich. W ramach tego programu realizowanego w Polsce pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Stanisława Witczaka z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie wykonano szczegółowe rozpoznanie występowania metali i substancji towarzyszących w wodzie u konsumentów w wytypowanych dziesięciu obszarach badań. Jednym z takich obszarów jest fragment miasta Poznania zasilany w wodę z ujęcia infiltracyjnego Dębina.

TEREN BADAŃ I CHARAKTERYSTYKA UJĘCIA WODY

Jako obszar badań szczegółowych w Poznaniu (fig. 1) wytypowany został fragment centralnej części miasta zasilany wodą z ujęcia infiltracyjnego Dębina. Obszar ten zajmuje powierzchnię około 16 km^2 , a liczbę zaopatrywanych w wodę mieszkańców szacuje się na około 100 000 osób.

Infiltracyjne ujęcie Dębina powstało na początku XX wieku na terenie zalewowym doliny rzeki Warty (fig. 1). Początkowo było to ujęcie wód gruntowych zasilanych z infiltracji brzegowej. Następnie wybudowane zostały sztuczne baseny infiltracyjne. Wody gruntowe zasilane w wyniku infiltracji sztucznej i brzegowej ujmowane są z warstwy wodonośnej o miąższości kilkunastu metrów, zbudowanej z plejstocenских i holocenских utworów piaszczysto-żwirowych, osadzonych na podłożu ilów poznańskich neogenu (fig. 2). Ujęcie składa się z trzech równoległych do koryta Warty barier studziennych (łącznie 305 studni). Studnie są podłączone do trzech rurociągów lewarowych. Równolegle do barier rozmieszczone są trzy rzędy basenów infiltracyjnych.

W bilansie zasilania ujęcia od 88 do 95% stanowią wody powierzchniowe Warty, a pozostałą część wody gruntowe. Zdolność produkcyjna ujęcia Dębina wynosi $70\,000 \text{ m}^3/\text{d}$. Średni pobór z tego ujęcia, w okresie opróbowania (w maju

2010 roku) wynosił $47\,340 \text{ m}^3/\text{d}$, co stanowi około 41% ogólnego poboru wód dla aglomeracji poznańskiej. Poza ujęciem Dębina źródła wody dla Poznania stanowią: ujęcia infiltracyjne Mosina-Krajkowo (infiltracja brzegowa i częściowo sztuczna) o zdolności produkcyjnej około $120\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ oraz ujęcia Gruszczyń i Promienno o zdolności produkcyjnej około $14\,000 \text{ m}^3/\text{d}$. Ujęcie Dębina znajduje się pod stałą presją antropogeniczną związaną z rozwojem miasta Poznania, uprzemysłowionego miasta Lubonia i oddanej do użytku w 2003 roku autostrady A2, która przebiega przez ujęcie (fig. 1). Zagrożenie stanowią również występujące okresowo zalanania powodziowe.

Woda z ujęcia trafia do stacji uzdatniania przy ul. Wiśniowej 13 w Poznaniu, gdzie jest poddana napowietrzaniu oraz szybkiej filtracji przez złożę piaszkowe o granulacji $0,6\text{--}1,2 \text{ mm}$ i miąższości warstwy piasku wynoszącej 1 m. Po uzdatnieniu woda magazynowana jest w zbiornikach wody czystej, a następnie wprowadzana do sieci wodociągowej Poznania. Przed wprowadzeniem do sieci woda jest jeszcze dezynfekowana chlorem gazowym.

Sieć dystrybucji wody. Łączna długość sieci wodociągowej z przyłączami w Poznaniu wynosi około 2080 km.

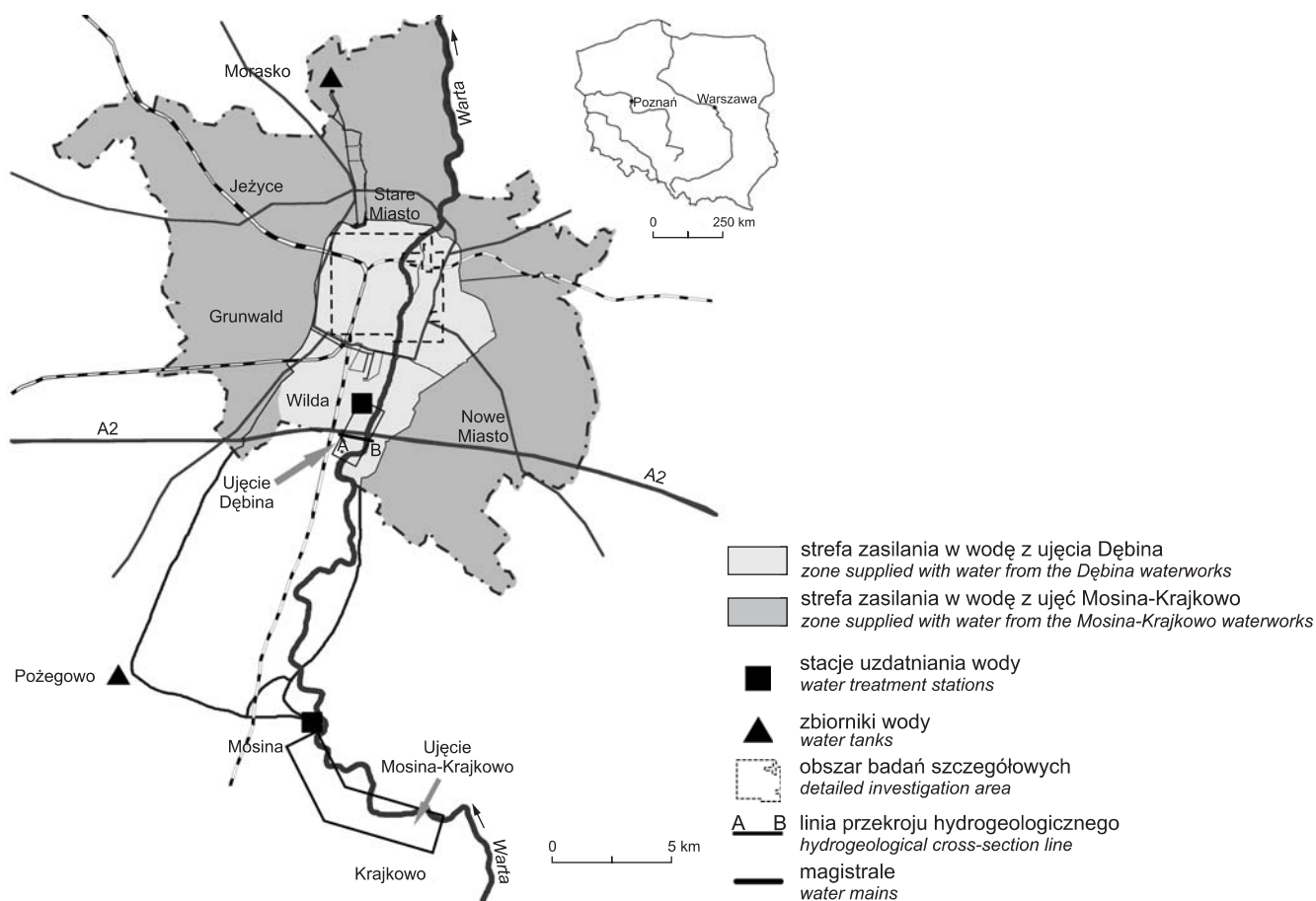


Fig. 1. Teren badań

Study area

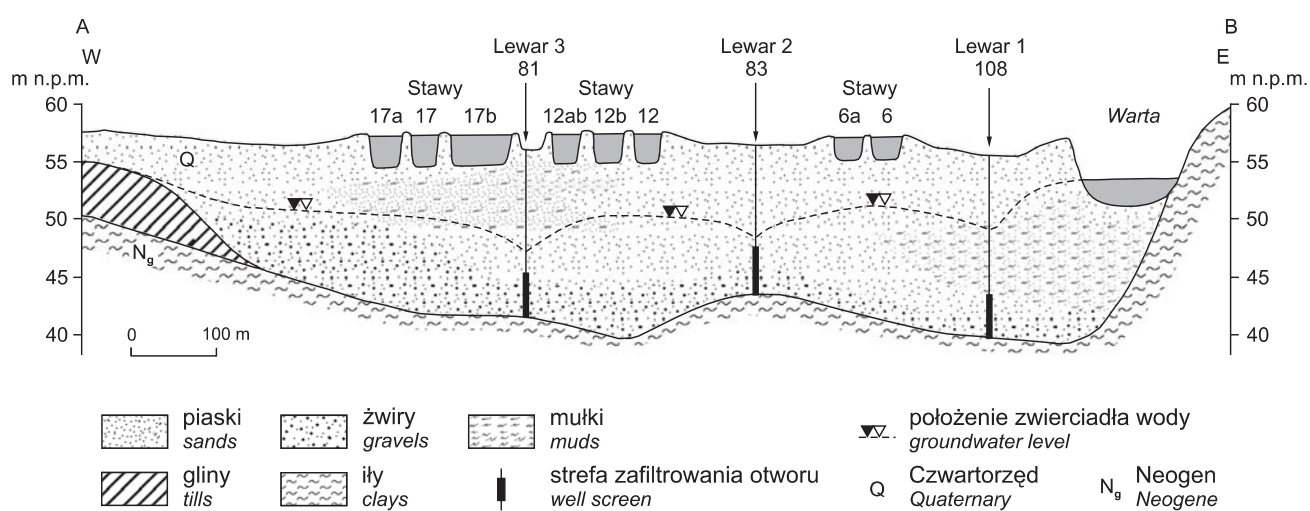


Fig. 2. Przekrój hydrogeologiczny przez dolinę Warty w rejonie ujęcia Dębina w Poznaniu

Hydrogeological cross-section across the Warta River valley in the region of the Dębina waterworks in Poznań



Fig. 3. Materiały stosowane w budowie sieci wodociągowej w Poznaniu (wg Aquanet S.A. w Poznaniu)

Materials used in the construction of water pipe network in Poznań (acc. to Aquanet S.A. in Poznań)

W strukturze wiekowej poznańskiej sieci wodociągowej dominują przewody do 20 lat oraz od 21 do 40 lat, resztę stanowią przewody starsze, niekiedy przekraczające 60 lat. Na figurze 3 przedstawiono udział poszczególnych typów materiału użytego do budowy rur wodociągowych. Nie ma żadnych dokumentów na obecność w sieci wodociągowej lub przy-

łączach rur wykonanych z ołowiu. Jednak niewykluczona jest obecność rur ołowianych w budynkach wybudowanych przed lub zaraz po II wojnie światowej, zlokalizowanych w dzielnicach z najstarszą zabudową, czyli: Stare Miasto, Wilda i Jeżyce (fig. 1). Elementy specjalne, takie jak zawory w systemie dystrybucji wody wykonane są głównie ze stali.

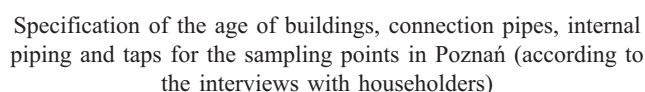
METODYKA BADAŃ

Pobieranie próbek. Badaniami objęto centralny obszar miasta (fig. 1) zaopatrywany w wodę z ujęcia infiltracyjnego Dębina o powierzchni 16 km². Obszar badań podzielono na kwadraty o boku 400×400 m. Do badań typowano punkty opróbowania zlokalizowane w centrum kwadratu. Próbkę wody do analizy fizyczno-chemicznej pobierane były od 6 do 24 maja 2010 r., z wykorzystaniem metody RDT (random daytime sampling). Metoda ta polega na pobieraniu próbki o określonej stałej objętości bezpośrednio po otwarciu kranu w dowolnym czasie w ciągu dnia. Łącznie do analizy pobrano 100 próbek wody oraz dodatkowo do kontroli jakości QA/AC pobrano 10 próbek dublowanych oraz 10 próbek ślepych terenowych. Pobierano 1 litr wody, z czego do analizy chemicznej odlewano po 100 ml próbki do dwóch butelek polietylenowych (HDPE) firmy Nalgene® o pojemności 125 ml. Próbkę do badań metali utrwalano dodając 0,5 ml 60% HNO₃ Ultrapur® (Merck, Darmstadt, Niemcy). Bezpośrednio w terenie dokonano pomiaru pH, przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW₂₅) i temperatury wody. Oznaczeń tych dokonano z wykorzystaniem miernika Multi 350i/SET (WTW, Weilheim, Niemcy) wyposażonego w elektrody pH-Electrode SenTix 41 oraz TetraCon® 325 firmy WTW. W trakcie pobierania próbek wypełniano formularz, w celu gromadzenia informacji o punkcie opróbowania. Probki po pobraniu dostarczano do laboratorium chemicznego w chłodziarce samochodowej w temperaturze 4 ± 2,5°C.

Charakterystyka punktów opróbowania. Obszar badań obejmował dzielnice: Stare Miasto, Wilda i Jeżyce, ze

zwartą zabudową powyżej trzydziestu lat. W przewodzie pobrano próbki wody z mieszkań (50% punktów opróbowania), natomiast w mniejszej liczbie z budynków użyteczności publicznej (32%) oraz domów wolnostojących (18%). Budynki, z których pobrano próbki wody do analizy fizyczno-chemicznej posiadały głównie przyłącza powyżej trzydziestu lat (50% budynków) oraz instalację wewnętrzną rozprzewadzającą wodę w budynkach przeważnie do dziesięciu lat (39%) (fig. 4). Przyłącza wykonane były głównie z żeliwa (29%) oraz stali ocynkowanej (22%), natomiast rury wewnętrzne budynków ze stali ocynkowanej (34%) i miedzi (24%). W budynkach o „wieku” powyżej trzydziestu lat stwierdzono występowanie w przewodzie rur stalowych ocynkowanych (30%) i miedzianych (21%), a w budynkach do dziesięciu lat z rur wykonanych z PCV (6%). Stwierdzono również w obrębie jednego budynku występowanie rur wykonanych z różnych materiałów. Krany dla większości punktów (69%) nie przekraczały dziesięciu lat i wykonane były przeważnie z mosiądzu pokrytego chromem.

Aparatura i odczynniki. Oznaczeń metali dokonano w Narodowym Instytucie Zdrowia Publicznego-Państwowym Zakładzie Higieny w Warszawie z wykorzystaniem spektrometru masowego z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) firmy Thermo Electron Corporation (Anglia) model XSeries II CCT oraz spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej spektrometru (ICP-OES) firmy Thermo Jarrell Ash, USA model IRIS Advantage Duo ER/S. Oznaczeń chlorków, siarczanów



Podczas prac badawczych wykorzystano z odczynników o odpowiedniej czystości analitycznej przeznaczonych do analizy śladowej pierwiastków oraz wodę dejonizowaną oczyszczoną w aparatach firmy Millipore (Francja). Jako certyfikowane materiały odniesienia wykorzystano: CRM TMDA-51.3 (Environment Canada), SRM 1643e (National Institute of Standards & Technology, USA) oraz CRM RAIN-97 (Environment Canada). Próbkę przed analizą anionów sączone przez sączek o średnicy porów 0,45 µm firmy Sartorius AG (Sartorius AG, Niemcy).

Ocena agresywności wody na podstawie indeksu Larsona (Nawrocki, red., 2010), w postaci:

The chart displays the concentration of various ions and the electrolytic conductivity of water samples. The left y-axis represents concentration in mg/dm^3 (logarithmic scale, 1 to 10,000). The right y-axis represents electrolytic conductivity in $\mu\text{S/cm}$ (logarithmic scale, 1 to 10,000). The x-axis lists the ions and conductivity. For each ion, three bars are shown: raw water (white), treated water (gray), and drinking water (black). A dashed line indicates the permissible limit for each ion.

Parameter	Raw Water (mg/dm^3)	Treated Water (mg/dm^3)	Drinking Water (mg/dm^3)	Permissible Limit (mg/dm^3)
HCO_3^-	~250	~250	~350	~350
Ca^{2+}	~100	~100	~100	~100
Mg^{2+}	~12	~10	~12	~12
Na^{2+}	~30	~25	~25	~25
Cl^-	~55	~55	~60	~60
SO_4^{2-}	~100	~90	~100	~100
NO_3^-	~8	~10	~12	~12
Electrolytic Conductivity	~700	~700	~700	~1000

Legend:

- White bar: woda surowa (raw water)
- Gray bar: woda uzdatniona (treated water)
- Black bar: woda do picia (drinking water)
- Dashed line: wartość dopuszczalna (limit value)

Comparison of mean values of physico-chemical parameters of raw water, treated water and in drinking water at consumers

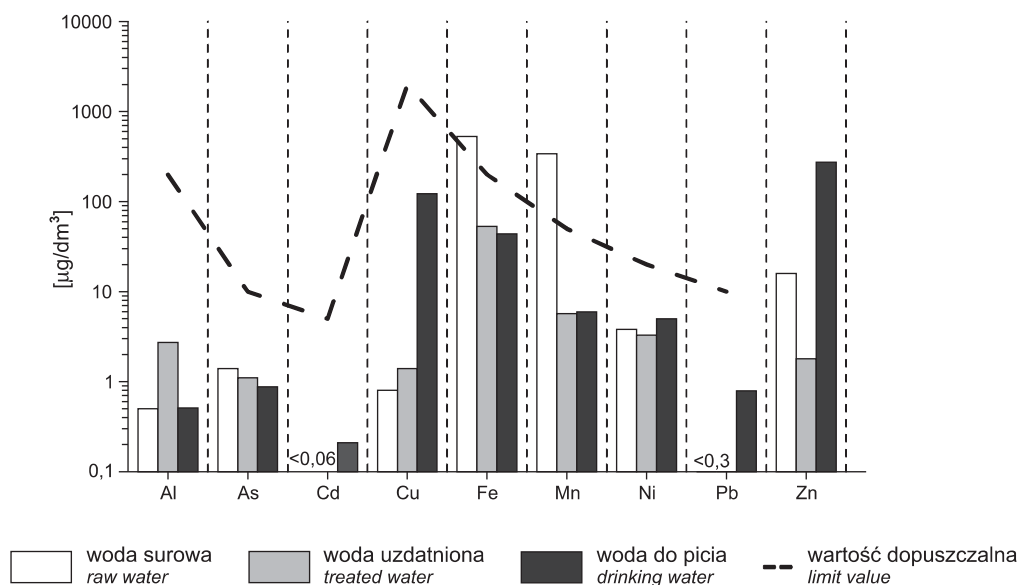


Fig. 6. Porównanie średnich wartości oznaczeń metali w wodzie surowej, uzdatnionej oraz w wodzie do picia u konsumentów

Comparison of mean values of metals in raw water, treated water and in drinking water at consumers

wykazała, że dla wody uzdatnionej wprowadzanej do sieci wodociągowej miasta Poznania z ujęcia Dębina IL wynosi około 1,4, a dla wody pobranej u konsumentów 1,3. Wskazuje to na wyraźne właściwości korozyjne wody wodociągowej, przekazywanej do sieci z ujęcia Dębina.

Stężenia metali i metaloidów w wodzie surowej z ujęcia Dębina były niskie i nie przekraczały wartości dopuszczalnych w odniesieniu do Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (2007, 2010), poza Fe i Mn (fig. 6). Natomiast w wodzie

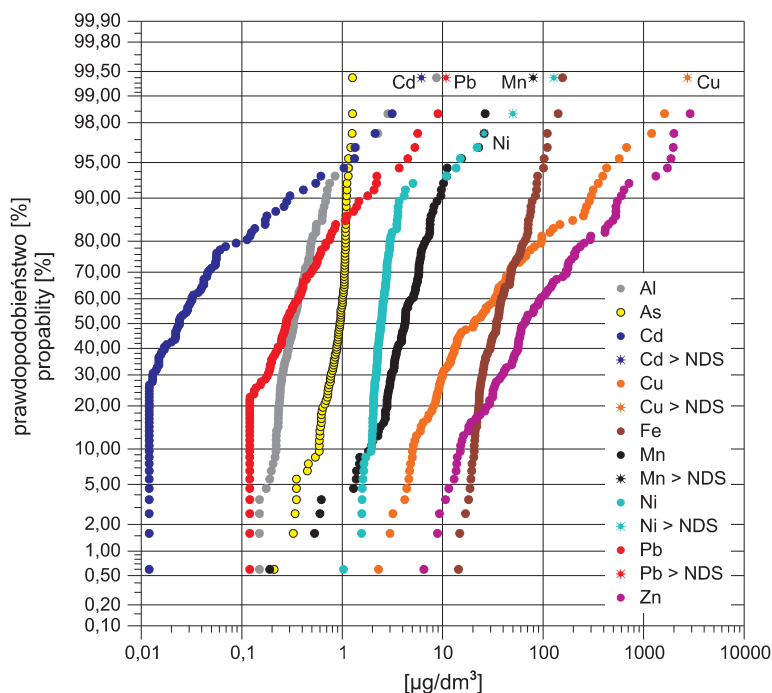


Fig. 7. Stężenia metali w wodzie do picia u konsumentów, uzyskane przy opróbowaniu metodą RDT

Metal concentrations in drinking water at consumers using the RDT sampling method

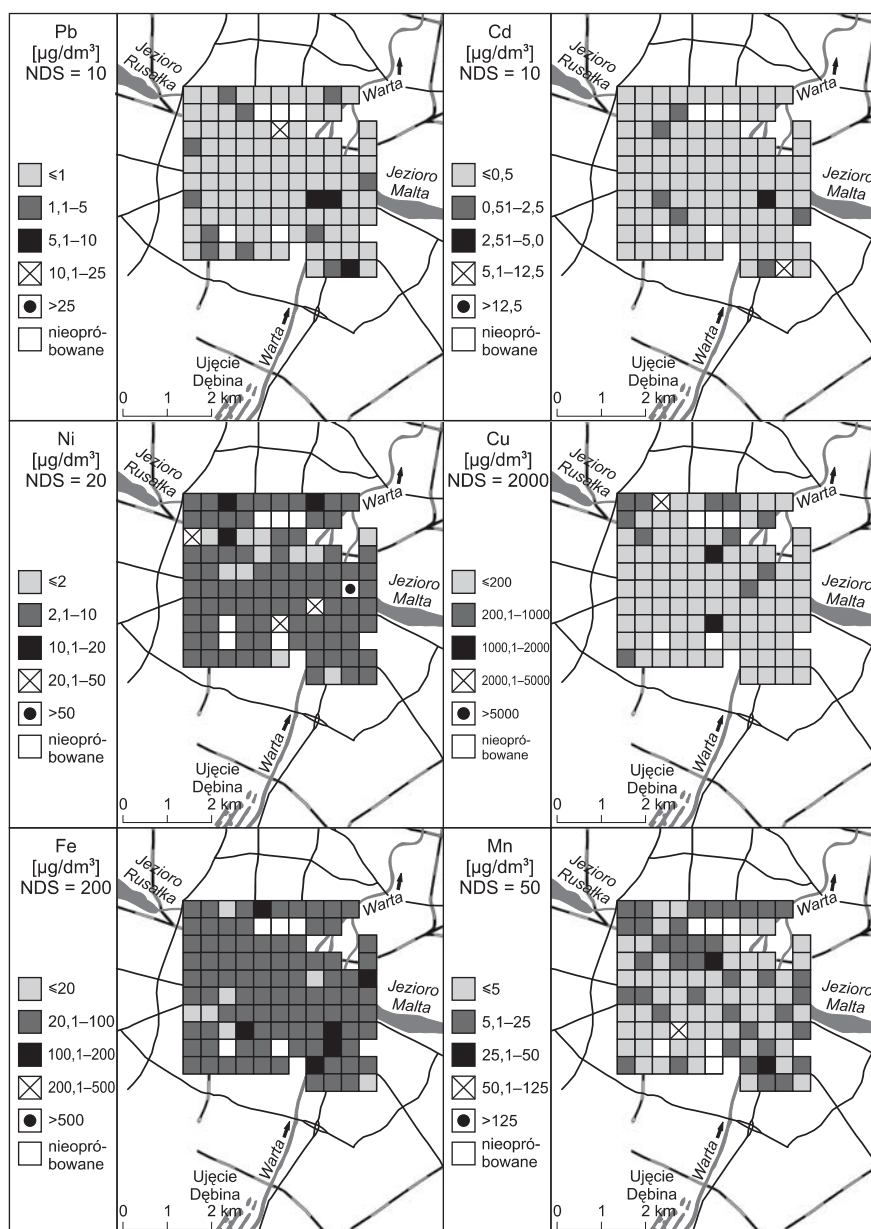


Fig. 8. Rozkład stężeń Pb, Cd, Ni, Cu, Fe i Mn w wodzie do picia u konsumentów

Distribution of Pb, Cd, Ni, Cu, Fe and Mn concentrations in drinking water at consumers

u konsumentów stwierdzono wyraźny wzrost stężeń większości metali w stosunku do ich zawartości w wodzie uzdatnionej (fig. 6). Dotyczy to przede wszystkim Cu i Zn oraz w mniejszym stopniu Pb, Ni i Cd. Nie stwierdzono natomiast istotnych zmian w zakresie stężeń Al i As. W przypadku Mn i Fe zaznaczył się natomiast wyraźnie tylko wzrost stężeń maksymalnych. W efekcie w wodzie u konsumentów pojawiły się stężenia przekraczające wartości dopuszczalne w zakresie Ni (4% analiz), Pb (1%), Cd (1%), Mn (1%) i Cu (1%). Nie stwierdzono natomiast przekroczeń wartości dopuszczalnych dla Al, As i Fe (fig. 7, tab. 1).

Analiza krzywych prawdopodobieństwa wskazuje, że największy zakres zmienności stężeń odzwierciedlający zmien-

ność warunków ługowania metali z instalacji wodociągowej zaznaczył się dla Cu i Zn, a następnie dla Cd, Pb, Mn i Ni (fig. 7). Najmniejszy zakres zmienności stężeń stwierdzono dla Al i As, co wskazuje, że pierwiastki te nie były ługowane z instalacji wodociągowej, a ich poziom stężeń u konsumentów kształtował się na zbliżonym poziomie, jak w wodzie surowej z ujęcia (fig. 7). Należy podkreślić, że stężenie As uległo obniżeniu na etapie uzdatniania, w wyniku jego współwytrącania i adsorpcji na powstających podczas procesu napowietrzania nierozpuszczalnych w wodzie wodorotlenkach Fe(III) i Mn(IV).

Maksymalne stężenie ołowiu w wysokości $10,8 \mu\text{g/dm}^3$ stwierdzono w nowym budynku (wiek budynku <5 lat)

Tabela 1**Stężenia metali w wodzie uzdatnionej przekazywanej do sieci z ujęcia Dębina oraz w wodzie do picia u konsumentów**

Metal concentrations in treated water transferred to the water pipe network from the Dębina waterworks and in drinking water at consumers

Wskaźnik	Parametr statystyczny	Woda uzdatniona	Woda do picia u konsumentów	Wartość dopuszczalna (Rozp. 2007, 2010)
$\mu\text{g}/\text{dm}^3$				
Al	średnia	2,73	0,51	200
	min	0,80	0,15	
	max	6,50	8,68	
As	średnia	1,1	0,88	10
	min	1,0	0,21	
	max	1,2	1,27	
Cd	średnia	<0,06	0,21	5
	min	<0,06	0,01	
	max	<0,06	6,15	
Cu	średnia	1,4	122	2000
	min	0,9	2,3	
	max	1,8	2730	
Fe	średnia	53	43,7	2000
	min	39	14,4	
	max	65	156	
Mn	średnia	5,7	5,95	50
	min	5,0	0,19	
	max	6,0	79,4	
Ni	średnia	3,3	4,97	20
	min	1,7	1,03	
	max	4,4	128	
Pb	średnia	0,1	0,79	25 (10 od 2013)
	min	0,1	0,12	
	max	0,1	10,8	
Zn	średnia	1,8	274,2	–
	min	1,1	6,5	
	max	2,8	3420	

użyteczności publicznej (biuro) o niskim zużyciu wody w ciągu dnia z instalacją wewnętrzną wykonaną z PCV. Pochodzenie Pb można najprawdopodobniej wiązać z jego ługowaniem z kranów oraz nie można wykluczać jego ługowania z rur wykonanych z PCV, co stwierdził między innymi Al-Malak (2001). Zdecydowana większość próbek (85%) wykazała stężenia Pb <1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a tylko 4 próbki >5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

(fig. 8). Maksymalne stężenia Cd stwierdzono w próbce pobranej również w budynku użyteczności publicznej (sklep) o niskim zużyciu wody (około 2 dm^3 dziennie). Źródłem Cd w próbce jest najprawdopodobniej jego ługowanie z kranu, a być może również z instalacji wewnętrznej. W zdecydowanej większości próbek (92%) stężenia Cd były bardzo niskie (<0,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) – fig. 7 i 8. Należy podkreślić, że nieco wyższe stężenie Cd (mediana) zaznaczają się w budynkach z instalacją z rur ocynkowanych (fig. 9). Przekroczenia wartości dopuszczalnych w zakresie Pb i Cd dotyczą pojedynczych próbek (fig. 8).

Najwięcej przekroczeń wartości dopuszczalnej dotyczy Ni (4%) – fig. 8. Przekroczenia w trzech przypadkach stwierdzono w budynkach użyteczności publicznej o niskim zużyciu wody. Maksymalne stężenie wynosiło 128 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Źródłem niklu jest najprawdopodobniej jego ługowanie z kranów. Należy podkreślić, że w wodzie uzdatnionej średnie stężenie Ni wynosiło 3,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, tak że w większości próbek (79%) stężenia kształtowały się w zakresie 2,1–10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (fig. 7).

Przekroczenie wartości dopuszczalnej w zakresie Cu stwierdzono w jednej próbce w budynku z instalacją zbudowaną z miedzi. Z danych przedstawionych na fig. 9 wynika, że Cu jest intensywnie ługowana, szczególnie w przypadku instalacji wykonanych z miedzi, co potwierdzają wyniki przedstawione w pracy Górski i inni (w druku). W większości próbek (86%) stężenia nie przekraczały jednak 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (fig. 7 i 8).

W zakresie stężeń metali w wodzie u konsumentów, które najczęściej występują w stężeniach przekraczających wartości dopuszczalne wg rozporządzenia ministra zdrowia (2007, 2010) tj. Fe i Mn, stwierdzono w Poznaniu korzystną sytuację. Przekroczenie dotyczyło bowiem tylko jednej próbki w zakresie Mn (fig. 7 i 8) i stwierdzono je w budynku użyteczności publicznej z instalacją wewnętrzną zbudowaną z rur ocynkowanych.

Mangan był jednak generalnie słabo ługowany, głównie z instalacji wykonanych z rur ocynkowanych (fig. 9) i w większości próbek (59%) kształtował się poniżej 5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (fig. 7). Stężenia Fe natomiast nie przekraczały wartości dopuszczalnej i w 96% próbek były poniżej 100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Niskie stężenia Fe mogą być związane z tym, że ujęcie Dębina położone jest bardzo blisko obszaru objętego badaniami, a ponadto badania prowadzone były w okresie intensywnego poboru wody z ujęcia (maj 2010 r.). Pozostałe metale i metaloidy nie przekraczały wartości dopuszczalnych wg rozporządzenia ministra zdrowia (Rozporządzenie, 2007, 2010). Należy jednak podkreślić intensywne ługowanie Zn, którego maksymalne stężenie wynosiło 3420 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (tab. 1) i przekroczyło wartość dopuszczalną zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, 2004). Figura 9 wskazuje, że Zn ługowany jest w szczególności z instalacji wewnętrznych zbudowanych z rur stalowych ocynkowanych. Jego źródłem mogą być również zewnętrzne instalacje i armatura wodociągowa.

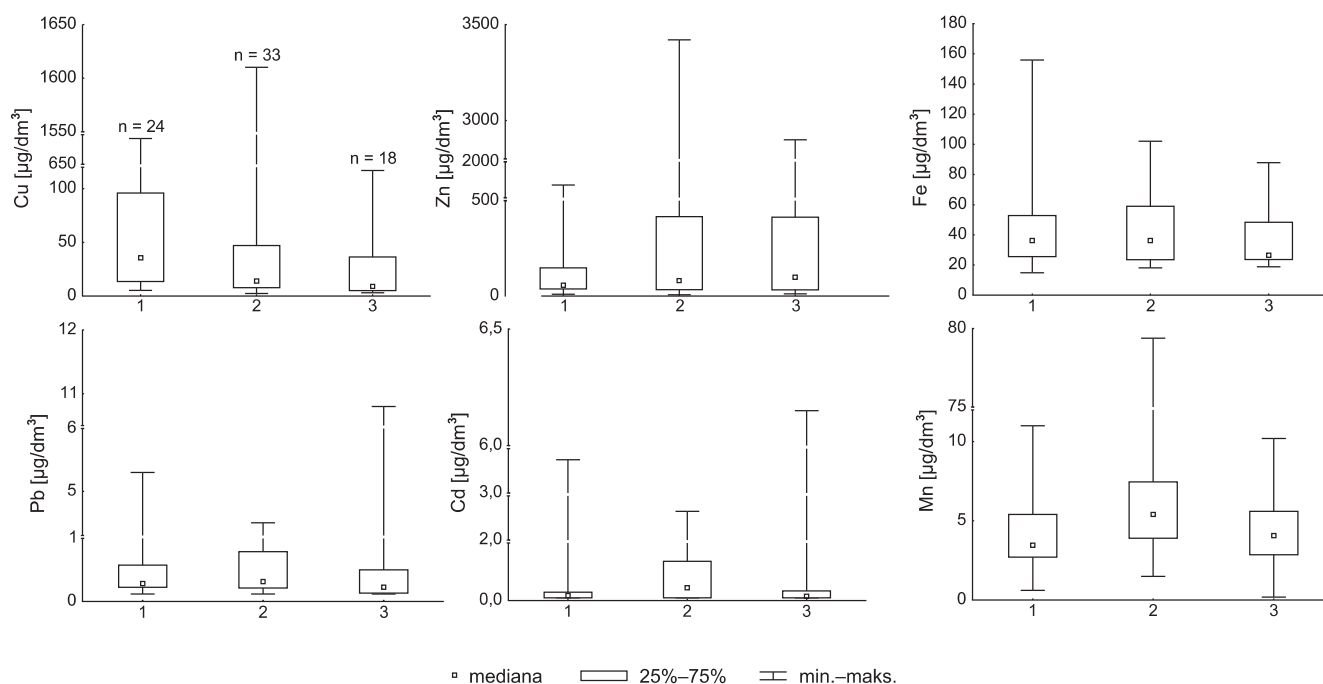


Fig. 9. Stężenia metali w wodzie do picia u konsumentów w zależności od rodzaju materiału stosowanego w domowej instalacji (1 – rury miedziane, 2 – rury ocynkowane, 3 – rury z PCV)

Metal concentrations in drinking water at consumers depending on the type of material used in water distribution systems inside apartments (1 – copper pipes, 2 – galvanized pipes, 3 – PVC pipes)

WNIOSKI

1. Badania wykazały, że woda uzdatniona przekazywana do sieci wodociągowej z ujęcia Dębina charakteryzuje się stosunkowo korzystną jakością, a stężenia metali i metaloidów (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) są znacznie niższe od dopuszczalnych w wodzie do zaopatrzenia ludności. Zaznacza się jednak korozyjność wody w stosunku do metali, wynikająca głównie z podwyższonych stężeń siarczanów i w mniejszym stopniu chlorków oraz stosunkowo niskiej zasadowości.

2. Badania wody z kranu u konsumentów wykazały wzrost stężeń większości metali w wyniku ich ługowania z sieci wodociągowej i armatury. Stwierdzono w szczególności duży wzrost stężeń Cu i Zn, a w mniejszym stopniu Pb, Cd i Ni. Nie stwierdzono natomiast istotnych zmian w zakresie Al i As. Wzrost stężeń Fe i Mn zaznaczył się tylko w zakresie stężeń maksymalnych. W efekcie powyższego zjawiska pojawiły się w wodzie do picia u konsumentów stężenia metali przekraczające wartości dopuszczalne – Ni (4% próbek), Cd (1%), Cu (1%), Mn (1%) i Pb (1%). W przypadku Pb dotyczy to wartości dopuszczalnej ($10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), która będzie obowiązywać od 2013 roku.

3. Wyniki badań wskazują, że znaczny wpływ na poziom stężeń metali u konsumentów ma proces ługowania z wewnętrznych instalacji wodociagowych w budynkach i z armatury. Stwierdzono w szczególności wyższe stężenia Cu w przypadku instalacji zbudowanych z miedzi oraz nieco wyższe stężenia Cd, Mn, Fe i Pb w budynkach z instalacjami z rur ocynkowanych. Podwyższone stężenia Ni nale-

ży natomiast wiązać głównie z ługowaniem tego metalu z kranów.

4. Podwyższone stężenia metali, w tym Ni, stwierdzono w szczególności w budynkach użyteczności publicznej (biura) o niskim zużyciu wody. Wskazuje to, że podwyższone stężenia metali mogą występować głównie po dłuższej, np. nocnej stagnacji wody w instalacji. Wniosek ten potwierdzają dane literaturowe (Siepak, Górski, 2009). W związku z tym woda bezpośrednio po stagnacji nocnej nie powinna być używana do picia i przygotowywania potraw.

5. Badania wykazały, że stopień narażenia konsumentów na oddziaływanie podwyższonych stężeń metali w Poznaniu jest bardzo niski w odniesieniu do Cd, Cu, Mn i Pb i nie wymaga podejmowania natychmiastowych działań zaradczych. Jedynie w przypadku Ni istnieje potrzeba dokładniejszego rozpoznania stref potencjalnego narażenia. Rozwiązanie tego problemu leży jednak po stronie właścicieli budynków i powinno polegać głównie na zainstalowaniu atestowanych kranów i armatury wodociągowej.

Podziękowania. Autorzy dziękują dr. S. Garbosiowi oraz mgr inż. D. Świącieckiej pracownikom Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego-Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie za wykonanie oznaczeń metali w próbkach wód pobranych u konsumentów w Poznaniu. Prace badawcze finansowane były z projektu nr 398/N COST/2009/0 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

- AL-MALACK M.H., 2001 — Migration of lead from unplasticized polyvinyl chloride pipes. *J. Hazard Mater.*, B82, 263–274.
- DWD, 1998 — Council directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Official Journal L 330, 05/12/1998 p. 0032–0054.
- EMDE K.M.E., MITH D.W., FACEY R.M., 1994 — Preliminary assessment of microorganisms in covered water reservoirs. *In: Municipal and rural water supply and water quality* (red. M.M. Sozański): 17–26.
- GÓRSKI J., SIEPAK M., GARBOŚ S., ŚWIECICKA D., w druku — Preliminary assessment of metal concentrations in drinking water in the city of Szczecin (Poland): Human health aspects. *In: Metals and related substances in drinking water. 4rd Conf., Kristianstad, Sweden.*
- KARAVOLTSOS S., SAKELLARI A., MIHOPOULOS N., DASSENAKIS M., SCOULLOSET M.J., 2008 — Evaluation of the quality of drinking water in regions of Greece. *Desalination*, 224, 317–329.
- LEHTOLAA M.J., NISSINEN T.K., MIETTINEN I.T., MARTIKAINEN P.J., VARTIAINEN T., 2004 — Removal of soft deposits from the distribution system improves the drinking water quality. *Water Res.*, 601–610.
- MACIOSZCZYK A., 1987 — Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa.
- NAWROCKI J., red., 2010 — Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- POSTAWA A., SEKULA-SKOTNICKA E., WITCZAK S., 2008 — Selected methodological problems in tap survey in Krakow water supply area. *In: Metals and related substances in drinking water. 2rd Conf., 50–60, Lisbon, Portugal.*
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. Nr 61, poz. 417, 2007.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. Nr 72 poz. 466, 2010.
- SCHOCK M.R., 1990 — Internal corrosion and deposition control. *In: Water quality and treatment, 4th edition* (red. F.W. Pontius): 997–1111. McGraw-Hill Inc. New York, USA.
- SIEPAK M., GÓRSKI J., 2009 — Metals in piped water in the city of Poznań (Poland), based on the study at consumers. *In: Metals and related substances in drinking water. 3rd Conf., 137–154, Ioannina, Greece.*
- SMITH D.W., 1994 — Water quality in distribution systems: challenges and solutions. *In: Municipal and rural water supply and water quality* (red. M.M. Sozański): 3–16.
- SOBESTO J., 1994 — Wpływ wybranych parametrów fizykochemicznych wody na powstawanie osadów i korozyjności rurociągów. *In: Municipal and rural water supply and water quality* (red. M.M. Sozański): 997–1002.
- ŚWIĄTCZAK J., SKOTAK K., BRATKOWSKI J., WITCZAK S., POSTAWA A., 2008 — Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce. *W: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód* (red. M.M. Sozański i in.), 1: 289–301.
- TAMASI G., CINI R., 2004 — Heavy metals in drinking waters from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the Province of Siena. *Sci. Total Environ.*, 327, 41–51.
- World Health Organization WHO, 2004 — Guidelines for drinking water quality, 3rd edition, Geneva.

SUMMARY

The study deals with nine metals and metalloids (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) and macrocomponents in drinking water samples collected at consumers in Poznań. It was carried out within the frame of the international research program COST Action 637. The study area included part of the city (the area of 16 km²) inhabited by about 100 thousand inhabitants supplied by the Dębina waterworks (artificial recharge plant). A hundred water samples were collected at consumers in randomly selected buildings and apartments using the RDT (random daytime sampling) method. The 1-litre samples were collected from taps, without pre-rinsing the pipes, at different times during the day. The study revealed the increase in metal concentrations in comparison with the metal content in treated water supplied to the network, resulting from the processes of leaching metals from water pipe networks and taps.

An especially high increase in the concentrations was found for Cu and Zn, and, to a lesser extent, for Pb, Cd, Ni, Mn

and Fe. The leaching of Al and As was not observed. As a result, the concentrations which exceeded the allowable level for drinking water according to the Directive No. 72 (466) of 2010 issued by the Minister of Health were observed for Ni (4% samples), Cd (1%), Cu (1%), Pb (1%), Mn (1%). The study revealed that the type of internal piping in buildings significantly affects the process of leaching. Especially high Cu concentrations were found in the buildings with the piping made of copper. Slightly increased Cd, Mn, Fe and Pb concentrations were measured in the buildings with galvanized steel pipes. The Ni concentrations did not show any relation to the type of piping and it should be assumed that the increased concentrations of this metal were associated with its leaching from taps. Increased concentrations of metals were found in the public buildings where water consumption was very low. This indicates that increased metal concentrations may occur after longer night stagnation of water in the pipes, which has also been confirmed by literature data.