



ZNACZENIE

METOD ZNORMALIZOWANYCH

W BADANIACH WÓD I ŚCIEKÓW

Prof. Rajmund Michalski
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN

Rozwój cywilizacyjny i technologiczny napędza konsumpcyjny tryb życia, a to ma negatywny wpływ na stan nadmiernie eksploatowanego środowiska.

Liczba i ilość antropogenicznych substancji obecnych w środowisku stale się zmienia. Wiele wytwarzanych przez ludzi substancji trafia do powietrza, gleb oraz wód i ścieków, w ten sposób stanowiąc bezpośrednie zagrożenie dla organizmów żywych.

Istnieją wytyczne w zakresie dopuszczalnych wartości różnych substancji w wodach i ściekach, w tym zalecenia międzynarodowych organizacji takich jak: Światowa Organizacja Zdrowia (WHO), Unia Europejska (EU), Północnoamerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA), jak i rozporządzenia krajowe. Jakość wód w Polsce podlega monitorowaniu, a upoważnione do tego laboratoria wykonują codziennie tysiące analiz fizyko-chemicznych i mikrobiologicznych. Z punktu widzenia zdrowia konsumentów (woda do spożycia), jak i jakości środowiska (ścieki) te kosztowne działania zasługują na pewną refleksję. Z jednej strony taki monitoring jest konieczny, aby zapewnić nam bezpieczeństwo, ale z drugiej strony (co oczywiste) zakres prowadzonych analiz nie uwzględnia wszystkich znanych i niebezpiecznych substancji chemicznych. Wynika to nie z braku możliwości analitycznych, lecz z ich ilości, ponieważ według bazy Chemical Abstract Service jest ich już ponad 100 000 000 (www.cas.org).

Parametry mikrobiologiczne

Rodzaj i liczba normowanych wskaźników w wodach i ściekach zmienia się w miarę pozyskiwania danych rozszerzających lub weryfikujących wiedzę o ich wpływie na ludzi i środowisko. Pamiętać należy, że wartości dopuszczalne oznaczają pewien przedział dopuszczalnego ryzyka dla zdrowia ludzi, w szczególności w odniesieniu do substancji niebezpiecznych. W takich przypadkach nie można wyznaczyć wartości całkowicie bezpiecznych, lecz tylko takie wartości, przy których ryzyko zachorowań będzie zminimalizowane. W wielu krajach istnieje zazwyczaj jedna wartość dopuszczalnego stężenia danej substancji w wodach i ściekach, chociaż w niektórych podawane są wartości, takie jak: zalecane (ang. *Recommended*), pożądane (ang. *Required*), maksymalne stężenie substancji zanieczyszczającej (ang. *Maximum Contaminant Level (MCL)*), docelowe stężenie substancji zanieczyszczającej (ang. *Maximum Contaminant Level Goal (MCLG)*), zalecane stężenie (ang. *Guide Level, (GL)*) lub maksymalne dopuszczalne stężenie (ang. *Maximum Admissible Concentration (MAC)*) [1, 2].

Podstawowe znaczenie dla bezpieczeństwa wody mają parametry mikrobiologiczne, ponieważ to przede wszystkim one mogą wpływać negatywnie na zdrowie oraz wywoływać różne choroby. Stanowią one swoisty wskaźnik zanieczyszczenia mikrobiologicznego wody, a ich obecność w wodzie wiąże się z koniecznością podjęcia natychmiastowych działań naprawczych.



foto. © Nonnet / Adobe Stock

Zdecydowana większość problemów zdrowotnych związanych z wodą wynika z zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Z kolei ryzyko zdrowotne związane z przekroczeniem parametrów chemicznych wynika przede wszystkim z możliwości wywoływania szkodliwych skutków dla zdrowia w wyniku długotrwałego narażenia. Przekroczenie parametrów wskaźnikowych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi może świadczyć m.in. o wtórnym zanieczyszczeniu wody, o niewłaściwie przeprowadzonych procesach uzdatniania lub o zanieczyszczeniach instalacji wodnej.

Jakość wody

Pomimo ogromnych środków finansowych i technicznych podejmowanych przez ustawodawców i producentów wody w trosce o zdrowie i satysfakcję konsumentów, ci ostatni nie zawsze są zadowoleni z jakości spożywanej wody, a w mediach toczą się mniej lub bardziej merytoryczne dyskusje na temat jej bezpieczeństwa. Niewątpliwie temat ten jest aktualny i ważny, ponieważ po pierwsze chodzi o nasze zdrowie, a po drugie chcemy wiedzieć, za co płacimy. We wrześniu 2018 roku Główny Inspektorat Sanitarny opublikował kompendium wiedzy na temat wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, w którym kompleksowo opisano

zagadnienia związane z jej bezpieczeństwem [3]. Znaczenie bezpieczeństwa zdrowotnego wody jest na tyle ważne, że zagadnienie to zostało uregulowane w krajach Unii Europejskiej przez wydanie odpowiednich dyrektyw [4-6]. O tym jaka jest skala problemu w Polsce, świadczyć może to, że na terenie naszego kraju znajduje się około 8 700 zakładów produkujących wodę, z czego ponad 90% stanowią małe wodociągi produkujące do 1000 m³ wody na dobę [7].

Jakość wyników uzyskiwanych w laboratoriach zajmujących się analizami wód i ścieków ma ogromne znaczenie, ponieważ od nich mogą zależeć np. decyzje o zamknięciu ujęcia wody, nałożenia kary czy zmiany stosowanych technologii. Dlatego rzetelność laboratoriów jest kluczowa w tym procesie, a drogą do tego jest m.in. akredytacja [8] i normalizacja, bez której trudno wyobrazić sobie współczesny świat [9].

Normalizacja

Zasadnicze cele, którym podporządkowane są działania normalizacyjne, to bezpieczeństwo i zdrowie. Ogromną rolę w tym zakresie odgrywa Polski Komitet Normalizacyjny, który organizuje

działalność normalizacyjną, w tym m.in. na wniosek zainteresowanych przeprowadza odpłatnie procedurę zmierzającą do uzgodnienia i zatwierdzenia Polskiej Normy lub Polskiego Dokumentu Normalizacyjnego, na podstawie dostarczonego przez zamawiającego gotowego projektu. Co ważne każda osoba prawna, osoba fizyczna prowadząca działalność gospodarczą lub jednostka organizacyjna nieposiadająca osobowości prawnej może zgłosić propozycję opracowania Polskiej Normy lub zmiany do niej [11].

Metody kontroli jakości wód i ścieków

Otrzymywanie miarodajnych wyników analitycznych jest możliwe przy zastosowaniu określonych procedur postępowania w laboratorium (np. akredytacja) oraz stosowania miarodajnych (np. znormalizowanych) metod pomiarowych. Mimo że samo stosowanie norm nie jest obligatoryjne, ewentualne zagrożenia i konsekwencje wynikające z ich nieprzestrzegania mogą być znamienne [12, 13]. Polskie Normy są powszechnie stosowane w laboratoriach kontrolno-pomiarowych, jak również naukowo-badawczych prowadzących usługi analityczne. Wiele z tych jednostek w trakcie ubiegania się o akredytację w zakresie określonych oznaczeń, zgodnie z normą PN-EN ISO 17025 [14], przygotowuje metodyki własne na podstawie Polskich Norm. Metodyki stosowane do rutynowych analiz wód i ścieków muszą charakteryzować się odpowiednią precyzją, dokładnością, wartościami granic wykrywalności i oznaczalności oraz powtarzalnością i odtwarzalnością. W wyniku wieloletnich doświadczeń mogą stać się metodykami referencyjnymi [15].

Rozwój metod pomiarowych zmierza w kierunku ich coraz większej automatyzacji, upraszczania obsługi, miniaturyzacji stosowanych przyrządów pomiarowych oraz sterowania przyrządami za pomocą wbudowanych mikroprocesorów. Związane jest to przede wszystkim z coraz większą liczbą wykonywanych analiz oraz ich zakresem jakościowym. Coraz więcej laboratoriów, i to nie tylko wykonujących rutynowe analizy wód i ścieków, posiada lub ubiega się o akredytację swoich badań [16]. W takich laboratoriach zazwyczaj stosuje się normy krajowe lub międzynarodowe i metodyki na ich podstawie, a także metodyki własne. Do 1993 r. w rutynowej kontroli jakości wody w Polsce obowiązywało stosowanie metod analitycznych opisanych w Polskich Normach. Wprowadzona ustawą o normalizacji z 1993 roku zmiana organizacji Polskiego

Komitetu Normalizacyjnego oraz procedur opracowywania i ustanawiania Polskich Norm znalazła wyraz w powołaniu czterech normalizacyjnych komisji problemowych (obecnie Komitetów Technicznych) zajmujących się tematyką badania wód i ścieków. Są to: KT 119 ds. Jakości Wody – Problemy Podstawowe; KT 120 ds. Jakości Wody – Badania Mikrobiologiczne i Biologiczne; KT 121 ds. Jakości Wody – Badania Chemiczne – Substancje Nieorganiczne oraz KT 122 ds. Jakości Wody – Badania Chemiczne – Substancje Organiczne.

Zakres tematyczny prac realizowanych przez KT 119 obejmuje terminologię stosowaną w ocenie jakości wód, problematykę pobierania próbek, precyzję i dokładność metod analiz, metody badania opadów atmosferycznych oraz metody oznaczania ogólnych wskaźników jakości wody (m.in. normy serii PN-ISO 5667 i PN-EN 25667). KT 121 zajmuje się przede wszystkim metodami oznaczania substancji nieorganicznych w środowisku wodnym, w wodzie (wodzie do spożycia, wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej i wodzie deszczowej) oraz ściekach przemysłowych i komunalnych, jak i w osadach (w tym w osadach ściekowych). Metody badawcze opracowane przez KT 122 są podstawą badań dotyczących oznaczania zawartości substancji nieorganicznych w ściekach, w osadach ściekowych i wodzie, wykonywanych przez laboratoria Wojewódzkich Stacji Sanitarno-Epidemiologicznych, Wojewódzkich Inspektoratów Ochrony Środowiska i laboratoria przyzakładowe lub prywatne.

W krajach będących członkami Unii Europejskiej problem wyboru metod analiz wody w dyrektywie UE rozwiązano na dwa sposoby. W zakresie oznaczania parametrów fizyczno-chemicznych wybór metod pozostawiono wykonawcom analiz, a istniejące Normy Międzynarodowe i Europejskie traktuje się jako wzorce,

którym można nadać status dokumentów obowiązujących w danym kraju. W przypadku badań mikrobiologicznych zalecono stosowanie procedur opisanych w odpowiednich Normach Międzynarodowych ISO lub w Normach Europejskich EN. W Polsce w rozporządzeniu dotyczącym wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi [17] wartości parametrów mających wpływ na zdrowie konsumentów można podzielić na:

- parametry mikrobiologiczne (podane w części A załącznika 1);
- parametry chemiczne (podane w części B załącznika 1);
- parametry wskaźnikowe (podane w części C załącznika 1);
- dodatkowe wymagania chemiczne (określone w części D załącznika 1);
- substancje promieniotwórcze (określone w części A i części B załącznika 4).

W minionych latach ukazało się w Polsce wiele rozporządzeń w sprawie jakości wód oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód, a także substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Odniesienia do metodyk referencyjnych pojawiły się w kilku z nich. W Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia określono częstotliwość pobierania próbek wody, metodyki referencyjne analiz i sposób oceny, czy wody odpowiadają wymaganym warunkom. Dopuszcza się stosowanie metodyk analitycznych innych niż metodyki referencyjne określone w załączniku nr 3 do rozporządzenia, pod warunkiem, że uzyskane zostaną dokładniejsze wyniki analizy.

Kolejne rozporządzenia, w których jest mowa o stosowaniu metodyk referencyjnych to Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (ze zmianami z dnia 21 listopada 2013 r.) oraz Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego. Jako metody referencyjne poleca się przede wszystkim metody instrumentalne, a w kilku przypadkach metody manualne. Do oznaczania związków organicznych przeznaczone są metody chromato-

graficzne (chromatografia gazowa i cieczowa), a analizy nieorganicznych anionów i kationów to domena chromatografii jonowej [18, 19]. W przypadku oznaczania metali i metaloidów dominują spektrometria UV/Vis, atomowa spektrometria absorpcyjna (ASA), spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) oraz spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-AES) lub sporadycznie metody: polarograficzne, potencjometryczne, miareczkowe, grawimetryczne czy spektrometrii w podczerwieni oraz metody przepływowe (CFA i FIA), fotokolorymetria (spektrometria absorpcyjna cząsteczkowa) oraz tzw. metody specyficzne.

Podsumowanie

Analizy wód i ścieków należą do najczęściej rutynowo prowadzonych badań w laboratoriach kontrolno-pomiarowych. Od ich jakości mogą zależeć istotne decyzje środowiskowe, technologiczne czy zdrowotne. W związku z powyższym niezwykle ważne jest uzyskiwanie miarodajnych, powtarzalnych wyników we wszystkich laboratoriach wykonujących takie badania. Służą temu metody referencyjne, które są oparte na sprawdzonych, precyzyjnych, dokładnych, czułych, selektywnych i powtarzalnych procedurach gwarantujących odpowiednią jakość wyników. Od ponad 20 lat mam przyjemność brać udział w pracach dwóch Komitetów Technicznych PKN, tj. KT 280 ds. Jakości Powietrza oraz KT 121 ds. Jakości Wody – Badania chemiczne – Substancje nieorganiczne, któremu od dwóch kadencji mam zaszczyt przewodniczyć. W tym czasie wiele się zmieniło. W latach 90. ubiegłego wieku spotkania członków KT odbywały się 2-3 razy w roku w siedzibie PKN w Warszawie. Nasza praca w dużym stopniu polegała na tłumaczeniu norm (najczęściej z języka angielskiego na polski). Normy te były zdecydowanie krótsze niż obecnie. Aktualnie nasza działalność odbywa się praktycznie wyłącznie drogą korespondencyjną (elektroniczną).

Czy warto się w taką działalność angażować? Zdecydowanie tak, ponieważ tylko w ten sposób można mieć wpływ na to, co się dzieje w zakresie normalizacji. Moje wieloletnie doświadczenie pracy w dwóch Komitetach Technicznych PKN pozwoliło mi na dostęp do wielu norm i ich projektów, które same w sobie stanowią źródło wiedzy. Dzięki temu miałem przyjemność współpracować z wieloma ekspertami, a są to bezcenne doświadczenia. Zachęcam wszystkich do korzystania ze strony Polskiego Komitetu Normalizacyjnego,

gdzie znajdują się ważne informacje o normalizacji, a także do aktywnego włączenia się w tę działalność.

Literatura

[1] Michalski R., *Wybrane parametry fizyko-chemiczne wód i ścieków w przepisach polskich i międzynarodowych. Część I - Kryteria oceny jakości wód i ścieków*, Laboratorium, 4, 2007, 14-17.

[2] Michalski R., *Wybrane parametry fizyko-chemiczne wód i ścieków w przepisach polskich i międzynarodowych. Część II - Metody kontroli jakości wód i ścieków*, Laboratorium, 5, 2007, 54-57.

[3] *Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi*. Kompendium, pod red. Kamińska A., Strzemieczna A., Główny Inspektorat Sanitarny, Warszawa, wrzesień 2018 r.

[4] Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

[5] Dyrektywa Komisji (UE) 2015/1787 z dnia 6 października 2015 r. zmieniającej załączniki II oraz III do dyrektywy Rady 98/83/WE w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

[6] Dyrektywa Rady 2013/51/EURATOM z dnia 22 października 2013 r. określająca wymogi dotyczące ochrony zdrowia ludności w odniesieniu do substancji promieniotwórczych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

[7] Michalski R., *Bezpieczeństwo wodne w kontekście jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*, Laboratorium Przegląd Ogólnopolski, 2, (2019), 31-37.

[8] Michalski R., Mytych J., *Akredytacja laboratoriów badawczych i wzorcujących według normy PN – EN ISO/IEC 17025:2005*, Normalizacja, 8, (2009), 6-8.

[9] Michalski R., *Normalizacja w kontroli jakości środowiska, Ekologia Przemysłowa*, 1, 2010, 32-34.

[10] Michalski R., *80 lat Polskiego Komitetu Normalizacyjnego*, Laboratorium, 5, 2006, 13-16.

[11] Michalski R., *Co ty możesz zrobić dla normalizacji?*, LAB, 7, (2014), 48-52.

[12] Michalski R., *Czy są potrzebne nam normy? Część I - Przegląd norm dotyczących oznaczania wybranych zanieczyszczeń w wodach i ściekach*, Laboratorium, wyd. specjalne, 2006, 19-24.

[13] Michalski R., *Czy są potrzebne nam normy? Część II - Przegląd norm dotyczących oznaczania wybranych zanieczyszczeń w powietrzu*, Laboratorium, 5, 2006, 19-24.

[14] PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.

[15] Michalski R., *Metodyki referencyjne w badaniach wód i ścieków*, Laboratorium Przegląd Ogólnopolski, 11-12, (2016), 21-27.

[16] Michalski R., Mytych J., *Przewodnik po akredytacji laboratoriów badawczych wg normy PN-EN/ISO/IEC 17025*, Elamed, 2011, ISBN 978-83-61190-24-0, str. 1-207.

[17] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. 2017 poz. 2294.

[18] Michalski R., *Chromatografia jonowa, jako referencyjna metoda oznaczania nieorganicznych jonów w wodach i ściekach*, LAB, 2, 2006, 30-35.

[19] Michalski R., *Chromatografia jonowa*, PWN, Warszawa, 2015.