



Uniwersytet Kaliski
im. Prezydenta Stanisława Wojciechowskiego

mgr Luiza Kubisiak-Banaszkiewicz

***Zastosowanie metodologicznych założeń w
profilaktyce zapewniania bezpieczeństwa
zdrowotnego wody***

Rozprawa na stopień doktora
w dziedzinie nauk medycznych i nauk o zdrowiu
w dyscyplinie nauki o zdrowiu

Promotor:

Prof. dr hab. n. med. i n. o zdr. Wioletta Żukiewicz-Sobczak

Kalisz, 2025

Spis treści

Wstęp.....	4
Spis skrótów użytych w pracy	6
I CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	7
1. Woda budowa i znaczenie.....	7
1.1. Budowa cząsteczki wody.....	7
1.1.1. Woda do spożycia przez ludzi.....	9
1.1.2. Naturalna woda mineralna.....	10
1.1.3. Naturalna woda źródłana.....	10
1.1.4. Woda stołowa.....	10
1.2. Woda w diecie człowieka i jej znaczenie.....	11
2. Akty prawne dotyczące wody do spożycia.....	16
2.1. Nadzór nad wodą do spożycia.....	18
2.2. Parametry badane w wodzie do spożycia.....	19
2.3.1. Parametry mikrobiologiczne.....	23
2.3. Bezpieczeństwo zdrowotne wody.....	23
2.3.2.4. Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C.....	29
2.3.3. Analiza przekroczeń parametrów mikrobiologicznych.....	30
3. Walidacja metod badawczych w akredytowanym laboratorium.....	32
3.1. Wybór i weryfikacja metody.....	33
3.2. Terminologia, pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane.....	36
4. Teoretyczne uwarunkowania walidacji / weryfikacji procesu badawczego na podstawie literatury.....	39
4.1. Regresja liniowa.....	39
4.2. Wyznaczanie współczynników krzywej wzorcowej.....	39
4.3. Jednorodność wariancji.....	43
4.4. Granica wykrywalności i oznaczalności.....	44
4.5. Testy statystyczne.....	44
4.5.1. Test Q-Dixona	44
4.5.2. Test jednorodności dwóch wariancji – test F-Snedecora.....	45
4.5.3. Test t-Studenta.....	46
4.6. Poprawność.....	48
4.7. Precyzja.....	49
4.8. Odzysk.....	50
4.9. Szacowanie niepewności pomiaru.....	51
4.9.1. Określenie źródeł niepewności	51
4.9.2. Sposób postępowania przy wyznaczaniu niepewności złożonej	53
4.9.3. Obliczanie rozszerzonej niepewności	55
4.9.4. Wynik Końcowy.....	55
II PROBLEMATYKA BADAWCZA.....	56
II.I Cel pracy i hipotezy badawcze.....	56
II.II Główny problem badawczy.....	58
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	60
5. Materiał i metody.....	60
5.1. Charakterystyka regionu.....	60
5.1.1. Warunki klimatyczne wielkopolski i Kalisza.....	61
5.2. Charakterystyka punktów pobrania i metodyka badań.....	66

5.2.1. Charakterystyka punktów pobrania.....	66
5.3. Metodyka badań	70
5.3.1. Materiały stosowane do oznaczeń fizycznych.....	71
5.3.1.1. Aparatura, wzorce, odczynniki i materiały stosowane do oznaczeń fizycznych.....	71
5.3.1.2. Aparatura, wzorce, odczynniki i materiały stosowane do oznaczeń miareczkowych.....	74
5.3.1.3. Aparatura, wzorce, odczynniki i materiały stosowane do oznaczeń chemicznych – spektrofotometrycznych.....	79
5.3.1.4. Aparatura, wzorce, odczynniki i materiały stosowane do oznaczeń mikrobiologicznych.....	84
IV WYNIKI BADAŃ.....	88
6. Wyniki badań.....	88
6.1. Walidacja / weryfikacja procesu badawczego na przykładzie azotynów.....	88
6.1.1. Weryfikacja procesu badawczego w warunkach laboratoryjnych.....	90
6.1.1.1. Wykonanie krzywej wzorcowej	91
6.1.1.2. Zakres roboczy.....	97
6.1.2. Potwierdzenie ważności wyników badań fizykochemicznych.....	102
6.1.2.1. Poprawność.....	104
6.1.2.2. Precyzja.....	105
6.1.2.3. Odzysk.....	107
6.1.2.4. Porównanie metod analitycznych i wyników oznaczeń.....	108
6.2. Szacowanie niepewności pomiaru.....	108
6.2.1. Sposób postępowania przy wyznaczaniu niepewności złożonej	108
6.3. Wyniki weryfikacji metod badawczych potwierdzonych w laboratorium.....	111
6.4. Wyniki badań wody.....	120
6.4.1. Wyniki badań studni głębinowych	120
V OMÓWIENIE WYNIKÓW.....	134
7.1. Wyniki oznaczeń parametrów fizycznych.....	134
7.1.1. Mętność, barwa, pH.....	134
7.1.2. Przewodność elektryczna właściwa, temperatura wody w trakcie pobrania....	138
7.2. Wyniki oznaczeń parametrów chemicznych	140
7.2.1. Parametry chemiczne –miareczkowe (twardość, utlenialność, chlorki).....	140
7.2.2. Wyniki oznaczeń parametrów chemicznych- spektrofotometrycznych.....	143
7.3 Wyniki oznaczeń parametrów mikrobiologicznych.....	145
VI Dyskusja wyników badań.....	148
VII Wnioski.....	153
VIII Streszczenie.....	155
IX Summary.....	157
X Piśmiennictwo.....	159
SPIS TABEL.....	166
SPIS WYKRESÓW.....	168
SPIS RYSUNKÓW.....	169
SPIS WZORÓW.....	170

WSTĘP

Profilaktyka bezpieczeństwa zdrowotnego wody jest wieloetapowym przedsięwzięciem regulowanym wieloma zapisami prawnymi. Organem regulującym zapisy prawne w Polsce, jest Minister Zdrowia, natomiast wykonawczym, Główny Inspektorat Sanitarny wraz z jednostkami strukturalnymi w regionie. Na płaszczyźnie regionalnej wprowadzany jest system jakości oparty o normatywy prawne kompatybilne z zapisami Komisji Europejskiej. Jednakże przeniesienie i zastosowanie sztywnych norm jakości związane jest z doświadczalnie opracowaną walidacją metod badawczych. Zarządzanie wprowadzonym systemem jakości w laboratorium dotyczy poprawnego prowadzenia dokumentacji systemu, nadzoru nad dokumentami i zapisami systemu, szacowania ryzyka, działań korygujących, cyklicznego audytowania wewnętrznego oraz przeglądu działań zarządczych. Wszystkie te działania są obligatoryjne dla wprowadzonej akredytacji i certyfikacji jednostki. Badania prezentowane w pracy pokazują fragment części systemu zarządzania w laboratorium badawczym związanym z wyborem metody, walidacją, weryfikacją i potwierdzeniem tej metody w konkretnej jednostce. Wszystkie metody badawcze przed zastosowaniem są zwalidowane i/lub zweryfikowane. Dana jednostka terenowa (laboratorium) przeprowadza proces walidacji i weryfikacji poprzez sprawdzenie metody w warunkach laboratoryjnych. Metody znormalizowane lub zaczerpnięte ze zbiorów uznanych organizacji podlegają weryfikacji, w celu potwierdzenia określonych i podanych w opisie metody cech charakterystyki, tj. możliwości realizacji w warunkach laboratoryjnych lub dane dotyczące cech charakterystycznych co podaje przepis prawny. Priorytetową kwestią jest ustalenie i zapewnienie jednolitego toku postępowania podczas potwierdzania ważności wyników badań fizykochemicznych metod badawczych. Jest to program oparty na stosowaniu kart kontrolnych z zadanymi wartościami (kryterium). Wartościami karty są wartości średnie i odchylenia standardowe określone w procesie badawczym lub uzyskane podczas walidacji/weryfikacji metody. Dla przygotowanego materiału kontrolnego CRM (certyfikowany materiał odniesienia), wykonuje się serię analiz materiału kontrolnego w warunkach powtarzalności lub odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej – analiza wykonywana jest tą samą metodą w tym samym laboratorium w różnym czasie. Z tego też względu istotne jest wypracowanie powtarzalności procesu z precyzyjnym

wyeliminowaniem możliwych odstępstw. Przed wykonaniem obliczeń testuje się zbiór danych w celu odrzucenia możliwych błędów grubych za pomocą testu Dixona.

Spis skrótów użytych w pracy

1. **AI** - (ang. Adequate Intake) - Odpowiednie spożycie
2. **cz.d.a.** - czysty do analizy
3. **CRM** - certyfikowany materiał odniesienia
4. **Dz.U.** - Dziennik Ustaw
5. **EFSA** - (ang. European Food Safety Authority) Europejski Urząd do spraw Bezpieczeństwa Żywności
6. **GUS** - Główny Urząd Statystyczny
7. **GZWP** - Główne Zbiorniki Wód Podziemnych,
8. **jtk** - jednostka tworząca kolonię
9. **NIŻŻ PZH-PIB** - Narodowy Instytut Żywności i Żywienia, Państwowy Zakład Higieny- Państwowy Instytut Badawczy
10. **NDS** – Najwyższe dopuszczalne stężenie
11. **NPL** - Najbardziej Prawdopodobna Liczba
12. **PCA** -Polskie Centrum Akredytacji
13. **PSSE** -Powiatowa Stacja Sanitarno – Epidemiologiczna
14. **RMZ** -Rozporządzenie Ministra Zdrowia
15. **SZW** -System Zaopatrzenia w wodę
16. **UE** - (ang. European Union) Unia Europejska
17. **WE** - Wspólnota Europejska
18. **WHO** - (ang. World Health Organization) Światowa Organizacja Zdrowia
19. **WSP** - (ang. Water Safety Plan) Plany Bezpieczeństwa Wody
20. **WWA** - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

1. WODA BUDOWA I ZNACZENIE

1.1. BUDOWA CZĄSTECZKI WODY

Cząsteczka wody zbudowana jest z dwu atomów wodoru (H) i jednego atomu tlenu (O).

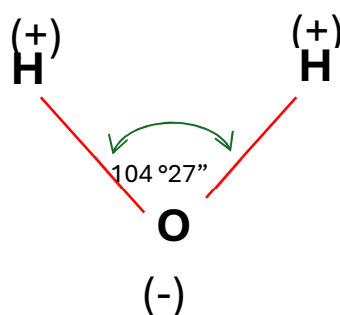
Woda jest dipolem (cząsteczka polarną) tzn.: ma równomiernie rozłożone ładunki

dodatnie (+) po stronie wodorowej i ładunek ujemny (-) poblizu atomu tlenu (Rysunek 1.1.

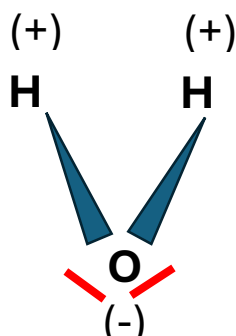
i Rysunek 1.2.). Atomy wodoru tworzą kąt $104^{\circ}27''$ co sprawia, że cząsteczka wody ma

kształt litery „V”. Wzór sumaryczny cząsteczki wody (H_2O) [1].

Rysunek 1.1. Wzór strukturalny z rozmieszczeniem ładunków i kątem.



Rysunek 1.2. Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane cząsteczki wody.



Czysta woda jest cieczą bezbarwną, bez zapachu i smaku, o temperaturze topnienia 0°C i temperaturze wrzenia 100°C . To najbardziej powszechna ciecz na Ziemi, występująca również w stanie stałym (lód) i gazowym (para wodna). Jest dobrym rozpuszczalnikiem dla wielu substancji, zarówno polarnych, jak i niepolarnych. Woda uczestniczy również w wielu reakcjach chemicznych, takich jak hydroliza, kondensacja czy reakcje utleniania i redukcji [1].

Polarność wody sprawia również, że jest ona doskonałym rozpuszczalnikiem dla wielu substancji, zarówno polarnych, jak i niepolarnych. Dzięki temu woda pełni kluczowe

funkcje w organizmach żywych oraz w ekosystemach, uczestnicząc w wielu procesach chemicznych i biochemicznych.

Woda jest zasobem naturalnym, który ma kluczowe znaczenie dla przetrwania człowieka. Podtrzymuje wszystkie formy życia. Globalne hasło "Woda to życie" sugeruje, że woda jest jedną z najbardziej podstawowych potrzeb człowieka. Życie, jakie znamy na naszej planecie, nie byłoby możliwe bez wody [2].

Woda jest jedną z bardziej rozpowszechnionych substancji w przyrodzie. Powierzchnia Ziemi jest prawie w 71% pokryta wodą. Z tego aż 97% to woda mórz i oceanów. Pozostała część wody jest uwięziona w lodowcach, trwałej pokrywie śnieżnej i zmarzlinie, tworzy rzeki i zbiorniki wodne, znajduje się w wodach podziemnych, glebie, powietrzu oraz jest składnikiem organizmów żywych [9]. Jedynie 2,5% objętości wód naturalnych stanowią wody słodkie (zgromadzona w wodach powierzchniowych i podziemnych, z tego tylko 1% jest zdatny do picia), które są niezbędne do życia wszystkich organizmów. Pozostałe 97,5% to wody słone (morza i oceany 96,5%, wody podziemne - 1,7%, lodowce - 1,7%, rzeki i jeziora- 0,0132%, atmosfera – 0,001%), które nie mają znaczenia, jeśli chodzi o zaopatrzenie ludzkości w wodę pitną. Nazwa „woda słona” związana jest ze smakiem wody morskiej spowodowanej zawartością rozpuszczonego w niej chlorku sodu. Nie nadaje się do picia, a jej przyjmowanie może być bardzo niebezpieczne – organizm musi zużyć na wydalenie wprowadzonych z nią substancji więcej wody niż otrzymał w wypitej porcji. „Woda słodka” zawiera znacznie mniej rozpuszczonych substancji chemicznych. To z niej otrzymuje się wodę pitną [3].

Woda jest jednym z najważniejszych zasobów na Ziemi, mającym zasadnicze znaczenie dla wszystkich form życia. Wpływa na rozwój cywilizacyjny kraju, będąc czynnikiem w znacznym stopniu decydującym o poziomie życia społeczeństwa [4]. Woda jest jednym z podstawowych i niezbędnych składników do funkcjonowania komórek organizmów zarówno roślinnych jak i zwierzęcych. Jej zawartość w organizmie człowieka jest różna w zależności od płci i wieku. Jakość wody wpływa na nasze zdrowie [5]. Jest nieodzowna do życia roślin, zwierząt i ludzi. W hierarchii wszystkich potrzeb życiowych organizmów znajduje się na pierwszym miejscu. Woda jest najważniejszym składnikiem organizmów, na przykład stanowi około 60–70% masy ciała człowieka. Jest niezbędna do jego prawidłowego funkcjonowania: bierze udział w regulowaniu temperatury ciała,

transporcie składników odżywczych, produktów przemiany materii oraz we wszystkich reakcjach biochemicznych zachodzących w organizmie [4,5].

Zasoby wody słodkiej w odpowiedniej ilości i o odpowiedniej jakości są niezbędne dla życia ludzkiego i rozwoju ekosystemów. Rolnictwo, infrastruktura przemysłowa, urbanizacja przyczyniają się do wzrostu zapotrzebowania na wodę słodką, dlatego ważne jest monitorowanie stanu jej zasobów, jakości, a także efektywne nią gospodarowanie. Polska jest krajem o niewielkich zasobach wodnych. Większość z nich stanowią zasoby wód powierzchniowych. Według danych Eurostatu, zasoby wód słodkich (w Polsce kształtują się na poziomie 60,6 mld m³). Oznacza to, że na 1 mieszkańca przypada niespełna 1,6 dam³ wody, co klasyfikuje Polskę wraz z Maltą, Cyprzem i Czechami w grupie krajów UE najbardziej narażonych na niedobór wody [4].

Wody powierzchniowe stanowią główne źródło zaopatrzenia gospodarki narodowej w wodę. Ich pobór w 2021 r. wyniósł 7484,7 hm³, stanowiąc 80,8% całkowitego poboru. Wody powierzchniowe ujmowane z rzek i jezior wykorzystywane są przede wszystkim na cele produkcyjne – w 2021 r. w 81,3%.

Wody podziemne jako wody znacznie lepszej jakości przeznaczone są głównie na zaopatrzenie ludności w wodę do picia. Zasoby eksploatacyjne wód podziemnych na koniec 2021 r. wyniosły 18604,7 hm³. Ich pobór ukształtował się na poziomie 1738,3 hm³ i był o 0,5% mniejszy w porównaniu z 2020 r., ale o 1,1% większy w odniesieniu do 2000 r [4].

Wody słodkie są to wody podziemne i powierzchniowe. Około 2% zasobów tych wód nadają się do spożycia.

1.1.1. Woda do spożycia przez ludzi

- woda przeznaczona do picia, gotowania, przygotowywania pożywienia lub do innych celów w gospodarstwach domowych oraz każda woda używana do produkcji żywności, środków farmaceutycznych i kosmetycznych, a także na potrzeby basenów kąpielowych i pływalni [6].
- woda w stanie pierwotnym lub po uzdatnieniu, przeznaczona do picia, przygotowania żywności lub innych celów domowych, niezależnie od jej pochodzenia i od tego, czy jest dostarczana z sieci dystrybucji, cystern, w butelkach lub pojemnikach [7].

- woda wykorzystywana przez przedsiębiorstwo produkcji żywności do wytworzenia, przetworzenia, konserwowania lub wprowadzana do obrotu produktów lub substancji przeznaczonych do spożycia przez ludzi [7].

Woda do spożycia to nie tylko woda wodociągowa, płynąca u nas w kranach, to również wody butelkowane. Wody butelkowane dzielą się na: naturalne mineralne, źródlane i stołowe. Najpopularniejsze są wody źródlane, które stanowią ok. 54% wszystkich wód butelkowanych.

1.1.2. Naturalna woda mineralna jest to woda podziemna wydobywana jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi, różniąca się od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi pierwotną czystością pod względem chemicznym i mikrobiologicznym oraz charakteryzująca się stabilnym składem mineralnym, a w określonych przypadkach także właściwościami mającymi znaczenie fizjologiczne, powodującymi korzystne oddziaływanie na zdrowie ludzi. Wody mineralne są jedynym rodzajem wód mogących w swym nazewnictwie używać określenia „naturalne” [8].

1.1.3. Naturalna woda źródłana jest to woda pochodząca z udokumentowanych zasobów podziemnych, wydobywana jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi, pierwotnie czysta pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, nie różniąca się właściwościami i składem mineralnym od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, określonymi w przepisach o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę [8].

1.1.4. Woda stołowa jest to woda powstała przez dodanie do wody źródlanej: a) naturalnej wody mineralnej lub soli mineralnych zawierających co najmniej jeden składnik mający znaczenie fizjologiczne, taki jak: sód, magnez, wapń, chlorki, siarczan, wodorowęglany lub węglany do wody źródlanej [8].

Do wód źródłanych, mineralnych i stołowych stosuje się odrębne przepisy określone wymaganiami w ustawie z 25 sierpnia 2006 r o bezpieczeństwie żywności i żywienia (DZ.U. z 2017 r, poz. 149 i 60) [9].

Wody mineralne, źródlane i stołowe możemy w inny sposób podzielić np.: według pochodzenia i stopnia nasycenia dwutlenku węgla (dotyczy wód w opakowaniach): Naturalne wody mineralne, które wydzielają u źródła lub po rozlaniu do opakowań, samorzutnie i w sposób zauważalny dwutlenek węgla w warunkach normalnych

temperatury i ciśnienia (naturalne wody mineralne gazowane (musujące), dzielą się na trzy kategorie, do których stosuje się, odpowiednio, następujące oznakowanie:

- „naturalna woda mineralna, naturalnie nasycona dwutlenkiem węgla” (gazowana) — dla oznaczenia wody, w której zawartość dwutlenku węgla pochodzącego ze źródła, po ewentualnej dekantacji i butelkowaniu, jest taka sama jak przy ujęciu, a w razie potrzeby woda jest ponownie nasycona pewną ilością dwutlenku węgla pochodzącego z tego samego złoża podziemnego równą ilości utraconej podczas wymienionych procesów; [10].
- „naturalna woda mineralna wzbogacona dwutlenkiem węgla (CO₂) ze źródła” — dla oznaczania wody, w której zawartość dwutlenku węgla pochodzącego ze złoża podziemnego, po odżelazieniu wody i butelkowaniu, jest wyższa od stwierdzonej przy ujęciu [10].
- „naturalna woda mineralna, woda źródłana lub woda stołowa nasycona CO₂” (gazowana) — dla oznaczania wody, która w procesie rozlewania została nasycona CO₂ ze złoża podziemnego lub CO₂ o jakości wymaganej dla środków spożywczych. [10]

Inny podział wód butelkowanych uwzględnia nasycenie dwutlenkiem węgla:

1. wody nienasycone dwutlenkiem węgla — niegazowane;
2. wody niskonasycone dwutlenkiem węgla — do stężenia 1500 mg/l CO₂;
3. wody średnionasycone dwutlenkiem węgla — od 1500 do 4000 mg/l CO₂;
4. wody wysokonasycone dwutlenkiem węgla — powyżej 4000 mg/l CO₂ [10]

Naturalne wody mineralne wysoko zmineralizowane (powyżej 1500 mg/l) nie nadają się do stałego spożycia w większych ilościach [10].

1.2. WODA W DIECIE CZŁOWIEKA I JEJ ZNACZENIE

Woda jest niezbędnym składnikiem odżywczym do życia i najobficiej występującym składnikiem w organizmie człowieka. Dostęp do wody uważany jest za kryterium istnienia w przyrodzie organizmów żywych. Woda wchodzi w skład wszystkich komórek. U osób dorosłych stanowi około 60% masy ciała, w tym woda wewnątrzkomórkowa to 34% i zewnątrzkomórkowa – 26%. Najwięcej wody zawierają płyny ustrojowe: płyn mózgowo-rdzeniowy i szpik kostny (99%), osocze krwi (85%) i mózg (75%) [11]. Woda jest szczególnie ważna w utrzymaniu stałej temperatury ciała, przy uprawianiu aktywności fizycznej. Bilans wodny odzwierciedla pobór i utratę wody. [12]

Woda niezbędna jest m.in. w procesie trawienia pożywienia i wchłaniania składników odżywczych, wydalania produktów metabolizmu i toksyn oraz regulacji gospodarki wodno-elektrolitowej i kwasowo-zasadowej [11]. Jest dostarczana do organizmu w postaci napojów i produktów spożywczych. Najwięcej wody zawierają warzywa (do 95%), owoce (do 87%), mleko i napoje mleczne (do 89%), są to produkty, które są niezbędne w diecie człowieka [13]. Do owoców i warzyw o bardzo dużej zawartości wody powyżej 90 g w 100 gramach produktu należą cukinia kalafior ogórek pomidor papryka rzodkiewka sałata arbuż i truskawki [14]. Aby zadbać o odpowiednie nawodnienie musimy znać bilans wody w organizmie (stosunek wody dostarczonej do wydalonej). W idealnych warunkach fizjologicznych bilans powinien wynosić zero. Wydalanie płynów z organizmu związane jest nie tylko z oddawaniem moczu, ale również z oddawaniem kału, utratą wody przez skórę wraz z potem oraz z wydychaniem powietrza z płuc, w którym również znajduje się woda [15]. Bilans wody w organizmie przedstawia Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Bilans wody w organizmie

Podaż wody		Straty wody	
Źródła wody	Ilość [ml]	Drogi wydalania	Ilość [ml]
Napoje	1500	Kał	100-200
Po żywienie stałe	1000	Mocz	1000-2000
Procesy metaboliczne	200-300	Przez skórę (parowanie)	450-1900
		Przez płuca (oddychanie)	250-550

Źródło [15]

Istnieją pewne przeszkody w ustaleniu optymalnych wartości, zarówno dla ilości wody, jaką musi zawierać organizm, jak i dla spożycia wody [16]. Autorzy publikacji uwzględniają jedynie wodę dostarczaną z napojów i produktów spożywczych, a nie biorą pod uwagę wody pochodzącej z przemian metabolicznych [11].

Eksperti Europejskiego Urzędu do spraw Bezpieczeństwa Żywności (EFSA - European Food Safety Authority) na panelu dotyczącym produktów dietetycznych, żywienia i alergii, ustalili referencyjne wartości żywieniowe dla wody dla określonych grup wiekowych. Wystarczające spożycie (AI - Adequate Intake) zostało określone na podstawie kombinacji obserwowanego spożycia w grupach populacji z pożądanymi wartościami osmolarności moczu i pożądanymi objętościami wody na zużytą jednostkę energii. Wartości referencyjne dla całkowitego spożycia wody obejmują wodę pochodzącą z wody pitnej, wszelkiego rodzaju napojów oraz z wilgoci w żywności i mają zastosowanie wyłącznie do warunków o umiarkowanej temperaturze otoczenia i umiarkowanym poziomie aktywności fizycznej [17]. Na podstawie danych EFSA Narodowy Instytut Żywności i

Żywności, Państwowy Zakład Higieny- Państwowy Instytut Badawczy (NIŻ PZH-PIB) dostosował do Polskich warunków ilości spożywanej wody w różnych grupach wiekowych (Tabela 1.2.)

Ilość wody koniecznej dla organizmu zależy od wieku, płci, aktywności fizycznej, stanu zdrowia, ale również od warunków środowiskowych. Inne zapotrzebowanie na wodę będą miały dziewczynki w wieku 10 lat, inne mężczyźni, a jeszcze inne matki karmiące. Zapotrzebowanie na wodę maleje wraz z wiekiem, co związane jest z jej niższą zawartością w organizmie. Zwiększone zapotrzebowanie objawia się natomiast podczas ciąży i laktacji. Wpływ na zapotrzebowanie wody ma również aktywność fizyczna, aktywne uprawianie sportu, a co za tym idzie oddawanie wody w postaci potu, sprawia, że musi być dostarczona większa ilość wody do organizmu. Stan zdrowia wpływa również na większe zapotrzebowanie wody. Biegunki, gorączka, zaparcia, choroby nerek czy pęcherza wymagają zwiększonej ilości płynów. Natomiast choroby takie jak: niewydolność wątroby zespół nerczycowy czynność przytarczyc wywołują nadmierne gromadzenie się w organizmie konieczne są restrykcje związane z przyjmowaniem płynów. Warunki środowiskowe wpływają również na ilość dostarczanej, spożywanej wody. Zapotrzebowanie na wodę wzrasta latem, kiedy temperatura powietrza jest wysoka a wilgotność niska. Zmiany te związane są z wzrastającymi startami przez skórę oraz układ oddechowy [11, 15, 18].

Tabela 1.2. Normy zapotrzebowania na wodę dla poszczególnych grup wiekowych na poziomie wystarczającego spożycia (AI)

Kobiety	Wiek [lata]	Spożycie wody ¹ [l/dobę]	Mężczyźni	Wiek [lata]	Spożycie wody ¹ [l/dobę]
Niemowlęta	0-0,5	0,1-0,2 ²	Niemowlęta	0-0,5	0,1-0,2 ²
Niemowlęta	0,5-1	0,8-1,0	Niemowlęta	0,5-1	0,8-1,0
Dzieci	1-3	1,25	Dzieci	1-3	1,25
Dzieci	4-6	1,6	Dzieci	4-6	1,6
Dzieci	7-9	1,75	Dzieci	7-9	1,75
Dziewczynki	10-12	1,9	Chłopcy	10-12	2,1
Dziewczynki	13-15	1,95	Chłopcy	13-15	2,35
Dziewczynki	16-18	2,0	Chłopcy	16-18	2,5
Kobiety	19-30	2,0	Mężczyźni	19-30	2,5
Kobiety	31-50	2,0	Mężczyźni	31-50	2,5
Kobiety	51-65	2,0	Mężczyźni	51-65	2,5
Kobiety	>75	2,0	Mężczyźni	>75	2,5
Kobiety w ciąży	2,3				
Matki karmiące	2,7				

¹ Woda pochodząca z napojów i produktów spożywczych

² Ilość w przeliczeniu na kilogram masy ciała

Źródło [11]

Skład diety jest kolejnym czynnikiem zapotrzebowania na wodę. Wysokie spożycie białka przy małej ilości węglowodanów zwiększa jej zapotrzebowanie. Nadmierne spożycie sodu i duży

udział błonnika w diecie daje podobny efekt. Dostarczenia dodatkowych ilości płynów wymagane jest przy nadmiernym spożyciu kofeiny i alkoholu, które powodują odwodnienie organizmu [18].

Niedobory wody mogą wynikać z tego, że organizm nie może magazynować jej większej ilości. Musi ona być stale dostarczana w celu prawidłowego funkcjonowania. Zbyt mała ilość płynów powoduje odwodnienie, które jest przyczyną złego stanu zdrowia. Odwodnienie na poziomie 2 - 3% masy ciała może obniżyć aktywność wydolność fizyczną, pogarsza się termoregulacja i zmniejsza apetyt. Niedobór wody powyżej 4% powoduje wzmożenie niewydolności fizycznej i zaburzenia koncentracji, bóle głowy, drażliwość, senność, wzrost temperatury ciała i częstotści oddechu. Utrata wody powyżej 20% może zakończyć się śmiercią [11, 15]

Na niedobór płynów szczególnie wrażliwe są niemowlęta, gdyż utrata wody może stanowić nawet 15% ich całkowitej masy ciała. Zła dieta niemowląt oraz długie przetrzymywanie w warunkach podwyższonej temperatury otoczenia oraz w przypadkach nieleczonej biegunki może prowadzić do odwodnienia. Dzieci, zwłaszcza młodsze, są szczególnie podatne na odwodnienie, ze względu na ich specyfikę fizjologiczną, w szczególności niedojrzałość nerek i stosunkowo dużą powierzchnię skóry we wczesnym okresie życia, ale także zależność od dorosłych i większą skłonność do rozwoju chorób układu pokarmowego prowadzących do utraty płynów. Łagodne konsekwencje odwodnienia są zdominowane przez ich wpływ na funkcje poznawcze, podczas gdy poważniejsze odwodnienie może zagrażać wynikom zdrowotnym. Badania na ten temat u dzieci są nieliczne [19]. Skutki odwodnienia u dzieci są poważniejsze niż u osób dorosłych. Również u osób starszych występuje zwiększone ryzyko odwodnienia organizmu, co wynika z odczuwania mniejszego pragnienia niż fizjologiczne zapotrzebowanie, zmniejszonego spożycia wody oraz mniejszej sprawności jej resorpcji. Niewystarczające spożycie płynów przez osoby cierpiące na biegunkę, wymioty, gorączkę, infekcje oraz niektóre choroby przewlekłe jest bardzo niebezpieczne dla zdrowia, a powstałe w takich przypadkach odwodnienie może wymagać hospitalizacji [11]. Łagodne odwodnienie powoduje zmiany funkcji poznawczych, takich jak koncentracja, czujność i pamięć krótkotrwała u dzieci (10–12 lat). Młodzi dorośli (18–25 lat) oraz u najstarszych osób dorosłych w wieku do 82 lata obserwowano zaburzenia związane z koncentracją, z pamięcią krótkotrwałą, koordynacją wzrokowo-ruchową oraz umiejętności psychomotoryczne. Jednak łagodne odwodnienie nie wydaje się zmieniać funkcji poznawczych w spójny sposób. Odwodnienie jest jednym z kilku czynników predysponujących do obserwowanego splątania u pensjonariuszy opieki długoterminowej [20]. Małe spożycie wody może doprowadzić do nieprawidłowego rytmu serca, wzrostu tętna, spadku ciśnienia krwi, a czasem omdlenia, szczególnie na te objawy narażone są osoby z chorobami układu krwionośnego [15, 20]. Niedobory płynów w tym wody mogą prowadzić do przednerkowej niewydolności nerek. Odwodnienie ma wpływ na kłopoty z wypróżnianiem, zaparciami, twardym stolcem czy nadmiernym wysiłku przy defekacji [15]. Niedobór wody i odwodnienie mogą prowadzić

do rozwoju bólu głowy oprócz upośledzenia koncentracji i zwiększenia drażliwości, może służyć jako wyzwalacz migreny, a także przedłużać migrenę. Jeśli chodzi o skórę, spożycie wody, może poprawić grubość i gęstość skóry oraz pomaga utrzymać odpowiednie nawilżenie. Odpowiednie nawodnienie wspiera również funkcję bariery skórnej, co zmniejsza utratę wody przez naskórek oraz chroni skórę przed podrażnieniami i suchością [20]. Proces powstawania deficytu płynów jest znany jako odwodnienie, podczas gdy wynik definiuje się jako hipohydratację.

Nadmierne spożycie płynów może być również problematyczne, a hiponatremia rozwija się w ciężkich przypadkach przewodnienia [21].

Nawodnienie - wg Popkina istnieją mocne dowody na to, że dobre nawodnienie zmniejsza ryzyko kamicy moczowej. Mniej silne dowody łączą dobre nawodnienie ze zmniejszoną częstością występowania zaparć, astmy wysiłkowej, hipertonicznego odwodnienia u niemowląt i hiperglikemii w cukrzycowej kwasicy ketonowej. Dobre nawodnienie wiąże się ze zmniejszeniem infekcji dróg moczowych, nadciśnienia, śmiertelnej choroby niedokrwiennej serca, żylnej choroby zakrzepowozatorowej i zawału mózgu, ale wszystkie te efekty muszą zostać potwierdzone badaniami klinicznymi. W przypadku innych schorzeń, takich jak rak pęcherza moczowego lub jelita grubego, dowody na prewencyjne działanie polegające na utrzymaniu dobrego nawodnienia nie są spójne [20]

Nadmiar wody może działać szkodliwie powodując zaburzenia gospodarki wodno-elektrolitowej. U zdrowych osób skutki nadmiernego spożycia płynów występują rzadko, ponieważ organizm może usuwać nadmiar płynów i w ten sposób utrzymywać bilans wodny. Niebezpieczne jest jednak jednorazowe spożycie płynów, znacznie przewyższające maksymalne wydalanie wody przez nerki, wynoszące 0,7-1 l / godz. [11].

2. AKTY PRAWNE DOTYCZĄCE WODY DO SPOŻYCIA

Na całym świecie jakość wody pitnej jest regulowana prawnie i można zaobserwować, że wraz z rozwojem cywilizacji wodzie do spożycia stawiamy coraz wyższe wymagania. Państwa różnią się między sobą standardami dotyczącymi jakości wody do picia, co wynika między innymi z niejednakowego stopnia zanieczyszczenia wód w różnych częściach świata i ze zróżnicowania możliwości technicznych i ekonomicznych [73].

Liczba i wartości dopuszczalnych stężeń substancji zanieczyszczających wodę różnią się w poszczególnych krajach, co jest związane z różnym stopniem zanieczyszczenia wód w różnych regionach świata, a także z technicznymi i ekonomicznymi możliwościami uzyskania wody o odpowiedniej jakości. Istnieją także zalecenia międzynarodowych organizacji takich jak: Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) lub Rada Unii Europejskiej. Standardy dotyczące jakości wody pitnej są ciągle doskonałe.

Aktualnie obowiązującymi w Polsce aktami prawnymi dotyczącymi jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi są:

- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody do spożycia przez ludzi [21].
- Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków Dz.U. 2001 nr 72 poz. 747 [5].
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz.U. 2017 poz. 2294 [22]
- Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne Dz.U. 2017 poz. 1566 [6]

Dyrektywa unijna 2021/2184 w sprawie wody pitnej jest poprawioną wersją poprzedniej dyrektywy w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (98/83/WE). Dyrektywa weszła w życie 12 stycznia 2021 r., a państwa członkowskie UE powinny prawo krajowe dostosować do niniejszych przepisów do 13 stycznia 2023 r. Celem dyrektywy jest ochrona zdrowia ludzkiego przed niepożądanymi skutkami wszelkiego zanieczyszczenia wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi poprzez zapewnienie, aby była ona zdrowa i czysta, a także poprawa powszechnego dostępu do wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [21].

Zgodnie z definicją zawartą w artykule 2 Dyrektywy 2020/2184 woda przeznaczona do spożycia przez ludzi oznacza:

a) wszelką wodę w stanie pierwotnym lub po uzdatnieniu, przeznaczoną do picia, gotowania, przygotowywania żywności lub innych celów domowych zarówno w obiektach publicznych, jak i prywatnych, niezależnie od jej pochodzenia i od tego, czy dostarczana jest z sieci dystrybucyjnej, cystern, w tym również przewoźnych zbiorników, lub rozlewana do butelek lub pojemników, z uwzględnieniem wody źródlanej;

b) wszelką wodę wykorzystywaną przez każde przedsiębiorstwo spożywcze do wytworzenia, przetworzenia, konserwowania lub wprowadzania do obrotu produktów lub substancji przeznaczonych do spożycia przez ludzi. Niniejsza dyrektywa nie ma zastosowania do naturalnych wód mineralnych ani wód o właściwościach leczniczych [21].

Kwestię bezpieczeństwa zdrowotnego wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi reguluje ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków [5] oraz wydane na jej podstawie rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [22]. Rozporządzenie określa wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, w tym wymagania bakteriologiczne, fizykochemiczne oraz organoleptyczne, sposób oceny przydatności wody, minimalną częstotliwość i miejsca pobierania do badania próbek wody, a także zakres badania wody. Ponadto rozporządzenie reguluje program monitoringu jakości wody, sposób nadzoru nad materiałami i wyrobami stosowanymi w procesach uzdatniania i dystrybucji wody, sposób nadzoru nad laboratoriami wykonującymi badania jakości wody, sposób informowania konsumentów o jakości wody oraz sposób postępowania przed organami Państwowej Inspekcji Sanitarnej w przypadku, gdy woda nie spełnia wymagań jakościowych. Przepisów rozporządzenia nie stosuje się do naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód stołowych, wód leczniczych oraz wody pochodzącej z indywidualnych ujęć wody zaopatrujących mniej niż 50 osób lub dostarczających mniej niż średnio 10 m³ wody na dobę, chyba że woda jest dostarczana w ramach działalności gospodarczej lub do budynków użyteczności publicznej lub do budynków zamieszkania zbiorowego lub do podmiotów działających na rynku spożywczym, wykorzystujących wodę [22].

Głównymi elementami oceny przydatności wody do spożycia są jej wskaźniki fizyczne, chemiczne i bakteriologiczne. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. z 2017 r., poz. 2294) określa, że woda jest bezpieczna dla ludności tylko i wyłącznie wtedy, gdy jest wolna

od wszelakich mikroorganizmów chorobotwórczych oraz pasożytów, które w liczbie oraz substancjach stwarzających potencjalne zagrożenie w kwestii zdrowia ludzkiego, nie wykazują złośliwych właściwości korozyjnych spełniających wymagania:

- mikrobiologiczne ujęte w części A załącznika nr 1 do rozporządzenia,
- chemiczne określone w części B załącznika nr 1 do rozporządzenia [22].

2.1. NADZÓR NAD WODĄ DO SPOŻYCIA

Woda musi być odpowiedniej jakości, dlatego potrzebny jest nadzór nad jej jakością. Podmiotem odpowiedzialnym za jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi i dostarczenia jej do kranu konsumenta są przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne. Do zadań Państwowej Inspekcji Sanitarnej (PIS) należy prowadzenie nadzoru nad dostawcami wody (przedsiębiorstwami wodociągowo-kanalizacyjnymi lub gminami, które dostarczają wodę na terenach wiejskich) czy woda podawana do sieci dla konsumentów jest odpowiedniej jakości [23]. Dodatkowo PIS nadzoruje przedsiębiorców wodociągowo-kanalizacyjnych z realizacji kontroli wewnętrznej, która obejmuje przeprowadzanie badań jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zgodnie z określoną częstotliwością oraz kontroluje stan sanitarno-techniczny Stacji Uzdatniania Wody [6, 8]. Głównymi aktami prawnymi, dzięki którym PIS sprawuje kontrole nad jakością wody są:

- Ustawa z dnia 14 marca 1985 r. o Państwowej Inspekcji Sanitarnej (Dz.U. 1985 nr 12 poz. 49.) [23].
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2017 poz. 2294) [22].
- Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz.U. 2001 nr 72 poz. 747) [5].

W ramach nadzoru Państwowa Inspekcja Sanitarna sprawuje nadzór nad ujęciami zaopatrzającymi ludność w wodę do spożycia. W zależności od wielkości ujmowanej wody na danym wodociągu zostaje opracowany harmonogram poboru prób wody na dany rok. Następnie próbkobiorcy zgodnie z harmonogramem i w ustalonych stałych punktach pobierają próbki wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Miejsca pobrania próbek powinny być równomiernie rozmieszczone w strefie i zalkalizowane w urządzeniach wodociągowych: ujęciach wody, w miejscach, w których woda podawana jest do sieci, w sieciach wodociągowych, w punktach czerpalnych znajdujących się najbliżej przed

wodomierzem głównym [22]. Pobierane próbki poddane są analizie fizyko-chemicznej i mikrobiologicznej w laboratorium. Zakres badań uzależniony jest od składu wody, rodzaju dezynfekcji czy dziennej produkcji wody.

Na podstawie sprawozdań z badań Powiatowy Inspektor Sanitarny stwierdza przydatność, warunkową przydatność lub brak przydatności wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. W momencie, jeśli którykolwiek parametr wody jest powyżej wartości parametrycznej, zarządca wodociągu zobowiązany jest w najszybszym możliwym czasie podjąć działania poprawiające jakość wody (dezynfekcja, odżelazianie, płukanie sieci) i okazać się prawidłowym wynikiem inspektorom Inspekcji Sanitarnej. W przypadku potwierdzenia przekroczeń wydawany jest komunikat o jakości wody przeznaczonej do spożycia i przekazywany do wiadomości publicznej poprzez np. umieszczenie na stronach internetowych Powiatowych Stacji Sanitarno-Epidemiologicznych i Wojewódzkich Stacjach Sanitarno-Epidemiologicznych.

Oprócz tego przedsiębiorca wodociągu jest zobligowany do prowadzenia kontroli wewnętrznej, nad którą nadzór sprawują również Organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej [22].

2.2. PARAMETRY BADANE W WODZIE DO SPOŻYCIA [22]

Woda jest zdatna do użycia, jeżeli jest wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów w liczbie stanowiącej potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego, oraz nie wykazuje agresywnych właściwości korozyjnych i spełnia wymagania mikrobiologiczne określone w rozporządzeniu załączniku nr 1 części A Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 roku „W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” Dz.U. 2017 poz. 2294 [22].

Parametry grupy A:

1. *Escherichia coli* (E. coli),
2. bakterie grupy coli ogólna liczba mikroorganizmów w temperaturze 22°C,
3. barwa,
4. mętność,
5. smak,
6. zapach,
7. pH-stężenie jodu wodoru,

8. przewodność elektryczna.

Jeżeli metodą dezynfekcji stosowane jest chloroaminowanie należy jeszcze zbadać parametry takie jak:

9. azotyny,

10. jon amonowy.

Jeżeli chloroaminowanie nie jest stosowane, parametry te badane są w ramach parametrów grupy B

Jeśli używamy chemikalia do uzdatniania wody niezbędne jest wówczas określenie parametrów:

11. glin,

12. żelazo.

Jeżeli chemikalia do uzdatniania wody nie są stosowane, parametry te są badane w ramach parametrów grupy B

W ramach parametrów grupy A mogą być badane dodatkowe parametry zidentyfikowane jako istotne dla monitorowania danej strefy zaopatrzenia w wodę, ustalone w oparciu o wyniki oceny ryzyka, przeprowadzonej zgodnie z normą PN-EN 15975-2:2013-12 „Bezpieczeństwo zaopatrzenia w wodę do spożycia - Wytyczne dotyczące zarządzania kryzysowego i ryzyka - Część 2: Zarządzanie ryzykiem” [24]- w sytuacji, gdy, taką ocenę przeprowadzono i w ramach bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentów niezbędne jest jako niezbędne do celów:

- ochrony zdrowia ludzkiego lub
- zapewnienia jakości produkcji dystrybucji i kontroli wody.

W Tabeli 2.1. przedstawiono parametry grupy B zgodnie z Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 roku „W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” Dz.U. 2017 poz. 2294.

Tabela 2.1. Zalecane do badania parametry grupy B.

PARAMETRY		
Enterokoki	Kadm	Mangan
Akrylamid	Miedź	Ogólny węgiel organiczny (OWO)
Antymon	Nikiel	Siarczany
Arsen	Ołów	Sód
Azotany	Pestycydy	Utlenialność z KMnO ₄
Benzen	Suma pestycydów	Żelazo
Benzo(a)piren	Rtęć	Bromodichlorometan
Bor	Selen	Chlor wolny
Bromiany	Chlorek winylu	Chloraminy
Suma trichloroetenu i tetrachloroetenu	Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)	Clostridium perfringens (łącznie ze sporami)
Chrom	trihalometany -ogółem THM	Ozon
Cyjanki	Suma chloranów i chlorynów	Trichlorometan (chloroform)
1,2- dichlorometan	Glin	Magnez
Epichlorohydryna	Jon amonu	Srebro
Fluorki	Chlorki	Twardość

Źródło [22].

W ramach badań wody mogą być badane dodatkowe parametry zidentyfikowane jako istotne dla monitorowania danej strefy zaopatrzenia w wodę, ustalone w oparciu o wyniki oceny ryzyka, przeprowadzonej zgodnie z normą PN-EN 15975-2:2013-12 „Bezpieczeństwo zaopatrzenia w wodę do spożycia - Wytyczne dotyczące zarządzania kryzysowego i ryzyka - Część 2: Zarządzanie ryzykiem” - w sytuacji gdy, taką ocenę przeprowadzono i w ramach bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentów niezbędne jest jako niezbędne do celów ochrony zdrowia ludzkiego lub zapewnienia jakości produkcji dystrybucji i kontroli wody niezrealizowane w grupie A [24]

W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. „W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” przewidziano badania przez producentów wody wstępnego monitoringu substancji promieniotwórczych. W zależności od otrzymanych wartości tych substancji ustalono dalsze postępowanie i częstotliwość badania w

Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2017 roku zdefiniowano kwestie monitoringu dzieląc i go na:

- wstępny monitoring substancji promieniotwórczych - pierwszy pomiar tych substancji pod kątem występowania substancji promieniotwórczych i przekroczeń przeprowadzonych we wszystkich istniejących ujęciach wody oraz w nowo tworzonych ujęciach w zakresie radonu, izotopów radu Ra -226 i Ra-228 oraz trytu.
- kontrolny monitoring substancji promieniotwórczych - kolejny pomiar stężenia substancji promieniotwórczych w wodzie poddawanej uzdatnianiu mającemu na celu obniżenie wartości tych substancji, wykonywany zgodnie z częstotliwością określoną w części C i D załącznika nr 4 do rozporządzenia.

Sposób postępowania w przypadku badań wody w kierunku substancji promieniotwórczych przedstawiono w tabeli 2.2.[25]

Tabela 2.2. Schemat badań wody w zakresie substancji promieniotwórczych

Wstępny monitoring substancji promieniotwórczych stężeń: radu, izotopów radu (Ra-226 i Ra-228) i trytu we wszystkich istniejących i nowych ujęciach wody			
Stężenie trytu i radu nie przekracza granicy wykrywalności- badanie ww. substancji wykonać co 5 lata		Stężenie radu przekroczy wartości parametryczne	Stężenie trytu przekroczy wartości parametryczne
Stężenie trytu i radu przekracza granicę wykrywalności jednocześnie nie przekracza wartości parametrycznej - badanie ww. substancji wykonać co 2 lata		Pomiar stężenia izotopów promieniotwórczych Pb-210, Po210 oraz U-238 i U-234	Pomiar stężenia sztucznych nuklidów
Częstotliwość badania radonu uzależniona jest od poziomu jego stężenia		Stężenia Pb-210, Po210 oraz U-238 i U-234 i sztucznych nuklidów przekroczą wartość parametryczną – wykonać z częstotliwością określoną w załączniku C RMZ. Częstotliwość ta uzależniona jest od ilości produkowanej wody	
Stężenie radonu ²²² Ra w wodzie [Bq/l]	Ocena narażenia	Postępowanie	Badanie
≤ 10	Brak /niewielkie	System pod kontrolą nie wymaga specjalistycznych działań	Raz na 10 lat
>10≤100	Niskie	Przystąpić do wzmożonej kontroli pomiarów. Dalsze działania zależą od wyniku następnego badania	Drugie badanie po 6 miesiącach, jeżeli stężenie Ra nie przekracza 50 Bq/l – badanie zraz na 5 lat. Jeżeli stężenie aktywności badanego parametrumieści się między 50-100 Bq/l – badanie raz na 2 lata

>100 ≤ 1000	Srednie	Należy ocenić czy obecność substancji promieniotwórczych w wodzie nie stanowi zagrożenia dla zdrowia ludzi- wymaga działania. W razie konieczności podjąć działania naprawcze służące poprawie jakości wody do poziomu zgodnego z wymogami dotyczącymi ochrony zdrowia ludzi przed promieniowaniem	Drugie badanie po 6 miesiącach, trzecie badanie po 6 miesiącach od poprzedniego badania. Jeżeli stężenie Ra we wstępnym monitoringu substancji promieniotwórczych nie przekracza 500 Bq/ln – wymagane jest badanie raz na rok. Jeżeli stężenie Ra we wstępnym monitoringu substancji promieniotwórczych przekracza 500 Bq/ln – wymagane jest badanie raz na 6 miesięcy.
----------------	---------	--	---

Źródło [25]

2.3. BEZPIECZEŃSTWO ZDROWOTNE WODY

2.3.1. Parametry mikrobiologiczne

Bezpieczne i niezawodne funkcjonowanie systemów zaopatrzenia w wodę wpływa istotnie na bezpieczeństwo zdrowotne konsumentów [26]. Zapewnienie bezpieczeństwa zdrowotnego wody przeznaczonej do spożycia wymaga udziału i współpracy wielu podmiotów takich jak: przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne, organy samorządowe, resort zdrowia, środowiska i infrastruktury czy gospodarki morskiej [22]. Bezpieczeństwo zdrowotne wody pitnej związane jest z chorobami powstałymi na skutek wieloletniego spożywania wody zanieczyszczonej substancjami chemicznymi, a także ryzykiem przenoszenia chorób, które wynikają z zanieczyszczeń mikrobiologicznych [27]. Zapewnienie bezpieczeństwa mikrobiologicznego dostaw wody od ujęcia do konsumenta, opiera się na zastosowaniu wielu barier, które mają na celu zapobieganie skażeniom wody pitnej lub zmniejszenia zanieczyszczenia do poziomów nieszkodliwych dla zdrowia [28]. Bezpieczeństwo wzrasta, gdy istnieją bariery, w tym właściwy dobór i obsługa szeregu etapów uzdatniania, ochrona zasobów wodnych oraz zarządzanie systemami dystrybucji, które mają na celu utrzymanie i ochronę jakości uzdatnionej wody. Preferowaną strategią jest takie podejście do zarządzania, które kładzie główny nacisk na zapobieganie lub ograniczanie przedostawania się patogenów do źródeł wody i zmniejszanie zależności od procesów oczyszczania w celu ich usunięcia [28]. Osiągnięcie niezawodności pracy systemu oraz zapewnienie konsumentom dostawy wody w odpowiedniej jakości oraz ilości wymaga wprowadzenia zintegrowanych metod analiz, ocen i kontroli ryzyka, które odnoszą się będą zarówno do producenta, dystrybutora a także konsumenta wody [26]. Najskuteczniejszym sposobem stałego zapewniania bezpieczeństwa dystrybucji wody pitnej jest podejście do zarządzania

ryzykiem, które obejmuje wszystkie etapy zaopatrzenia w wodę, od ujęcia do konsumenta [28]. Zarządzanie eksploatacją systemów zaopatrzenia w wodę (SZW) zawiera takie elementy jak: identyfikacja zagrożeń, analiza tych zagrożeń i szacowanie ryzyka, które są podstawą do wyznaczania punktów krytycznych w systemie. Takie podejścia określa się mianem planów bezpieczeństwa wody (WSP), których głównym zadaniem jest identyfikacja zdarzeń niebezpiecznych oraz ocena zagrożenia [26]. Opracowano je w celu usystematyzowania i uporządkowania długiej historii praktyk zarządzania wodą pitną oraz zapewnienia możliwości ciągłego wykorzystywania ich w zarządzaniu jakością wody pitnej. Plany bezpieczeństwa wody stanowią ewolucję koncepcji badań sanitarnych i ocen podatności, które obejmują cały system zaopatrzenia w wodę i jego działanie. Wskazane podejście czerpie z wielu zasad oraz koncepcji innych podejść do zarządzania ryzykiem, w szczególności podejścia wielobarierowego oraz oceny zagrożeń i krytycznych punktów kontroli, które stosowane są w przemyśle spożywczym. Podstawowymi celami SZW i planów bezpieczeństwa wody w zapewnianiu dobrych praktyk w zakresie zaopatrzenia w wodę pitną są: -minimalizacja prawdopodobieństwa wystąpienia niewłaściwych zjawisk, które mogą obniżyć jakość dostarczanej wody, a także wpłynąć negatywnie na odczucia bądź zdrowie konsumentów, -minimalizacja lub zapobieganie skażenia wód źródłowych, - redukcja lub usuwanie skażenia poprzez procesy uzdatniania, -zapobieganie skażeniu podczas przechowywania, dystrybucji i postępowania z wodą pitną. Cele te odnoszą się w równym stopniu do małych sieci komunalnych, dużych sieci wodociągowych oraz systemów domowych [28].

Konkretne wymagania dla wody przeznaczonej do spożycia opisują wcześniej wymienione przepisy. O przydatności wody do picia oraz jej jakości decyduje kilka czynników takich jak: - parametry chemiczne, - parametry mikrobiologiczne, - parametry wskaźnikowe, w tym wymagania organoleptyczne i fizyczne - oraz nowe rodzaje zanieczyszczeń [22].

Wybrane zagrożenia zostały przedstawione w Tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Zagrożenia mikrobiologiczne, chemiczne i fizyczne, które można znaleźć w wodzie pitnej, biofilmie w rurach i w systemach dystrybucji

Zagrożenia fizyczne			
Mętność, zapach, żelazo, barwa, zjawisko korozji			
Zagrożenia chemiczne			
Glin, antymon, arsen, bar, benzo(a)piren, kadm, chrom, cyjanek, trihalometany, kwasy octowe, N-nitrozodimetyloamina, fluor, żelazo, ołów, rtęć, nikiel, pestycydy, węglowodory, ropopochodne, selen, srebro, styren, cyna, utran, chlorek winylu.			
Zagrożenia mikrobiologiczne			
Bakterie:	Grzyby, drożdże	Wirusy	Pierwotniaki
<i>Campylobacter jejuni</i> , <i>Coli Escherichia coli</i> (niektóre szczepy) <i>Vibrio cholerae</i> , <i>Salmonella typhi</i> , inne <i>Salmonella spp.</i> , <i>Shigella</i> , <i>Legionella spp.</i> , Niegruźliczy <i>Mycobacterium spp.</i> ,	<i>Aspergillus flavus</i> , <i>Stachybotrys chartarum</i> , <i>Pseudallescheria boydi</i> , <i>Mucor</i> , <i>Sporothrix</i> , <i>Cryptococcus</i>	Adenowirusy, Norowirusy. Rotawirusy, Enterowirusy, WZW typu A i typu E, Sapowirusy	<i>Cryptosporidium hominis parvum</i> , <i>Entamoeba histolytica</i> , <i>Giardia intestinalis</i> , <i>Coclospora cayetanensis</i> , Niektóre bezkręgowce w tym roztocza wodne wioślarki i widłonogi
UWAGA: Tabela nie przedstawia wszystkich zagrożeń związanych z wodą pitną, więcej informacji zawarte jest w rozdziale 8,11,12 WHO – Wytyczne dotyczące wody pitnej (WHO 2017) [28]			

Źródło [27].

Przy ustalaniu dopuszczalnych wartości parametrycznych należy kierować się bezpieczeństwem zdrowotnym konsumentów. Taki stosunek do wartości parametrycznych dla wybranych substancji występujących w wodzie pozwala zapewnić wysoki poziom ochrony zdrowia, a także minimalizować ryzyko zdrowotne konsumentów, które związane jest ze spożywaniem wody o niepoprawnej jakości [5].

Pod względem mikrobiologicznym przyczynami dyskwalifikującymi jakość wody, które mogą narazić konsumentów na ryzyko chorób układu pokarmowego oraz innych chorób zakaźnych, są awarie sieci wodociągowych (np. naprawy rur), klęski żywiołowe (np.

powódź), niewystarczająca ochrona zasobów wodnych, nieskuteczne uzdatnianie wody, a także błędy w zarządzaniu instalacjami w budynkach [25].

2.3.2. Zagrożenia mikrobiologiczne związane z wodą pitną

Najbardziej rozpowszechnionym oraz najczęstszym zagrożeniem dla zdrowia związanym z wodą pitną są choroby zakaźne wywoływane przez wirusy, bakterie chorobotwórcze, pasożyty (np. robaki pasożytnicze i pierwotniaki) oraz grzyby i drożdże [28]. Wirusy są najmniejszymi patogenami, dlatego trudniej jest je usunąć za pomocą procesów fizycznych takich jak filtracja. Niektóre z nich mogą być mniej wrażliwe na dezynfekcję niż pasożyty i bakterie. Wirusy w wodzie mogą utrzymywać się przez długi czas, ale ich dawki zakaźne są zazwyczaj niskie. Szacuje się, że wydalane wraz z wydzielinami zwierząt i ludzi jest ponad 100 typów wirusów chorobotwórczych [28, 29].

Bakterie są grupą patogenów najbardziej wrażliwą na inaktywację, poprzez dezynfekcję [28]. Mikroorganizmy występujące w wodzie podzielić można na trzy grupy: drobnoustroje wodne, które na ogół są nieszkodliwe dla człowieka; drobnoustroje glebowe pochodzące z innego ekosystemu – sptukiwane do wody wraz z opadami, również nieszkodliwe dla ludzi i mikroorganizmy ściekowe, które są chorobotwórcze dla człowieka [29]. Pierwotniaki występują nie tylko w wodach powierzchniowych, ale także w wodzie przeznaczonej do spożycia. Formy przetrwalnikowe odporne są na niekorzystne czynniki zewnętrzne, dlatego też mogą utrzymywać się w środowisku naturalnym przez wiele miesięcy [29]. Najczęstszą przyczyną pogorszenia stanu zdrowia na skutek spożycia wody o nieprawidłowej jakości pod względem mikrobiologicznym jest jej skażenie odchodami pochodzenia ludzkiego bądź zwierzęcego. Na kałowe zanieczyszczenie wody wskazuje obecność w badanej próbce enetrokoków oraz bakterii *Escherichia coli*. Jest to bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia konsumentów i stanowi podstawę do wydania oceny o braku przydatności wody do spożycia [22]. Nie jest to jednak jedyne źródło narażenia, które może mieć znaczący wpływ na zdrowie konsumenta. Woda może stanowić istotny rezerwuar organizmów zakaźnych. Wodno-pochodne czynniki chorobotwórcze przedostają się do organizmu człowieka różnymi drogami: inhalacyjną (np. wdychanie aerozoli), pokarmową, kontaktem międzyludzkim, w wyniku styczności ze skórą poprzez zadrapania, błony śluzowe czy zranienia [29]. Niektóre patogeny mogą prowadzić do poważnych chorób np. cholera, tyfus,

zakaźne zapalenie wątroby oraz choroby wywołane przez *E. coli*. Inne patogeny powodują mniej poważne skutki np.: biegunkę. Wszystko to zależy od warunków lokalnych, częstotliwości występowania oraz dotkliwości chorób przenoszonych przez wodę [30]. Ważne jest, aby dopuszczalna obecność patogenów w wodzie pitnej była regulowana i systematycznie monitorowana zgodnie z wytycznymi przepisów krajowych.

Bakterie najczęściej izolowane w wodzie pitnej.

a) *Escherichia coli* i bakterie grupy coli

Escherichia coli jest gram-ujemną bakterią, wchodzącą w skład fizjologicznej flory bakteryjnej jelita grubego zwierząt oraz ludzi. Mikroorganizm ten nie wytwarza przetrwalników, przez co wykrycie jej w próbce wody wskazuje na „świeże” zanieczyszczenie w matrycy. Obecność *E. coli* jednoznacznie wskazuje na skażenie wody ściekami zawierającymi odchody. Występowanie ich w wodzie może być również przyczyną zanieczyszczenia wtórnego występującego po modernizacji instalacji wodociągowej, niepoprawnego czyszczenia po przeprowadzonej naprawie sieci. Pałeczki te mogą być czynnikiem etiologicznym infekcji zarówno w obrębie układu pokarmowego jak i poza nim. Istnieje wiele odmian serologicznych co ułatwia identyfikację tych, które są bezwzględnie chorobotwórcze dla człowieka. Wartość parametru według rozporządzenia wynosi 0 jtk bądź NPL/100 ml [22]. Bakterie giną w temp. 60 stopni Celsjusza, nie jest to bakteria wytrzymała, ale pojawienie się jej w wodzie sygnalizuje obecność innych mikroorganizmów, które są bardziej szkodliwe. Dlatego, jeżeli w wodzie występują bakterie *Escherichia coli* nie powinno się jej spożywać, myć owoców i warzyw czy przygotowywać cokolwiek na jej bazie bez uprzedniego przegotowania. Skażenie bakteriami *Escherichia coli* powoduje wymioty, którym często towarzyszą bóle brzucha oraz biegunka. Aby pozbyć się bakterii z wody w pierwszej kolejności należy przeprowadzić dezynfekcję (najczęściej chlorowanie) instalacji. [30, 31].

Bakterie grupy coli występują w środowisku naturalnym, m.in. w wodach powierzchniowych, odchodach, glebie oraz rozkładających się resztkach roślinnych [32]. Ich obecność wskazuje na nieodpowiednie uzdatnianie wody, nadmierną ilość substancji odżywczych lub wtórne zanieczyszczenie. Mogą powodować zakażenie dróg moczowych oraz posocznicy [33]. Do bakterii grupy coli zalicza się bakterie z rodzaju *Enterobacter*,

Klebsiella, *Citrobacter* oraz *Serratia*. Bakterie grupy coli należą do pałeczek jelitowych z rodziny *Enterobacteriaceae*. Wiele rodzajów rodziny *Enterobacteriaceae* (np. rodzaje *Escherichia*, *Enterobacter* czy *Klebsiella*) zasiedlają jelita zdrowych ludzi i zwierząt, ale mogą też naturalnie zasiedlać glebę, wodę bądź materiał roślinny. Bakterie tej grupy są gram-ujemnymi, często urzęsionymi pałeczkami o niewielkich wymaganiach odżywczych [31].

Bakterie rodzaju *Citrobacter* są mikrobami oportunistycznymi, które poza jelitem człowieka wywołują zakażenia dróg moczowych i oddechowych, mogą także wykazywać szeroki zakres oporności na antybiotyki będąc powodem infekcji szpitalnych [31].

Bakterie *Klebsiella*, *Enterobacter* i *Serratia* mają podobny profil biochemiczny. Pałeczki z rodzaju *Enterobacter* są powodem znaczącej liczby przypadków zakażeń szpitalnych. Są one odporne na działanie środków dezynfekcyjnych, wywołują zakażenia ran, zapalenie wsierdza, a także podobnie jak *Citrobacter* - zakażenie dróg moczowych. Spośród gatunków *Klebsiella*, najważniejsze znaczenie ma *Klebsiella pneumoniae* - pałeczka zapalenia płuc, która odpowiada za groźne infekcje m.in. zapalenie płuc oraz zapalenie dróg moczowych [31].

Występowanie tych bakterii może wskazywać na powstanie biofilmu, który „porasta” systemy dystrybucji wody. O obecności bakterii w instalacjach wodnych decyduje m.in. ilość organicznych składników odżywczych, temperatura, stężenie biocydu, materiał z jakiego wykonano system dystrybucji [33].

Należy zwrócić uwagę, że przeżywalność i zdolność do namnażania bakterii grupy coli jest zmienna a najbardziej wrażliwą jest *E. coli*. Bardzo długo w instalacjach wodnych może występować z kolei *Klebsiella*, która tworzy biofilm i obniża skuteczność procesów mycia i dezynfekcji [33]. Jeżeli bakterie grupy coli nie wykryje się na etapie uzdatniania, ale pojawiają się one w dalszych systemach dystrybucji wody, może dochodzić do tzw. wtórnego zanieczyszczenia wody. Każdorazowe wykrycie tych mikrobów powinno skutkować identyfikacją przyczyny zanieczyszczenia i działaniami korygującymi, mającymi na celu przywrócenie pożądanej jakości wody. Wartość parametryczna według rozporządzenia dla wody do spożycia jest taka sama jak dla *Escherichia coli* [33].

b) *Clostridium perfringens*

Laseczki z rodzaju *Clostridium* łącznie z przetrwalnikami, zalicza się do organizmów beztlenowych. Charakterystycznym przedstawicielem tej grupy jest gatunek *Clostridium*

perfringens, który występuje w glebie oraz ściekach, odchodach, lecz w mniejszych ilościach niż *E. coli* [8]. Bakteria ta wytwarza 14 czynników toksycznych, powoduje zgorzel gazową oraz zatrucia pokarmowe i biegunki [29]. Przetrwalniki tych bakterii są odporne na dezynfekcję, mogą przetrwać w wodzie znacznie dłużej niż bakterie z grupy coli, co czyni je wskaźnikiem odległego w czasie zanieczyszczenia wody [29]. Dopuszczalna wartość parametru wynosi 0 jtk/100 ml [22].

c) Enterokoki – paciorkowce kałowe

Paciorkowce kałowe (enterokoki) to gram-dodatnie żyjące w środowisku dłużej niż bakterie z grupy coli, są odporne na działanie chloru [34]. Wykazują się dużą odpornością na trudne warunki środowiskowe. Paciorkowce kałowe odporne są na wysuszenie, dlatego mogą pomóc w kontroli jakości wody prowadzonej po naprawie sieci wodociągowej [32]. Większość z nich stanowi florę jelitową ssaków i ptaków, niektóre gatunki można wyizolować z wody. Przejściowo znajdują się na skórze, w drogach moczowych i pochwie. Enterokoki to patogeny oportunistyczne, które mogą wywołać infekcje poza swoim fizjologicznym miejscem bytowania, głównie u osób z obniżoną odpornością. Wśród czynników ich chorobotwórczości zidentyfikowano szereg substancji ułatwiających kolonizację np. białka wiążące fibrynogen i kolagen, a także enzymy (hialuronidazę, żelatynazę, proteinazę serynową). W dużej mierze za powstanie i rozprzestrzenianie się infekcji odpowiedzialna jest ich szeroka wielooporność na antybiotyki (naturalna i nabyta) [31]. Według aktualnego Rozporządzenia Ministra Zdrowia wartość parametryczna dla enterokoków wynosi 0 jtk/100 ml [22].

d) Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C

Bakterie oznaczane w tej temperaturze to naturalne mikroby występujące w glebie czy wodzie. Jeśli występują licznie, wskazują na zanieczyszczenia organiczne. Dla człowieka mikroorganizmy te nie stanowią poważnego zagrożenia, ponieważ nie przeżyją w ciele z uwagi na wyższą temperaturę ciała. Mikroorganizmy te generalnie nie stanowią zagrożenia dla zdrowia ludzi, jednak niektóre z nich mogą być patogenami oportunistycznymi. Mianem tym określa się mikroorganizmy, które nie stanowią zagrożenia dla osób zdrowych, mogą stać się przyczyną zachorowań np.: u osób z upośledzeniem odporności różnego pochodzenia, osób przebywających w szpitalach na oddziałach intensywnej opieki czy

salach pooperacyjnych [35]. Ogólna liczba mikroorganizmów powinna być monitorowana ze względu na wytwarzane przez mikroby lipopolisacharydy ściany komórkowej, które mogą mieć działanie toksyczne (np. enterotoksyny bakterii chorobotwórczych) [35]. Zaleca się, aby parametr ten nie przekraczał 100 jtk/1ml w wodzie wprowadzanej do sieci oraz 200 jtk/1 ml w wodzie kranowej u konsumenta [22].

2.3.3. Analiza przekroczeń parametrów mikrobiologicznych

Dopuszczalna obecność mikroorganizmów w wodzie przeznaczonej do spożycia jest systematycznie monitorowana - zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 2017 roku. Woda musi być wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych by nie stanowić potencjalnego zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Czynniki chorobotwórcze pochodzące z wody mogą przedostawać do organizmu człowieka drogą pokarmową, inhalacyjną (wdychanie aerozoli wodnych) oraz w wyniku styczności ze skórą (błony śluzowe, zadrapania, zranienia). Ważna jest ilość i rodzaj mikroorganizmów obecnych w wodzie. Organy Państwowej Inspekcji Sanitarnej na bieżąco analizują wyniki badań wody przeznaczonej do spożycia, wykonanych zarówno w ramach nadzoru sprawowanego przez Inspekcję Sanitarną, jak również otrzymane od podmiotów prowadzących zbiorowe zaopatrzenie. W zależności od wyników podejmują działania zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia [22]. Występowanie w wodzie mikroorganizmów, takich jak *Escherichia coli* i enterokoki (paciorkowce kałowe), bytujących zwykle w odchodach ludzi i zwierząt wskazuje na zanieczyszczenia typu kałowego. Parametry te stanowią swoisty wskaźnik zanieczyszczenia mikrobiologicznego wody i ich obecność w wodzie wiąże się z koniecznością podjęcia działań i wyeliminowanie przyczyny pogorszenia jakości wody. Jednym z kryteriów zanieczyszczenia fekalnego wody (*Escherichia coli* i enterokoki) jest to, że stale występują w kale ludzi i zwierząt. Charakteryzują się również dłuższym okresem przeżywalności w środowisku wodnym od przeżywalności mikroorganizmów chorobotwórczych.

Gorsza jakość wody w zakresie parametrów mikrobiologicznych spowodowana była w większości przypadków awariami urządzeń, brakiem właściwej dezynfekcji po dokonanej konserwacji, spadkami ciśnienia wody, złym stanem technicznym instalacji wodociągowej, małym rozbiorem wody lub brakiem regularnego płukania sieci. W niektórych przypadkach

nie udało się ustalić bezpośredniej przyczyny niewłaściwej jakości bakteriologicznej wody w systemie dystrybucji.

W wodociągach, w których stwierdzono niewłaściwą jakość wody, administratorzy podejmowali działania wskazania przyczyn występowania w wodzie przekroczeń dopuszczalnych parametrów, zwiększali częstotliwość poboru próbek wody w ramach kontroli wewnętrznej. W zależności od wyników badań podejmowano działania naprawcze takie jak: intensyfikowanie płukania złóż filtracyjnych lub ich wymiana; korekta procesów uzdatniania i dezynfekcji; płukanie i dezynfekowanie odcinków sieci wodociągowej oraz urządzeń uzdatniających; usuwanie awarii sieci wodociągowej [74].

3. WALIDACJA METOD BADAWCZYCH W AKREDYTOWANYM LABORATORIUM

Praca w akredytowanym laboratorium badawczym to nie tylko wykonanie badań próbek, ale również system jakości zgodny z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” [36].

Te ogólne wymagania dotyczą zasobów:

- personelu,
- pomieszczeń i warunków środowiskowych,
- wyposażenia,
- spójności pomiarowej ,
- wyrobów i usług dostarczanych z zewnątrz.

Wymagania dotyczące procesu:

- przegląd zapytań, ofert i umów,
- **wybór, weryfikacja i walidacja metod,**
- pobieranie próbek,
- postępowaniu z obiektami podlegającymi wzorcowaniu,
- zapisów technicznych,
- ocenie niepewności,
- potwierdzeniu ważności wyników,
- raportowanie wyników,
- skarg,
- prac niezgodnych z wymaganiami,
- nadzorowaniu danych i zarządzaniu informacją.

Wymagania dotyczące zarządzania (dokumentacja systemu zarządzania, nadzór nad dokumentami i zapisami systemu zarządzania, szacowanie ryzyka, działania korygujące, audyty wewnętrzne oraz przeglądy zarządzania) [36].

Praca w laboratorium to znacznie więcej niż tylko realizacja badań próbek pobranych i dostarczonych do oznaczeń. To złożony proces, który wymaga precyzji, dokładności i zaangażowania na każdym etapie. Większą część naszej pracy badawczej zajmuje system jakości, który narzuca dostosowanie znormalizowanych metod lub nieznormalizowanych do

warunków i sprzętu, którym dysponuje laboratorium. Laboratorium Badania Wody jest laboratorium akredytowanym przez Polskie Centrum Akredytacji i ten certyfikat właśnie narzuca pewne zachowania. Należy do nich: prowadzenie zapisów systemowych środowiskowych, wzorcowaniu sprzętów miarowych (spektrofotometry, termometry, pH-metry, konduktometry, mętnościomierze), legalizacji (wagi), sprawdzaniu (wszystkie urządzenia miarowe, cieplarki, wagi).

W niniejszej pracy przedstawiono niewielką część systemu zarządzania laboratorium badawczym, czyli wyborem metody, walidacją, weryfikacją i potwierdzeniem tej metody. Istotną kwestią jest, aby wybrana metoda zarówno znormalizowana jak i nieznormalizowana np. nota aplikacyjna, była stabilna w danej jednostce badawczej.

3.1. WYBÓR I WERYFIKACJA METODY

Laboratorium stosuje metody badań, które spełniają wymagania klienta, są właściwe do badań, których się podejmuje, są wymagane przepisami prawa w obszarach regulowanych, gwarantują poprawność uzyskiwanych wyników oraz są sprawdzone w warunkach danej jednostki badawczej.

Laboratorium wykonuje badania, zgodnie z metodami udokumentowanymi w: Polskich Normach, opublikowanymi w zbiorach wydawanych przez uznane organizacje krajowe i międzynarodowe, własnych procedurach badawczych opracowanych (np.: wg wytycznych PZH), notach aplikacyjnych oraz opartych o instrukcje producenta gotowych testów chemicznych.

Metody badań zawarte w Polskich Normach i/lub międzynarodowych mogą być uzupełnione o pewne zmiany lub szczegóły analityczne niewpływające merytorycznie na zasadę metody, opisane w instrukcjach uzupełniających. Laboratorium musi posiadać wykaz badań i metod badawczych stosowanych oraz zapewnia stosowanie ostatniej ważnej wersji normy.

Procedury badawcze, instrukcje robocze, przepisy prawne, normy są dostępne dla pracowników wykonujących i nadzorujących badania, w miejscu wykonywania badań. W laboratorium sporządza się i aktualizuje wykaz norm i procedur badawczych zgodnie z ustaleniami procedury systemu zarządzania. [37].

Odstępstwa od metod badań dopuszcza się tylko wówczas, jeżeli nie wpływają one negatywnie na wyniki badań, są udokumentowane, technicznie uzasadnione oraz zaakceptowane przez klienta.

Wszystkie metody badawcze przed zastosowaniem są zwalidowane i/lub zweryfikowane. Laboratorium przeprowadza proces walidacji i weryfikacji poprzez sprawdzenie metody w warunkach laboratoryjnych. Metody znormalizowane lub zaczerpnięte ze zbiorów uznanych organizacji podlegają weryfikacji, celem potwierdzenia określonych i podanych w opisie metody cech charakterystyki, tj. możliwości realizacji w warunkach laboratoryjnych lub dane dotyczące cech charakterystycznych podaje przepis prawny. W przypadku, gdy w metodzie znormalizowanej nie podano cech charakterystyki, metoda jest poddawana weryfikacji w ustalonym zakresie. Metody badań są poddawane walidacji i/lub weryfikacji zgodnie z zasadami określonymi w procedurze „Walidacja i weryfikacja metod badawczych”. Laboratorium zapisuje otrzymane wyniki, sposób postępowania walidacyjnego oraz stwierdzenie dotyczące tego, czy metoda jest właściwa do zamierzonego zastosowania.

W laboratorium zapewnione jest właściwe postępowanie z obiektami do badań. Podczas przechowywania, przemieszczania, przygotowywania i wykonywania badań. Laboratorium zapewnia, że w próbkach nie znajdą zmiany mogące mieć wpływ na poprawność wyników, zachowana będzie tożsamość próbek oraz ochrona interesów klienta i Laboratorium. Pracownik wykonujący analizę jest odpowiedzialny za sprawdzenie przed wykonaniem oznaczania sprawności wyposażenia oraz kompletności dokumentów i zapisów dla badanej próbki, oraz za prowadzenie zapisów z analiz laboratoryjnych. Przyjmowanie próbek odbywa się w miejscu wyznaczonym. Próbki do badań przyjmuje upoważniony personel zapisując anomalie lub odstępstwa od stanu normalnego. W przypadku wystąpienia wątpliwości - próbka nie nadaje się do badania, laboratorium porozumiewa się z klientem w celu uzgodnienia dalszego postępowania. Przyjętym do badania próbkom nadawane jest niepowtarzalne oznakowanie umożliwiające ich identyfikację podczas różnych etapów badania. Próbki są przechowywane w sposób zapewniający ich trwałość i integralność.

Laboratorium zapewnia i stosuje odpowiedni nadzór nad zapisami (technicznymi) obejmujący identyfikację, gromadzenie, oznaczanie, dostęp, katalogowanie, przechowywanie, utrzymywanie oraz niszczenie zapisów technicznych. Zapisy są dowodem wykonania pewnego działania, zawierają wszystkie niezbędne dane i informacje na

podstawie, których możliwe jest odtworzenie tego działania. Zapisy techniczne dotyczą: nadzoru nad dokumentami, przeglądu zapytań, ofert i umów, obsługi klienta, skarg, nadzorowania niezgodnych z wymaganiami badań, personelu, warunków środowiskowych pomieszczeń, metod badań w tym walidacji/sprawdzenia, wyposażenia pomiarowego, pobierania próbek lub postępowania z próbkami, wykonania badań, zapewnienia miarodajności wyników badań. Zasady tworzenia, w tym wzory zapisów i inne szczegółowe ustalenia związane z danym zapisem, przedstawiają procedury systemu zarządzania, instrukcje ogólne, instrukcje robocze, w których zapisy te przywołano. Zapisy mogą być tworzone tradycyjnie na papierze i w formie elektronicznej. Przez ustalony czas Laboratorium przechowuje zapisy źródłowe dotyczące badań, zapisy dotyczące personelu oraz kopie każdego wydanego sprawozdania z badania. Zapisy dotyczące każdego badania zawierają informacje identyfikujące czynniki wpływające na niepewność pomiaru oraz umożliwiające powtórzenie badania w warunkach możliwie jak najbliższych tym, w jakich wykonano je pierwotnie. Zapisy obejmują identyfikacje personelu uprawnionego do wykonywania danych badań lub sprawdzenia wyników. Obserwacje, dane i obliczenia zapisywane są w chwili ich wykonania. Możliwa jest identyfikacja zapisów w odniesieniu do określonego zadania. Zapisy są chronione w celu zachowania poufności i praw własności klienta. Dostęp do przechowywanych zapisów mają pracownicy, auditorzy wewnętrzni, auditorzy jednostki akredytującej [37].

Laboratorium ocenia niepewność pomiaru identyfikując wszystkie źródła niepewności tworząc budżet niepewności.

Potwierdzenie ważności wyników - laboratorium zapewnia monitorowanie przebiegu badań, w celu bieżącej oceny jakości analiz i jeśli to konieczne, natychmiastowego podejmowania działań, aby w końcowym efekcie uzyskać pełne zadowolenie klienta. Kierownik jest odpowiedzialny za ustalenie programu monitorowania ważności wyników dla każdego badania lub rodzaju badań oraz za nadzór nad zapisami i całością dokumentacji związanej z zapewnieniem ważności wyników badań. Za realizację programu monitorowania ważności wyników oraz prowadzenie zapisów z badań próbek kontrolnych odpowiedzialni są pracownicy wykonujący badania. Laboratorium monitoruje ważność wyników badań, stosując odpowiednie metody, w tym:

- korzystanie z materiałów odniesienia,
- korzystanie z alternatywnego wyposażenia z zachowaniem spójności pomiarowej,

- monitorowanie poprawności działania wyposażenia pomiarowego,
- monitorowanie jakości badań przy użyciu technik statystycznych,
- obejmujących stosowanie kart kontrolnych dla analiz pojedynczych,
- analiz powtórzonych (próbek rzeczywistych, certyfikowanych materiałów odniesienia), ślepych, szczepów wzorcowych,
- uczestnictwo w badaniach biegłości.

Uzyskane dane z realizacji programów monitorowania ważności wyników badań są zapisywane w zeszytach analitycznych lub na kartach kontrolnych w sposób umożliwiający śledzenie kierunków ich zmian. Poszczególne pracownie uczestniczą w programie badań biegłości w zakresie oznaczeń fizyko-chemicznych i mikrobiologicznych wody.

Wyniki badań są przedstawiane w formie sprawozdania z badań, dokładnie, jasno, jednoznacznie i obiektywnie, zgodnie z przyjętym systemem. Sprawozdanie z badań zawiera wszystkie informacje uzgodnione z klientem i niezbędne do interpretacji wyników badania oraz wszystkie informacje wymagane w zastosowanej metodzie. Klient otrzymuje sprawozdanie w sposób z nim ustalony. Wszystkie dane zamieszczone w sprawozdaniu są sprawdzane przed przeniesieniem na sprawozdanie. Sprawozdanie z badań jest autoryzowane przez osoby posiadające upoważnienie do autoryzacji sprawozdań z badań. Każde sprawozdanie z badań posiada indywidualne oznaczenie. Sprawozdanie z badań jest sporządzane w zależności od potrzeb klienta w odpowiedniej liczbie egzemplarzy. Jeden egzemplarz sprawozdania pozostaje w Laboratorium jako element zapisów technicznych. Sprawozdanie jest przekazywane klientowi zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami w trakcie przeglądu zlecenia za potwierdzeniem odbioru [37].

3.2. TERMINOLOGIA, POJĘCIA PODSTAWOWE I OGÓLNE ORAZ TERMINY Z NIMI ZWIĄZANE

Walidacja - potwierdzenie przez przedstawienie dowodu obiektywnego, że zostały spełnione wymagania dotyczące konkretnego zamierzonego użycia lub zastosowania (PN-EN ISO 9000:2015-10) [38].

Metoda pomiarowa – ogólny opis logicznego uporządkowania działań wykonywanych przy pomiarze (PKN-ISO/IEC Guide 99:2010) [39].

Procedura pomiarowa – szczegółowy opis pomiaru pozostający w zgodności z jedną lub więcej zasad pomiaru oraz z daną metodą pomiarową, oparty na modelu pomiaru, i zawierający sposób obliczeń niezbędnych do otrzymania wyniku pomiaru [39].

Weryfikacja (sprawdzenie) – zapewnienie obiektywnego dowodu, że dany przedmiot spełnia określone wymagania, gdzie określone wymagania są adekwatne do zamierzonego zastosowania [39].

Poprawność - jest to wartość błędu systematycznego wyznaczona jako różnica pomiędzy wartością średnią z serii pomiarów a wartością prawdziwą reprezentowaną przez mierzony wzorzec lub materiał odniesienia [40].

Precyzja – charakteryzuje rozrzut uzyskanych wyników oznaczeń wokół wartości średniej. Jest określana na podstawie odchylenia standardowego dla próbek na danym poziomie stężeń w danej serii pomiarów. Precyzja wiąże się z błędami przypadkowymi i jest miarą rozrzutu wyników pomiaru wokół wartości średniej. Wyrażana zwykle za pomocą odchylenia standardowego. Im większe odchylenie standardowe tym precyzja jest mniejsza [40].

Precyzja pośrednia – długoterminowe określenie procesu pomiarowego (do jego wyznaczenia wykorzystuje się serię pomiarów) w danym laboratorium w kilkutygodniowym okresie [41].

Powtarzalność – precyzja wyników uzyskanych w tych samych warunkach pomiarowych. Zwykle wyrażana za pomocą odchylenia standardowego powtarzalności, wariancji lub współczynnika zmienności [41].

Granica oznaczalności – najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczenia daną metodą analityczną z założoną dokładnością i precyzją [41].

Granica wykrywalności - najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie substancji możliwe do wykrycia za pomocą danej metody analitycznej z określonym prawdopodobieństwem [41].

Niepewność - parametr związany z wynikiem pomiaru charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wartości mierzonej [41].

Niepewność złożona – standardowa niepewność wyniku pomiaru, której wartość jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy [41]

Powtarzalność mikrobiologiczna polega na wykonaniu 3 różnych próbek (próbki naturalnie zanieczyszczone próbki rzeczywiste (w naszym przypadku matrycą jest

woda studzienna z domieszką wody wodociągowej). Każda próbka zostaje 10-krotnie posiana w warunkach powtarzalnych (przez tego samego analityka tego samego dnia, w tym samym przybliżonym czasie. Wszystkie próbki inkubowane są w tej samej cieplarni. Każdy analityk liczy 30 próbek tylko jeden raz [42].

Indywidualna niepewność zliczania – polega na odczycie przez każdego analityka tej samej płytki dwukrotnie w odstępie wynoszącym maksymalnie godzinę. Płytki wybrane są losowo, z liczbą kolonii >20 jtk. [42].

Wewnątrzlaboratoryjna niepewność zliczania polega na dwukrotnym zliczaniu jednej losowo wybranej płytki posianej w różnych dniach przez wszystkich analityków [42].

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna – wszyscy analitycy wykonują dwukrotną analizę kilku próbek. Analiza przeprowadzona jest w warunkach zmiennych tj.: w różnym czasie, różne cieplarki, różne dni, różne próbki [42]

4. TEORETYCZNE UWARUNKOWANIA WALIDACJI/WERYFIKACJI PROCESU BADAWCZEGO NA PODSTAWIE LITERATURY

4.1. REGRESJA LINIOWA

W chemii analitycznej najczęściej występującą zależnością jest zależność liniowa. W celu wyznaczenia zależności funkcyjnej wiążącej sygnał wyjściowy z zawartością analitu stosuje się głównie metodą regresji liniowej. W ten sposób wyznacza się parametry walidacyjne metody analitycznej takie jak jednorodność wariacji, granica wykrywalności, oznaczalności, równanie regresji liniowej (4.1.) przedstawia zależność liniową między wskazaniami przyrządu pomiarowego y , a stężeniem analitu x i przyjmuje postać.

$$y = a + bx \quad (4.1.)$$

Liniowość wyznacza współczynnik korelacji liniowej r .

Obliczenia współczynnika korelacji liniowej r wykonano wg (wzoru 4.2.)

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{\sqrt{[n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2][n \cdot \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2]} \quad (4.2.)$$

gdzie:

x_i - wartość stężenia i -tego wzorca

y_i - wartość średnia z odczytów absorbancji i -tego wzorca

n - ilość wzorców

Z uzyskanych wyników pomiarów należy:

- sporządzono wykres $y=f(x)$, wizualnie sprawdzono liniowość, punkt odbiegający odrzucono, ponownie sprawdzono liniowość,
- obliczono współczynnik korelacji liniowej i zbadano jego istotność.

Oceniono według kryterium, jeżeli:

$r \geq 0.997$ - Występuje zależność liniowa.

$r < 0.997$ - Podejrzenie wystąpienia funkcji nieliniowej [40].

Należy zwiększyć liczbę stężeń wzorcowych do 10 lub przyjąć ten rodzaj funkcji, któremu odpowiada największa wartość współczynnika r .

4.2. WYZNACZANIE WSPÓŁCZYNNIKÓW KRZYWEJ WZORCOWEJ

a) współczynnik nachylenia – czułość metody

W analizie klasycznej parametrami charakteryzującymi liczbowo czułość są stężenie graniczne i minimum wykrywania. Stężenie graniczne jest to najmniejsze stężenie substancji

w roztworze, które można jeszcze wykryć daną metodą. Minimum wykrywania jest to najmniejsza ilość substancji, która można jeszcze wykryć za pomocą danej metody w ustalonych warunkach wykonania reakcji. W analizie instrumentalnej miarą czułości jest współczynnik nachylenia krzywej wzorcowania i można go obliczyć metodą najmniejszych kwadratów dla równania regresji liniowej $y = a + bx$, ze wzoru 4.3.

- Obliczenia współczynnika nachylenia krzywej wzorcowej b :

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i) \cdot (\sum_{i=1}^n y_i)}{n}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}} \quad (4.3.)$$

gdzie:

x_i - wartość stężenia i -tego wzorca

y_i - wartość średnia z odczytów absorbancji i -tego wzorca

n - ilość wzorców

- Odchylenia standardowego współczynnika nachylenia S_b obliczono ze wzoru 4.4.

$$S_b = \sqrt{\frac{[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2 \cdot (1-r^2)]}{n^3 [\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\bar{x})^2]}} \quad (4.4.)$$

gdzie:

x_i - wartość stężenia i -tego wzorca x

\bar{x} - średnia wartość zakresu skali wzorców

r - współczynnik korelacji liniowej

n - ilość wzorców

- Przedziału ufności dla współczynnika nachylenia Δb wyliczono ze wzoru 4.5.

$$\Delta b \pm S_b \times t_{\alpha, f} \quad (4.5.)$$

gdzie:

S_b - odchylenie standardowe współczynnika nachylenia

$t_{\alpha, f}$ - wartość statystyki rozkładu t-Studenta odczytana z tablic dla $\alpha = 0,05$ i $f = n-2$

(Tabela 4.2.)

- Wartości doświadczalną rozkładu t-Studenta obliczono wg wzoru 4.6.

$$t_{obl} = \frac{b}{S_b} \quad (4.6.)$$

gdzie:

b - współczynnik nachylenia

S_b - odchylenie standardowe współczynnika nachylenia

Sposób postępowania analitycznego i wyniki pomiarów analogiczny jak w przypadku zakresu roboczego w punkcie 4.3.

Kryterium oceny - obliczoną wartość t_{obl} porównano z wartością krytyczną t_{kryt} rozkładu t-Studenta dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i liczby stopni swobody $f=n-2$ (Tabela 4.2.)

Jeżeli:

$t_{obl} \geq t_{kryt}$ - Współczynnik nachylenia jest istotny.

$t_{obl} < t_{kryt}$ - Współczynnik nachylenia równy zero. Metoda analityczna o złej precyzji.

Należy zwiększyć liczbę stężeń do 10 lub poszukać nowej metody analitycznej.

b) Wyznaczenie współczynnika przesunięcia a

- Obliczono współczynnik przesunięcia wg wzoru 4.7

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (4.7)$$

gdzie:

\bar{y} - wartość średnia z odczytów absorbancji

\bar{x} - średnia wartość zakresu skali wzorców

- Odchylenie standardowe współczynnika przesunięcia obliczono wg 4.8

$$Sa = \sqrt{\frac{[n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2] \cdot (1-r^2)}{n^2 [\sum_{i=1}^n x_i^2 - n(\bar{x})^2]}} \quad (4.8)$$

gdzie:

x_i - wartość stężenia i-tego wzorca

\bar{x} - średnia wartość zakresu skali wzorców

r - współczynnik korelacji liniowej

n - ilość wzorców

- Obliczono przedział ufności dla współczynnika przesunięcia wg 4.9

$$\Delta a \pm Sa \times t_{\alpha, f} \quad (4.9)$$

gdzie:

Sa - odchylenia standardowe współczynnika przesunięcia

$t_{\alpha, f}$ - wartość statystyczna rozkładu t-Studenta odczytana z tablic dla $\alpha = 0,05$ i $f = n-2$

(Tabela 4.2.)

- Obliczono wartość doświadczalną rozkładu t-Studenta t_{obl} wg 4.10

$$t_{obl} = \frac{a}{S_a} \quad (4.10)$$

Sposób postępowania analitycznego i wyniki pomiarów analogicznie jak w przypadku zakresu roboczego punkcie 4.3

Z uzyskanych wyników pomiarowych obliczono wartość:

- współczynnika przesunięcia a ,
- odchylenia standardowego współczynnika przesunięcia S_a ,
- przedziału ufności dla współczynnika przesunięcia Δa .

Kryterium oceny - obliczoną wartość t_{obl} porównuje się z wartością krytyczną t_{kryt} rozkładu t-Studenta dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i liczby stopni swobody $f = n-2$ (Tabela 4.2.)

Jeżeli:

$t_{obl} \geq t_{kryt}$ - Współczynnik przesunięcia jest istotny. Można wyznaczyć współczynnik zmienności metody

$t_{obl} < t_{kryt}$ - Współczynnik przesunięcia równy zero. Równanie regresji ma postać $y=bx$.

Można wyznaczyć faktor $F = \frac{1}{b}$

c) Wyznaczanie współczynnika zmienności krzywej wzorcowej

Współczynnik zmienności metody charakteryzuje precyzję metody instrumentalnej.

- Resztowe odchylenie standardowe S_y obliczono wg wzoru 4.11.

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n y_i^2 - a \cdot \sum_{i=1}^n y_i - b \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)}{m-2}} \quad (4.11)$$

gdzie:

y_i - wartość absorbancji i-tego stężenia roztworu wzorcowego

x_i - wartość i-tego stężenia roztworu wzorcowego

m - ilość wzorców

- Obliczono odchylenie standardowe S_m zgodnie z wzorem 4.12.

$$S_m = \frac{S_y}{b} \quad (4.12.)$$

gdzie:

S_y - resztowe odchylenie standardowe

b - współczynnik nachylenia

- oznaczenie współczynnika zmienności krzywej wzorcowej v_m obliczono wg 4.13

$$v_m = \frac{S_m}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (4.13)$$

gdzie:

S_m - odchylenie standardowe metody

\bar{x} - średnia wartość zakresu skali wzorców

4.3. JEDNORODNOŚĆ WARIANCJI

W celu określenia właściwego doboru zakresu roboczego sprawdza się jednorodność wariacji dla najniższego (pierwszy wzorzec) i najwyższego (ostatni wzorzec stężenia wybranego zakresu roboczego) według wzoru (4.14.).

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^i (x_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad \text{dla} \quad \bar{y} = \frac{\sum_{j=1}^i x_{i,j}}{n_i} \quad (4.14)$$

gdzie:

$y_{i,j}$ - j-ta wartość dla stężenia x_i

\bar{y}_i - średnia wartość z wartości $y_{i,j}$ dla próbek wzorcowych o stężeniu x_i ,

n_i - liczba powtórzeń

- sprawdzenie jednorodności precyzji skrajnych wzorców - wg wzoru (4.15.)

$$F_{obl} = \frac{S_n^2}{S_1^2} \quad \text{dla} \quad S_n^2 > S_1^2 \quad \text{lub} \quad F_{obl} = \frac{S_1^2}{S_n^2} \quad \text{dla} \quad S_n^2 < S_1^2 \quad (4.15.)$$

Zamiast wariacji s^2 można do wzorów powyżej podstawić wartości współczynnika zmienności (4.16):

$$F_{obl} = \frac{v_n^2}{v_1^2} \quad \text{dla} \quad v_n^2 > v_1^2 \quad \text{lub} \quad F_{obl} = \frac{v_1^2}{v_n^2} \quad \text{dla} \quad v_n^2 < v_1^2 \quad (4.16)$$

Obliczoną wartość F_{obl} porównuje się z tablicowaną wartością dystrybuanty F-Snedecora F_{kryt} dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i liczby stopni swobody $f_{min} = f_{max} = n-1$ (Rysunek 4.1)

Jeżeli:

$F_{obl} \leq F_{kryt}$ - Wariacje są jednorodne. Zakres roboczy właściwy.

$F_{obl} > F_{kryt}$ - Wariacje nie są jednorodne. Należy zmniejszyć zakres roboczy do momentu uzyskania jednorodności wariacji.

4.4. GRANICA WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI

Obliczono odchylenie standardowe próby ślepej S_{sp} lub analiz próbki o niskim stężeniu badanego parametru według wzoru (4.17):

$$S_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{dla} \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4.17)$$

gdzie

x - pojedynczy wynik

\bar{x} - wartość średnia z n pomiarów ślepej próby lub próbki o niskim stężeniu

n - ilość pomiarów

Granice wykrywalności i oznaczalności wyliczono z wzorów odpowiednio 4.18. i 4.19.

granicy wykrywalności G_w :

$$G_w = 5S_{\text{sp}} \text{ lub } G_w = 3S_{wz} \quad (4.18.)$$

granicy oznaczalności G_o :

$$G_o = 6S_{\text{sp}} \text{ lub } G_o = 6S_{wz} \quad (4.19.)$$

gdzie:

S_{sp} - odchylenie standardowe ślepej próby lub próbki o niskim stężeniu (warunek RSD < 10%)

4.5. TESTY STATYSTYCZNE

4.5.1. Test Q-Dixona

Test Q-Dixona stosowany jest w celu sprawdzenia, czy w zbiorze nie ma wyniku obarczonego błędem grubym. Dla zbioru danych $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ ustawionych w szeregu statystycznym uporządkowanym, test Q-Dixona stosuje następującą statystykę w zależności od ilości danych stosuje się wzory 4.20 – 4.22.:

$$\text{przy 3-7 danych} \quad Q_A = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad Q_B = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad (4.20.)$$

$$\text{przy 8-12 danych} \quad Q_A = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1} \quad Q_B = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2} \quad (4.21.)$$

$$\text{przy } > 12 \text{ danych} \quad Q_A = \frac{X_3 - X_1}{X_{n-2} - X_1} \quad Q_B = \frac{X_n - X_{n-2}}{X_n - X_3} \quad (4.22.)$$

Dla wartości obliczonych Q_A i Q_B sprawdzono poprawność danych – akceptowane – poniżej wartości krytycznej zamieszczonej w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Wartości krytyczne testu Q-Dixona dla wartości odlegających

n	Wartości krytyczne	
	a = 0,05	a = 0,01
3	0,670	0,994
4	0,829	0,926
5	0,740	0,821
6	0,628	0,740
7	0,569	0,680
8	0,608	0,717
9	0,564	0,672
12	0,530	0,635
11	0,502	0,605
12	0,479	0,579
13	0,611	0,697
14	0,586	0,670
15	0,565	0,640
16	0,546	0,627
17	0,529	0,610
18	0,515	0,594
19	0,501	0,580
20	0,489	0,567
21	0,478	0,555
22	0,468	0,544

Źródło [40].

4.5.2. Test jednorodności dwóch wariancji – test F-Snedecora:

Obliczenia wariancji S_I^2 i S_{II}^2 z serii o liczebności $n_I = n_{II}$ wykonano wg wzoru 4.23:

$$S^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.23.)$$

Kryteria oceny:

Jeżeli: $S_I^2 = S_{II}^2$ - Metody/serie pomiarowe nie różnią się pod względem precyzji.

$S_I^2 \neq S_{II}^2$ - Wariancje różnią się statystycznie w sposób istotny. Należy zastosować test

F-Snedecora w celu statystycznego upewnienia się o jednorodności wariancji należy wg wzoru 4.24. obliczyć:

$$F_{obl} = \frac{S_I^2}{S_{II}^2} \quad \text{dla } S_I^2 > S_{II}^2 \quad \text{lub} \quad F_{obl} = \frac{S_{II}^2}{S_I^2} \quad \text{dla } S_{II}^2 > S_I^2 \quad (4.24.)$$

Zamiast wariancji S^2 można do wzorów powyżej podstawić wartości współczynnika zmienności i obliczyć z wzoru (4.25):

$$v = \frac{S}{\bar{x}} \quad (4.25)$$

Wówczas F_{obl} obliczono wg wzoru (4.26)

$$F_{obl} = \frac{v_n^2}{v_I^2} \quad \text{dla } v_n^2 > v_I^2 \quad \text{lub} \quad F_{obl} = \frac{v_I^2}{v_n^2} \quad \text{dla } v_n^2 < v_I^2 \quad (4.26)$$

Obliczoną wartość F_{obl} . porównano z tablicowaną wartością dystrybuanty F-Snedecora (Rysunek 4.1. i Rysunek 4.2.)

$F_{kryt.}$ dla poziomu istotności $\alpha = 0,01$ i stopni swobody, gdy liczebność pomiarów w obu metodach jest równa $f_1 = f_2 = n-1$.

$F_{obl} \leq F_{kryt.}$ - Wariancje są jednorodne. Metody /serie nie różnią się pod względem precyzji w sposób istotny.

$F_{obl} > F_{kryt.}$ - Wariancje nie są jednorodne. Metody różnią się istotnie pod względem precyzji, jedna z metod/serii jest precyzyjniejsza [40].

TABLICA A. Wartości krytyczne F_{α, r_1, r_2} rozkładu F-Snedecora dla $\alpha=0,05$.																					
$f_2 \setminus f_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	25	30	40	60	80	100
1	161,5	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,4	246,5	247,3	248,0	249,3	250,1	251,1	252,2	252,7	253,0
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,44	19,45	19,46	19,46	19,47	19,48	19,48	19,49
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,71	8,69	8,67	8,66	8,63	8,62	8,59	8,57	8,56	8,55
4	7,71	6,94	6,59	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,84	5,82	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,67	5,66	
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,60	4,58	4,56	4,52	4,50	4,46	4,43	4,41	4,41
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,92	3,90	3,87	3,83	3,81	3,77	3,74	3,72	3,71
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,49	3,47	3,44	3,40	3,38	3,34	3,30	3,29	3,27
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,20	3,17	3,15	3,11	3,08	3,04	3,01	2,99	2,97
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	2,99	2,96	2,94	2,89	2,86	2,83	2,79	2,77	2,76
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,86	2,83	2,80	2,77	2,73	2,70	2,66	2,62	2,60	2,59
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,60	2,57	2,54	2,50	2,47	2,43	2,38	2,36	2,35
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,44	2,41	2,39	2,34	2,31	2,27	2,22	2,20	2,19
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,33	2,30	2,28	2,23	2,19	2,15	2,11	2,08	2,07
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,25	2,22	2,19	2,14	2,11	2,06	2,02	1,99	1,98
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,18	2,15	2,12	2,07	2,04	1,99	1,95	1,92	1,91
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,13	2,10	2,07	2,02	1,98	1,96	1,94	1,89	1,86
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,09	2,05	2,03	1,97	1,94	1,91	1,89	1,84	1,82
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,05	2,02	1,99	1,94	1,90	1,87	1,85	1,80	1,78
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,02	1,99	1,96	1,91	1,87	1,84	1,82	1,77	1,74
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	1,99	1,96	1,93	1,88	1,84	1,79	1,74	1,71	1,70
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11	2,04	1,99	1,94	1,91	1,88	1,82	1,79	1,74	1,68	1,65	1,63
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,90	1,87	1,84	1,78	1,74	1,69	1,64	1,61	1,59
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,82	1,78	1,75	1,69	1,65	1,59	1,53	1,50	1,48
80	3,96	3,11	2,72	2,49	2,33	2,21	2,13	2,06	2,00	1,95	1,88	1,82	1,77	1,73	1,70	1,64	1,60	1,54	1,48	1,45	1,43
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93	1,85	1,79	1,75	1,71	1,68	1,62	1,57	1,52	1,45	1,41	1,39

Rysunek 4.1 Wartości krytyczne rozkładu F (w zależności od stopni swobody f_1 i f_2) $\alpha=0,05$.

Źródło [40]

TABLICA B. Wartości krytyczne F_{α, r_1, r_2} rozkładu F-Snedecora dla $\alpha=0,01$.

$r_2 \backslash r_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	25	30	40	60	80	100
1	4052	4999	5404	5624	5764	5859	5928	5981	6022	6056	6107	6143	6170	6191	6209	6240	6260	6286	6313	6327	6334
2	98,50	99,00	99,16	99,25	99,30	99,33	99,36	99,38	99,39	99,40	99,42	99,43	99,44	99,44	99,45	99,46	99,47	99,48	99,48	99,48	99,49
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23	27,05	26,92	26,83	26,75	26,69	26,58	26,50	26,41	26,32	26,27	26,24
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,25	14,15	14,08	14,02	13,91	13,84	13,75	13,65	13,61	13,58
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,89	9,77	9,68	9,61	9,55	9,45	9,38	9,29	9,20	9,16	9,13
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,72	7,60	7,52	7,45	7,40	7,30	7,23	7,14	7,06	7,01	6,99
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,47	6,36	6,28	6,21	6,16	6,06	5,99	5,91	5,82	5,78	5,75
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,67	5,56	5,48	5,41	5,36	5,26	5,20	5,12	5,03	4,99	4,96
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,11	5,01	4,92	4,86	4,81	4,71	4,65	4,57	4,48	4,44	4,41
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,71	4,60	4,52	4,46	4,41	4,31	4,25	4,17	4,08	4,04	4,01
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,16	4,05	3,97	3,91	3,86	3,76	3,70	3,62	3,54	3,49	3,47
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,80	3,70	3,62	3,56	3,51	3,41	3,35	3,27	3,18	3,14	3,11
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69	3,55	3,45	3,37	3,31	3,26	3,16	3,10	3,02	2,93	2,89	2,86
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51	3,37	3,27	3,19	3,13	3,08	2,98	2,92	2,84	2,75	2,70	2,68
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37	3,23	3,13	3,05	2,99	2,94	2,84	2,78	2,69	2,61	2,56	2,54
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26	3,12	3,02	2,94	2,88	2,83	2,73	2,67	2,58	2,50	2,45	2,42
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17	3,03	2,93	2,85	2,79	2,74	2,64	2,58	2,49	2,40	2,36	2,33
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09	2,96	2,86	2,78	2,72	2,66	2,57	2,50	2,42	2,33	2,28	2,25
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03	2,90	2,79	2,72	2,65	2,60	2,51	2,44	2,35	2,26	2,22	2,19
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98	2,84	2,74	2,66	2,60	2,55	2,45	2,39	2,30	2,21	2,16	2,13
35	7,42	5,27	4,40	3,91	3,59	3,37	3,20	3,07	2,96	2,88	2,74	2,64	2,56	2,50	2,44	2,35	2,28	2,19	2,10	2,05	2,02
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80	2,66	2,56	2,48	2,42	2,37	2,27	2,20	2,11	2,02	1,97	1,94
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,50	2,39	2,31	2,25	2,20	2,10	2,03	1,94	1,84	1,78	1,75
80	6,96	4,88	4,04	3,56	3,26	3,04	2,87	2,74	2,64	2,55	2,42	2,31	2,23	2,17	2,12	2,01	1,94	1,85	1,75	1,69	1,65
100	6,90	4,82	3,98	3,51	3,21	2,99	2,82	2,69	2,59	2,50	2,37	2,27	2,19	2,12	2,07	1,97	1,89	1,80	1,69	1,63	1,60

Rysunek 4.2. Wartości krytyczne rozkładu F (w zależności od stopni swobody f_1 i f_2) $\alpha=0,01$.

Źródło [40]

4.5.3. Test t-Studenta

Test ten stosowany jest do oceny istotności różnicy między wynikami uzyskanymi dwoma metodami lub istotności różnic dwóch wartości średnich. Należy obliczyć średnią arytmetyczną \bar{x} serii pomiarowej wg pkt.4.7. oraz odchylenie standardowe serii pomiarowej wg pkt.4.7. oraz wartość doświadczalną rozkładu t-Studenta zgodnie z wzorem (4.27)

$$t_{obl} = \frac{(x_I^2 - x_{II}^2)}{\sqrt{S_I^2 - S_{II}^2}} \cdot \sqrt{n} \quad \text{dla } n_{II} = n_I \quad (4.27)$$

gdzie:

$\bar{x}_{I(II)}$ - wartość średnia z pomiarów dla I lub II metody/serii

$S_{I(II)}^2$ - wariancja dla I lub II metody/serii

n - liczba pomiarów w obu seriach

Obliczoną wartość t_{obl} porównano z tablicowaną wartością dystrybuanty t-Studenta (Tabela 4.2):

$t_{(\alpha;2(n-1)}$, dla poziomu istotności $\alpha = 0,01$ i liczby stopni swobody $f = 2(n-1)$.

Jeżeli:

$t_{obl} \leq t_{(\alpha, f)}$ – różnica między wynikami jest nieistotna i spowodowana jedynie błędami przypadkowymi

$t_{obl} > t_{(\alpha, f)}$ – średnie arytmetyczne nie są równe. Jedna lub obie metody/ serie mogą być obciążone błędami systematycznymi.

Tabela 4.2. – Wartości krytyczne rozkładu t-Studenta (w zależności od P i liczby stopni swobody f) [40].

f	P=0,50	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	1,00	2,41	6,31	12,7	31,82	63,7
2	0,816	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	0,765	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	0,741	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	0,727	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	0,718	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	0,711	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	0,706	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	0,703	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	0,700	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
20	0,687	1,18	1,73	2,09	2,53	2,85
30	0,683	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
∞	0,674	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58
f	P=0,75	0,875	0,95	0,975	0,99	0,995

4.6. POPRAWNOŚĆ

Poprawność jest to wartość błędu systematycznego wyznaczona jako różnica pomiędzy wartością średnią z serii pomiarów a wartością prawdziwą reprezentowaną przez mierzony wzorzec lub materiał odniesienia [40]. Obliczenia średniej arytmetycznej wykonano według wzoru 4.28. Poprawność obliczono z wzoru 4.29.

- średniej arytmetycznej \bar{x} , $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$ (4.28)

- poprawność P: $P = \frac{\bar{x} - x_r}{x_r}$ (4.29)

gdzie:

\bar{x} , - wartość średnia z n pomiarów

x_R - wartość odniesienia

P - poprawność

4.7. PRECYZJA

Precyzja – charakteryzuje rozrzut uzyskanych wyników oznaczeń wokół wartości średniej. Jest określana na podstawie odchylenia standardowego dla próbek na danym poziomie stężeń w danej serii pomiarów. Precyzja wiąże się z błędami przypadkowymi i jest miarą rozrzutu wyników pomiaru wokół wartości średniej. Wyrażana zwykle za pomocą odchylenia standardowego. Im większe odchylenie standardowe tym precyzja jest mniejsza [40].

a) Precyzja w warunkach powtarzalności

Precyzja w warunkach powtarzalności (powtarzalność) - precyzja wyników uzyskanych w tych samych warunkach pomiarowych. Zwykle wyrażana za pomocą odchylenia standardowego powtarzalności, wariancji lub współczynnika zmienności [41].

Obliczono według wzorów: średnią arytmetyczną dla serii – wzór 4.30.; odchylenie standardowe – wzór 4.31. oraz współczynnik zmienności RSD dla serii – wzór 4.32

- średniej arytmetycznej \bar{x} dla każdej serii:
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4.28.)$$

- odchylenia standardowego S dla każdej serii:
$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.30.)$$

- współczynnik zmienności RSD dla każdej serii:
$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \quad (4.31.)$$

gdzie:

x_i - pojedynczy wynik

\bar{x} - wartość średnia z n pomiarów

n - ilość pomiarów

b) Precyzja pośrednia

Precyzja pośrednia – długoterminowe określenie procesu pomiarowego (do jego wyznaczenia wykorzystuje się serię pomiarów) w danym laboratorium w kilkutygodniowym okresie [41].

Obliczono wg wzorów (4.32.- 4.34.): średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności.

- średniej arytmetycznej \bar{x} dla serii:
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4.32.)$$

- odchylenia standardowego S dla każdej serii:
$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.33.)$$

- współczynnik zmienności RSD dla każdej serii:
$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \quad (4.34.)$$

gdzie:

x_i - pojedynczy wynik.

\bar{x} - wartość średnia z n pomiarów

n - ilość pomiarów

Do oceny istotności różnic między wynikami badań uzyskanymi przez różnych analityków zastosowano:

- test jednorodności dwóch wariancji - test F-Snedecora wg punktu 4.5.2 [40].
- test istotności różnicy między wynikami - test t-Studenta wg punktu 4.5.3.[40].

Kryterium oceny precyzji w warunkach powtarzalności i precyzji pośredniej określono na podstawie wytycznych w obowiązujących aktach prawnych. Raz w roku należy porównywać precyzję w warunkach powtarzalności z kart kontrolnych.

4.8. ODZYSK

Obliczono współczynnik odzysku z wzoru:

$$WO\% = \frac{C_m - C_z}{C_d} \cdot 100\% \quad (4.35.)$$

gdzie:

C_m - stężenie substancji zmierzone w próbce po dodaniu wzorca

C_z - stężenie substancji w próbce rzeczywistej bez dodatku wzorca

C_d - stężenie substancji wzorcowej dodanej do próbki rzeczywistej

4.9. SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARU

Niepewność pomiaru – nieujemny parametr charakteryzujący rozproszenie wartości wielkości przyporządkowany do menzurandu, obliczony na podstawie uzyskanej informacji. Menzurand – wielkość, która ma być zmierzona [41]

Standardowa niepewność pomiaru – niepewność standardowa, niepewność pomiaru wyrażona odchyleniem standardowym [41].

Standardowa niepewność pomiaru złożona – niepewność standardowa złożona, standardowa niepewność pomiaru otrzymana z wykorzystaniem poszczególnych standardowych niepewności pomiaru związanych z wielkościami wejściowymi w modelu pomiaru [41].

Niepewność pomiaru rozszerzona – niepewność rozszerzona, iloczyn standardowej niepewności pomiaru złożonej i czynnika większego niż jeden [41].

Współczynnik rozszerzenia – liczba większa od jedności, przez którą mnoży się standardową niepewność pomiaru złożoną w celu uzyskania niepewności pomiaru rozszerzonej [41].

Niepewność jest podstawową właściwością każdego pomiaru. Występuje zawsze i to na każdym etapie pomiarów, dlatego należy podać tok postępowania dla szacowania niepewności wyniku pomiaru. W celu określenia niepewności pomiaru należy:

- określić wielkość mierzoną,
- zdefiniować zależności łączące wielkości wejściowe z wielkością wyjściową,
- zidentyfikować wszystkie źródła niepewności (ustalić niepewności typu A i typu B),
- obliczyć standardową niepewność dla każdej składowej,
- obliczyć złożoną standardową niepewność pomiaru,
- sporządzić budżet niepewności uwzględniając poszczególne operacje od momentu pobrania do otrzymania wyniku,
- przeanalizować udział poszczególnych składników,
- obliczyć niepewność rozszerzoną.

4.9.1. Określenie źródeł niepewności

Niepewność wyniku pomiaru odzwierciedla brak dokładnej znajomości wielkości mierzonej. Laboratorium zakłada, że wszystkie wyniki pomiarów charakteryzuje

niepewność, na którą składa się wiele czynników. Przy szacowaniu niepewności powinny być wzięte pod uwagę wszystkie składniki niepewności, które są istotne w danej sytuacji, m.in.:

- niereprezentatywne lub niejednorodne próbki
- niepełna znajomość oddziaływań otoczenia na pomiar;
- niedoskonałe wykonanie pomiaru;
- błędy w odczytywaniu wskazań przyrządów;
- skończona rozdzielczość przyrządu;
- niedokładne wartości przypisane wzorcom i materiałom odniesienia;
- niedokładne wartości stałych i innych parametrów otrzymanych ze źródeł zewnętrznych do pomiaru, a używanych przy przetwarzaniu danych;
- przybliżenia i założenia upraszczające w metodzie i procedurze pomiarowej;

a) Metoda typu A szacowania niepewności

Metoda ta jest oparta na pomiarach statystycznych (w oparciu o odchylenia standardowe serii pomiarów) Wynikiem szacowania jest:

- niepewność standardowa u_{x_i} składnika wpływającego na wynik pomiaru oszacowana na podstawie wykonania serii pomiarów. Należy obliczyć z wzoru 4.36. wartość średnią wyników i odchylenie standardowe średniej:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (u_{x_i}) = S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad \text{lub} \quad U_{wzgl} = \frac{S}{\bar{x}} \quad (4.36.)$$

- złożona niepewność standardowa u_c wyniku wzór 4.37., uwzględniana jest, jeśli na końcowy wynik pomiaru wpływa kilka elementów. Należy uwzględnić także niepewności standardowe z zewnętrznych dokumentów, świadectw:

$$u_c = \sqrt{u_{(x_1)}^2 + \dots + u_{(x_n)}^2} \quad (4.37.)$$

- niepewność rozszerzona U obliczyć wg wzoru 4.38. Wyznaczyć mnożąc u_c przez współczynnik k :

$$U = k \cdot u \quad (4.38.)$$

gdzie:

$k=2$ lub $k=3$ (w zależności od poziomu ufności 95% lub 99%).

Metoda szacowania niepewności typu A jest niezwykle kosztowna i czasochłonna, a w pewnych przypadkach oszacowanie bardzo kosztownego budżetu niepewności może być niemożliwe w procesie doświadczalnym i dlatego w tych przypadkach szacowanie niepewności powinno być oparte na wiedzy o możliwościach metody oraz o zakresie pomiarowym i powinno wykorzystywać wcześniejsze doświadczenia i dane. Metodę tę stosuje się, gdy wszystkie źródła (składniki) niepewności wyniku pomiaru można wyznaczyć przy zastosowaniu metod statystycznych [41].

b) Metoda typu B szacowania niepewności

Metoda typu B szacowania niepewności jest oparta na innych sposobach niż analiza statystyczna. Szacowania typu B dokonuje się na podstawie różnych możliwości informacji np.:

- wcześniej wykonanych pomiarów,
- danych z wzorcowania, świadectw,
- danych z dokumentacji przyrządów i materiałów,
- danych z literatury,
- posiadanego doświadczenia.

4.9.2. Sposób postępowania przy wyznaczaniu niepewności złożonej

Należy zdefiniować wielkość, jaka nas interesuje w danym pomiarze, wraz z jej jednostką a także jasno określić obserwowaną wielkość oraz poszukiwany parametr. Należy nadać wartości wszystkim możliwym parametrom mogącym mieć wpływ na wynik końcowy analizy wraz z określeniem dla każdego z nich wielkości standardowej niepewności. Każda z wielkości charakteryzuje się nazwą, jednostką, wartością, standardową niepewnością oraz ilością stopni swobody. Metoda typu A szacowania niepewności – wartość niepewności standardowej jest równa odchyleniu standardowemu średniej arytmetycznej (pkt: 4.9.1.)

Metoda typu B szacowania niepewności – wartość ściśle związana z rozkładem prawdopodobieństwa jaki opisuje rozkład zmiennej (pkt: 4.9.1):

- Jeżeli oszacowanie x_i jest wzięte z dokumentacji producenta, świadectwa kalibracji, literatury lub innych wymienionych wyżej źródeł i jego niepewność jest pewną wielokrotnością odchylenia standardowego, to niepewność standardowa $u(x_i)$ jest równa podanej niepewności podzielonej przez tę wielokrotność.

- Jeżeli mogą być oszacowane tylko górna i dolna granica danej wielkości, np. granice błędów przyrządu pomiarowego, zakres temperatury, to można stosować jeden z następujących sposobów:

a) Jeżeli na podstawie posiadanych informacji można powiedzieć, że prawdopodobieństwo tego, że wartość wielkości pomiarowej x_i leży w przedziale od a_- do a_+ wynosi 50%, rozkład możliwych wartości tej wielkości przyjmuje się jako normalny i można przyjąć, że X_i leży w środku przedziału od a_- do a_+ , to niepewność tej wielkości należy obliczyć z wzoru 4.39.:

$$u = \frac{a}{k} \quad u_{xi} = \frac{a}{2} \quad (4.39)$$

gdzie:

$$a = (a_+ - a_-)/2$$

$$k\text{- współczynnik pokrycia} = 2$$

b) Jeżeli rozkład możliwych wartości przyjmuje się za normalny i można powiedzieć, że prawdopodobieństwo 68% wartości wielkości pomiarowej X_i leżą w przedziale od a_- do a_+ oraz przedział od a_- do a_+ , jest symetryczny wobec x_i , to niepewność tej wielkości należy obliczyć z wzoru 4.40:

$$u(x_i) = a \quad (4.40.)$$

c) Jeżeli wiadomo, że wartość wielkości pomiarowej X_i leży w przedziale od a_- do a_+ z prawdopodobieństwem 100% i rozkład możliwych wartości tej wielkości jest równomierny (prostokątny), to niepewność tej wielkości należy obliczyć z wzoru 4.41.:

$$u(x_i) = a / \sqrt{2} \quad (4.41.)$$

d) Jeżeli wiadomo, że wartość wielkości pomiarowej X_i leży w przedziale od a_- do a_+ z prawdopodobieństwem 100% i niekoniecznie x_i leży w środku przedziału od a_- do a_+ , i ponadto brak jest informacji na temat rozkładu możliwych wartości wielkości X_i , to niepewność tej wielkości należy obliczyć z wzoru 4.42.:

$$u(x_i) = a / \sqrt{3} \quad (4.42.)$$

e) Jeżeli wiadomo, że wartość wielkości pomiarowej X_i leży w przedziale od a_- do a_+ z prawdopodobieństwem 100% i rozkład możliwych wartości tej wielkości przyjmuje się jako symetryczny trójkątny, to to niepewność tej wielkości należy obliczyć z wzoru 4.43.:

$$u(x_i) = (a_+ - a_-) / \sqrt{12} \quad (4.43.)$$

- f) Rodzaj danych dostępnych dla obliczania niepewności standardowej zależy od specyficznych źródeł niepewności, które należy obliczyć z wzoru 4.44.:

$$u(x_i) = a / \sqrt{6} \quad (4.44.)$$

Złożoną standardową niepewność pomiaru u_c , stanowią kombinacje niepewności składowych. Oblicza się ją z uwzględnieniem prawa propagacji (przenoszenia) niepewności. W przypadku, gdy wartość wyniku badania jest sumą lub różnicą wartości pomiarowych, wartość złożonej standardowej niepewności standardowej oblicza się wg wzoru 4.45:

$$U_c = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2 + \dots + u(x_n)^2} \quad (4.45.)$$

W badaniach chemicznych często składowe niepewności złożonej charakteryzują się różnymi jednostkami, dlatego wygodniejsze jest posługiwanie się wartościami niepewności względnych wyliczonymi wg wzoru 4.46.:

$$u(x) = \frac{u(x_i)}{x_i} \quad (4.46.)$$

4.9.3. Obliczanie rozszerzonej niepewności

Niepewność rozszerzoną (wzór 4.47.) otrzymuje się mnożąc złożoną niepewność standardową przez współczynnik rozszerzenia k

$$U = k \cdot u_c \quad (4.47.)$$

Wartość współczynnika k zależy od przyjętego poziomu ufności. W praktyce laboratoryjnej przyjęto niepewność rozszerzoną wyznaczoną dla poziomu ufności 95% (współczynnik rozszerzenia $k=2$), co interpretujemy, że w przedziale $x \pm U$ znajduje się z prawdopodobieństwem 95% wartość prawdziwa wielkości mierzonej [41].

4.9.4. Wynik Końcowy

Końcowy wynik analizy powinien zawierać:

- jasno zdefiniowaną procedurę pomiarową;
- określenie wartości oznaczanej wraz z jej jednostką;
- wynik wraz z rozszerzoną niepewnością wraz z jednostkami
- współczynnik k dla którego obliczono rozszerzoną niepewność.

II PROBLEMATYKA BADAWCZA

II.I CELE I HIPOTEZY BADAWCZE

Celem głównym pracy było zastosowanie metodologicznych założeń w profilaktyce zapewniania bezpieczeństwa zdrowotnego wody. Cel główny realizowano na płaszczyźnie weryfikacji azotynów w procesie badawczym zgodnie z wdrożonym systemem jakości.

Cele szczegółowe oparte były na ustawowo przyjętej analizie fizycznej, chemicznej i mikrobiologicznej wody przeznaczonej do spożycia z wybranych punktów odbioru wody pitnej wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz.U. 2017 poz. 2294.

Analiza przebiegała w trzech następujących etapach:

1. Analiza fizyczna wody:
 - a. oznaczanie temperatury,
 - b. oznaczanie pH metodą elektrometryczną,
 - c. oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej,
 - d. oznaczenie mętności,
 - e. oznaczenie barwy.

2. Analiza chemiczna wody:
 - a. oznaczenie chlorków,
 - b. oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu (twardość),
 - c. oznaczanie indeksu manganianowego (VII) (utlenialność z KMnO_4),
 - d. oznaczanie azotanów,
 - e. oznaczanie azotynów,
 - f. oznaczanie azotu amonowego NH_4^+ ,
 - g. oznaczanie żelaza ogólnego,
 - h. oznaczenie manganu.

3. Analiza mikrobiologiczna wody:
 - a. oznaczanie ogólnej liczby bakterii w 22°C ,
 - b. oznaczanie liczby bakterii z grupy i *Escherichia coli*,
 - c. oznaczenie enterokoków kałowych.

Główne Hipotezy badawcze

Weryfikacja założonych celów była prowadzona poprzez sformułowanie następujących hipotez badawczych:

1. Zakłada się, iż metodologiczne podejście do metody badawczej i potwierdzenie jej przydatności w laboratorium badawczym daje pewność, że metoda jest pewna a wyniki są powtarzalne.
2. Zakłada się, iż wdrożony system jakości badań i potwierdzanie ważności wyników eliminuje błędy spowodowane przed niewłaściwym wykonaniem badania, błędami przypadkowymi, czy błędami stałymi.
3. Zakłada się, że potwierdzenie ważności wyników badań poprzez czynny okresowy udział w badaniach biegłości potwierdza kompetencje laboratorium.
4. Zakłada się, że obliczana niepewność gwarantuje, że wynik badania jest w przedziale obliczonej niepewności z 95% prawdopodobieństwem.

Szczegółowa Hipoteza badawcza:

1. Zakłada się, że badania wody w latach 2020-2023 z wodociągu miejskiego w Kaliszu potwierdzają dobrą jakość wody dopuszczoną do podawania do kranów konsumentów. Hipoteza ta była weryfikowana poprzez serię analiz fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych w ciągu 4 letniego monitoringu.

II.II Główny Problem badawczy dotyczył zastosowania i adaptowania przyjętych ustawowo przepisów prawnych w celu kompatybilności z warunkami w PSSE w Kaliszu. Ze względu na złożoność, mnogość i czasochłonność wypracowania metodologicznych założeń badań ustawowo przyjętych, w problematyce badawczej oparto się na analizie azotynów. Walidacja i weryfikacja procesu badawczego na przykładzie azotynów jest analogiczna do pozostałych analiz w metodologicznych postępowaniach w procesie badawczym. W problematyce badawczej przyjęto również przeprowadzenie ustawowo przyjętych badań fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych wybranych punktów odbioru wody pitnej.

Przedmiotem badań było doświadczalne opracowanie metody analitycznej oznaczania azotynów stosowanych w analizie wody mających zastosowanie w profilaktyce zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego wody przeznaczonej do spożycia. Przeprowadzono walidację i weryfikację procesu badawczego w oznaczaniu azotynów stosując następujące techniki:

1. sprawdzenie (kalibracja) przy wykorzystaniu wzorców odniesienia (certyfikowanych materiałów odniesienia) lub chemicznych materiałów odniesienia o znanej zawartości,
2. porównanie wyników uzyskanych różnymi metodami,
3. badania biegłości,
4. systematyczna ocena czynników wpływających na wynik.

Ponadto przeprowadzono szczegółową analizę jakości wody opartą o ustawowo wytyczone oznaczenia:

1. Analiza fizyczna wody:
 - a. oznaczanie temperatury,
 - b. oznaczanie pH metodą elektrometryczną,
 - c. oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej,
 - d. oznaczenie mętności,
 - e. oznaczenie barwy.
2. Analiza chemiczna wody:
 - a. oznaczenie chlorków,
 - b. oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu (twardość),

- c. oznaczanie indeksu manganianowego (VII) (utlenialność z KMnO_4),
- d. oznaczanie azotanów,
- e. oznaczanie azotynów,
- f. oznaczanie azotu amonowego NH_4^+ ,
- g. oznaczanie żelaza ogólnego,
- h. oznaczenie manganu.

3. Analiza mikrobiologiczna wody:

- a. oznaczanie ogólnej liczby bakterii w 22°C ,
- b. oznaczanie liczby bakterii z grupy i *Escherichia coli*,
- c. oznaczenie enterokoków kałowych.

Badania dotyczyły jakości wody z wodociągu kaliskiego ze studni głębinowych ujęcie Warszawska / Szeroka w latach 2020-2023. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz.U. 2017 poz. 2294.

5. MATERIAŁ I METODY

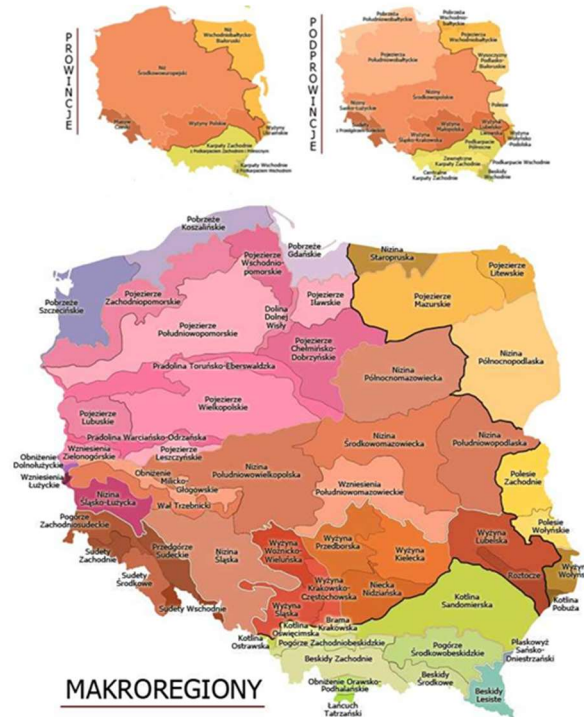
5.1. CHARAKTERYSTYKA REGIONU

Omawiany obszar to teren województwa Wielkopolskiego, a właściwie południowej części Wielkopolski – miasto Kalisz. Wielkopolska liczy 3 475,3 tys. mieszkańców, z czego 54,9% stanowi ludność miejska. Największym miastem jest stolica województwa – Poznań, które zamieszkuje 542,3 tys. osób (15,6% ludności regionu), Kalisz (102,8 tys.). Średnia gęstość zaludnienia wynosi 117 osób/km². W skład województwa wchodzi 35 powiatów (w tym 4 miasta na prawach powiatu) oraz 226 gmin, w tym 19 miejskich, 90 miejsko-wiejskich i 117 wiejskich [75].

Obszar według podziału fizyczno - geograficznego leży w prowincji Niziu Środkowoeuropejskiego, w podprowincji Niziny Środkowopolskie (Rysunek 5.1.). Wysoczyzna Kaliska z miastem Kalisz położona jest w zachodniej części Niziny Południowo - Wielkopolskiej, pomiędzy Wysoczyzną Leszczyńską a Wysoczyzną Turecką. Stanowi przede wszystkim wysoczyznę morenową płaską. Miejscami występują też równiny sandrowe i wodnolodowcowe, wysoczyzna morenowa falista oraz terasy pradolinie związane z doliną Prozny. Teren rozcinają doliny niewielkich rzek. Zachodnia część Nizin Środkowopolskich położona jest w dorzeczu środkowej Warty, nizina denudacyjna przecięta pradolinami Warty, Prozny i Neru. W skład tej niziny wchodzi makroregion Nizina Południowo - Wielkopolska, która obejmuje Wysoczyznę Kaliską z miastem Kalisz [43].

Omawiany obszar to teren bezzeziorny zlodowacenia środkowopolskiego. Obszar ten jest pozbawiony naturalnych zbiorników wód stojących, a zasoby wód płynących ocenia się jako najniższe w kraju. Największą rzeką regionu jest rzeka Prozna lewy dopływ Warty. Całkowita powierzchnia zlewni Prozny wynosi 4924,7 km², a sama rzeka jest największym dopływem Warty. Ważniejsze jej dopływy to: Ołobok, Pokrzywnica, Swędrnia, Ner, Ciemna. W tej zlewni sztucznymi zbiornikami wodnymi retencjonującymi wodę są: największy zbiornik Pokrzywnica na rzece Pokrzywnica w gminie Opatówek [76].

Ponad płaski teren wznoszą się wzgórza i pagóry moreny czołowej w rejonie Kalisza. Wysokości bezwzględne mieszczą się w przedziale 80–190 m n.p.m. Najwyższe kulminacje Wysoczyzny Kaliskiej związane są z pagórami moreny czołowej w okolicach Kalisza to Chełmce (187,5 m n.p.m.) [43].



Rysunek 5.1. Podział fizycznogeograficzny Polski wg Jerzego Kondrackiego.
Źródło: [43]

W pokryciu terenu Wysoczyzny Kaliskiej dominują grunty rolne (76%). Niewielkie platy terenów leśnych (17%) zgrupowane są w południowej i wschodniej części obszaru. Mezoregion charakteryzuje dobrze ukształtowany system osadniczy (ponad 4%), składający się z kilkunastu miast, z których największym jest Kalisz (101 tys. mieszkańców). Kalisz jest uznawany za jedną z najstarszych miejscowości w Polsce i wraz z Ostrowem Wlkp. (72 tys.) należy do najważniejszych ośrodków gospodarczych regionu. W przypadku Kalisza wśród dominujących gałęzi przemysłu wymienić należy przemysł lotniczy (m.in. Pratt&Whitney Kalisz Sp. z o.o., Wytwórnia Sprzętu Komunikacyjnego PZL-Kalisz SA, Meyer Tool Poland Sp. z o.o, MB Aerospace Technologies Poland Sp. z o.o.) oraz spożywczy i lekki [44].

5.1.1. Warunki klimatyczne Wielkopolski i Kalisza

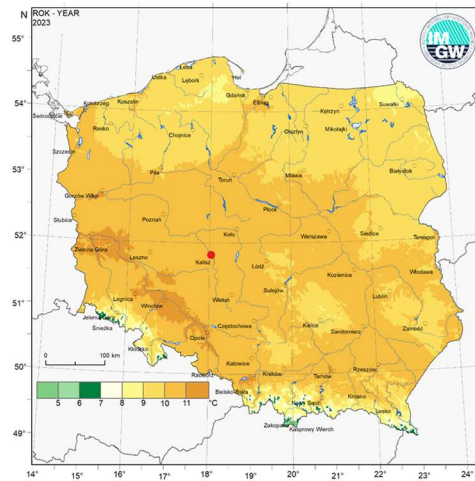
Województwo wielkopolskie (Rysunek 5.2.) leży w strefie klimatu umiarkowanego, w obszarze wzajemnego przenikania się wpływów morskich i kontynentalnych. Przejściowość ta uwidacznia się głównie zmiennymi stanami pogody, które uwarunkowane są rodzajem napływających mas powietrza polarnomorskiego, polarno-kontynentalnego, arktycznego lub zwrotnikowego [75].



Rysunek 5.2. Mapa województwa wielkopolskiego z zaznaczonym miastem Kalisz

Źródło: [77]

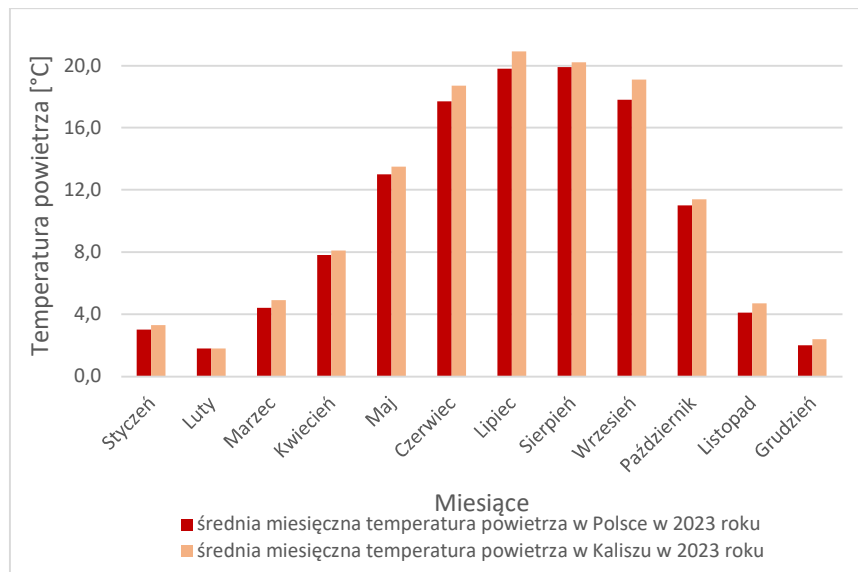
W części południowo-wschodniej występuje 30-35 dni mroźnych w ciągu roku i opad średnioroczny na poziomie 550 mm. Na zachodzie województwa spada liczba dni mroźnych i wzrasta suma opadów (550-600 mm na rok). Największa, centralna część regionu to obszar chłodniejszy od części zachodniej (30-50 dni z mrozem w ciągu roku) z opadem średniorocznym na poziomie 550 mm – najniższym w Polsce. Średnia roczna temperatura wynosi około 8,2°C, ku północy spada do 7,6°C, a na krańcach południowych i zachodnich osiąga 8,5°C. Liczba dni w roku z pokrywą śnieżną dochodzi do 57 dni (w Kaliszu). Okres wegetacyjny należy do najdłuższych w Polsce. Na Nizinie Południowo - wielkopolskiej wynosi około 228 dni. Nieduża ilość opadów przy niewielkim stopniu lesistości i wysokim udziale gleb ornych powoduje dużą zmienność przepływów wody w rzekach i obniżenie poziomu wód gruntowych w ciągu roku – obszar Wielkopolski w porównaniu z innymi obszarami Polski uchodzi za najbardziej deficytowy w wodę [75].



Rysunek 5.3. Średnioroczna temperatura powietrza w 2023 roku na terenie Polski z zaznaczonym miastem Kalisz

Źródło [78].

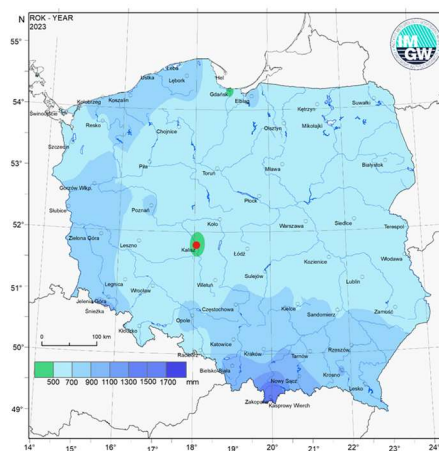
Średnio miesięczne wartości temperatury powietrza (Rysunek 5.3.) potwierdzają zachodzące od kilku lat w Polsce zmiany termiczne, charakteryzujące się ciepłą zimą, chłodnym początkiem wiosny oraz gorącym latem i wczesną jesienią. W ciągu roku występowały okresy zarówno zdecydowanie cieplejsze od wartości normowych, jak i chłodniejsze. Szczególnie ciepłym miesiącem był styczeń, w którym średnia miesięczna temperatura powietrza na większości stacji przekraczała $2,5^{\circ}\text{C}$, a na zachodzie kraju nawet 4°C . W 2023 roku wystąpił najcieplejszy od wielu lat wrzesień. Średnia miesięczna temperatura powietrza w Polsce w tym miesiącu wyniosła $17,6^{\circ}\text{C}$ i była o $3,9^{\circ}\text{C}$ wyższa od normy wieloletniej, a w zachodniej części kraju średnia temperatura we wrześniu wyniosła ponad $18,5^{\circ}\text{C}$ [78]. Zestawienie różnic temperatur powietrza w Polsce i temperatur powietrza w Kaliszu przedstawiono na wykresie 5.1. Przedstawiony wykres pokazuje, że temperatury w regionie były wyższe o około $0,4^{\circ}\text{C}$ od średniorocznych temperatur w Polsce.



Wykres 5.1. Średnia miesięczna temperatura powietrza w Polsce i w Kaliszu w 2023 roku

Źródło: [na podstawie danych IMGW 78]

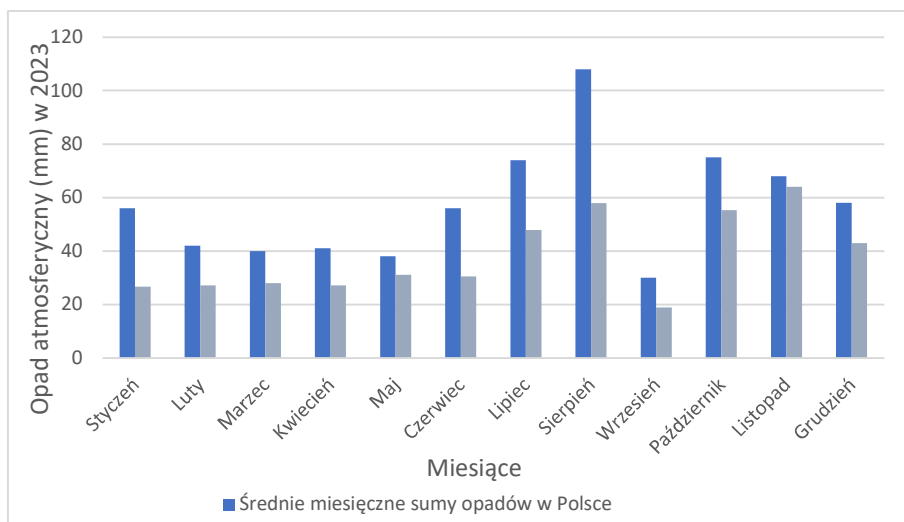
W ciągu roku wystąpiły miesiące bardzo suche, jak i bardzo wilgotne (Rysunek 5.4.). W poszczególnych miesiącach można zaobserwować także duże zróżnicowanie przestrzenne opadów, kiedy to na zachodzie miesiąc był klasyfikowany jako suchy, a na północnym wschodzie jako wilgotny. Największe różnice pomiędzy wartościami miesięcznych sum opadów w różnych częściach kraju wystąpiły w sierpniu, kiedy to na stacjach meteorologicznych północnej i wschodniej Polski notowano opad poniżej 60 mm, a na zachodzie kraju powyżej 160 mm. Znaczący wpływ na wysokie miesięczne i roczne sumy opadów miały również nawalne deszcze występujące regionalnie w ciągu roku.



Rysunek 5.4. Roczne sumy opadów atmosferycznych w 2023 roku na terenie Polski z zaznaczonym miastem Kalisz

Źródło [78].

Analizując rok 2023 w odniesieniu do normy wieloletniej zauważyć można, że chłodniejsze miesiące roku były wilgotne, a cieplejsze suche. Wyjątek stanowił jedynie skrajnie wilgotny sierpień. Styczeń, luty i listopad były miesiącami bardzo wilgotnymi, a październik i grudzień skrajnie wilgotnymi. Do miesięcy bardzo suchych zaliczały się maj i wrzesień, a czerwiec był miesiącem suchym [78]. Zestawienie różnic średniomiesięcznego opadu w Polsce i w Kaliszu (Wykres 5.2.) pokazuje, że opad atmosferyczny w regionie miasta Kalisz był niższy o około 19 mm od średniorocznych opadów w Polsce.



Wykres 5.2. Średnio miesięczna suma opadów w 2023 roku w Polsce i w Kaliszu.

Źródło: [na podstawie danych IMGW 78]

W 2023 roku opady śniegu były obserwowane w Polsce od stycznia do kwietnia oraz w listopadzie i grudniu. Najwięcej dni śnieżnych wystąpiło w grudniu, w którym na wszystkich stacjach synoptycznych liczba dni ze śniegiem przekroczyła 10. W styczniu, lutym, marcu i listopadzie na większości stacji obserwowano od 5 do 11 dni ze śniegiem, a kwietniu wystąpiły 2-4 dni z opadem śniegu [78].

Wielkopolska jest województwem o charakterze rolniczo-przemysłowym. Użytki rolne zajmują ponad 58,2% powierzchni województwa. Gleby są średniej i niskiej jakości. Brak jest gruntów ornych zaliczanych do I klasy, znikomy procent stanowią gleby II klasy, stąd też intensyfikacja produkcji rolnej wymaga zastosowania zwiększonych dawek nawożenia, co wiąże się ze wzrostem zagrożenia środowiska. Rolnictwo i związany z nim przemysł

przetwórczy najbardziej rozwinięty się w południowej i południowo-wschodniej części regionu [76].

W rzeźbie terenu wyróżniają się pradoliny, które odprowadzały wody z topniejącego lądolodu. Mają przebieg równoleżnikowy, szerokie dna i wyraźnie zarysowane krawędzie. Wykorzystują je rzeki, które przyczyniły się do ich pogłębienia i odmłodzenia. Największą rzeką jest Warta (808 km, z tego 369 km na obszarze Wielkopolski), zbierająca wraz z dopływami (z których najistotniejsze to Noteć, Wełna, Proсна, Gwda, Drawa i Kanał Mosiński), wody z około 88% obszaru województwa 26 695 km² powierzchni [76].

Województwo wielkopolskie charakteryzują stosunkowo ubogie zasoby wodne. Bilans wodny przedstawia się niekorzystnie przede wszystkim na obszarach zlewni rzek położonych w zlewni Warty środkowej, nieco korzystniej w zlewni Noteci. Z budową geologiczną województwa wielkopolskiego i występującymi na powierzchni utworami czwartorzędowymi związane są zasoby wód podziemnych, które zgromadzone są przede wszystkim w osadach wypełniających pradoliny i doliny rzeczne (piaskach i żwirach) oraz w międzyglinowych warstwach wodonośnych. Zasoby wód podziemnych gromadzone są w głównych zbiornikach wód podziemnych (GZWP), które są naturalnymi zbiornikami wodnymi znajdującymi się pod powierzchnią ziemi, gromadzącymi wody podziemne i spełniającymi szczególne kryteria ilościowe i jakościowe.

Z Załącznika nr 1 – „Wykaz zbiorników wód podziemnych przyporządkowanych do obszarów dorzeczy- Odry” - Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 27 czerwca 2006 r. w sprawie przebiegu granic obszarów dorzeczy, regionów wodnych oraz zlewni (Dz. U. z 2006 r. Nr 126, poz. 878), zbiornik rzeki Proсны pochodzi z okresu czwartorzędu w dolinach i dolinach kopalnych, szacunkowe zasoby dyspozycyjne wynoszą 128 tys. m³/dobę a średnia głębokość ujęć to 30 m [45].

5.2. CHARAKTERYSTYKA PUNKTÓW POBRANIA I METODYKA BADAŃ

5.2.1. Charakterystyka punktów pobrania

Wszystkie przeprowadzone badania wykonywane były w Laboratorium Badania Wody Powiatowej Stacji Sanitarno – Epidemiologicznej (PSSE) w Kaliszu. Laboratorium posiada akredytacje Polskiego Centrum Akredytacji (PCA) o numerze PCA AB 578. Próbkę do badań pobierane były zgodnie z normą PN-ISO 5667-5:2017-10/Ap1:2019-07- Jakość wody.

Pobieranie próbek – Część 5: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wody do picia ze stacji uzdatniania i z systemów dystrybucji [46]. Niepewność wyników uwzględniała pobieranie. Próbkę pobierano w ilości 1l w pojemniki z polipropylenu do oznaczania mętności, barwy, przewodności, pH, azotanów (V), jonu amonowego i manganu oraz w butelki szklane ze szlifem o objętości ok 150 ml do oznaczania azotanów (III), żelazo pobierano w butelki polipropylenowe o pojemności 100 ml i utrwalano kwasem siarkowym stężonym. Woda do badań mikrobiologicznych była pobierana w sterylne szklane pojemniki o pojemności ok 500 ml. Próbkę pobierano w ramach badań nadzorowych prowadzonych przez PSSE zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2017 r. poz. 2294), [22].

Niniejsza praca dotyczy studni głębinowych zlokalizowanych na ulicy Warszawskiej oraz ulicy Szerokiej. Studnie te zaopatrują mieszkańców północno-zachodniej części Kalisza (Rysunek 4.7.) i doprowadzają wodę do osiedli: Tynec i Winiary oraz mieszkańców ulic Borkowskiej, Długiej, Wrzesińskiej, Skarszewskiej, Kokanińskiej. Dwie omawiane studnie są studniami głębinowymi ujęcia wód jurajskich jedna studnia z ujęć czwartorzędowych. Wody te należą do wód średnio-twardych, o odczynie obojętnym lub lekko zasadowym, zapachu naturalnym są średnio zmineralizowane, często zawierają ponadnormatywne ilości związków żelaza i manganu [79].

Woda z wodociągu Kalisz, ujęcie Warszawska/Szeroka należy do wód o niskiej i średniej mineralizacji. Dzięki dobrym ujęciom głębinowym (pokłady jury) uzdatnianie wody przebiega w sposób naturalny bez użycia substancji chemicznych. Woda oczyszczana jest tylko z nadmiernej ilości związków żelaza i manganu oraz poddawana dezynfekcji promieniami UV [79]. Dzięki temu, że nie są stosowane związki chemiczne zawierające chlor, woda jest pozbawiona przykrego zapachu i smaku. W celu utrzymania bakteriologicznego bezpieczeństwa w sieci wodociągowej prowadzona jest okresowa dezynfekcja wody podchlorynem sodu. Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Kaliszu ujmuje wodę z ujęcia „Warszawska” i „Szeroka” uzdatnia i dystrybuje na podstawie pozwoleń wodno-prawnych wydanych przez Prezydenta Miasta Kalisza.

Woda z wyżej wymienionych ujęć jest czerpana na cele zbiorowego zaopatrzenia ludności w wodę z przeznaczeniem dla gospodarstw domowych, obiektów użyteczności publicznej, produkcji, handlu i usług. Szacuje się, że z wody produkowanej przez stację uzdatniania wody „Warszawska” korzysta około 17580 osób miasta Kalisza. Woda z tego

obszaru dystrybucji jest również sprzedawana przez Przedsiębiorstwo do gmin Żelazków (miejscowości: Wojciechówka i Kolonia Skarszewek) i Opatówek (miejscowość Zduny). Przedsiębiorstwo nie dysponuje informacją o ilości osób korzystających z wody z wymienionych gminach. Średnioroczna produkcja wody z stacji uzdatniania wody wynosi około 2123,0 m³/dobę. Sieć wodociągowa zasilana przez stację ma długość około 61,3 km bez przyłączy w tym: PVC- 20,1 km, azbestocement 4,2 km, żeliwo- 26 km, PE- 10,6 km żeliwo stalowe 0,2 km. Woda na potrzeby wodociągu czerpana jest przez 3 studnie o głębokościach:

- ujęcie „Warszawska” - 350 m – studnia głębinowa z ujęcia jurajskiego z głowicami w obudowie wieżowej,
- ujęcie „Szeroka” - 350 m - studnia głębinowa z ujęcia jurajskiego z głowicami w obudowie wieżowej [47].

Studnie są zlokalizowane na ogrodzonych i oznakowanych nieruchomościach przy ulicy Warszawskiej 69 i ulicy Szerokiej 42. Posesje są oznakowane i zagospodarowane zielenią. Wokół studni nie wyznaczono stref ochrony bezpośredniej. Obudowy wszystkich 3 studni są zabezpieczone przed dostępem osób postronnych systemem alarmowym (czujkami kontaktowymi i czujnikami ruchu). Woda jest uzdatniana poprzez napowietrzanie, filtracje oraz stałą dezynfekcję fizyczną promieniami UV. Istnieje również możliwość dezynfekcji chemicznej wody, przy zastosowaniu podchlorynu sodu dawkowanego automatycznie za pomocą dozownika, usytuowanego w odrębnym pomieszczeniu tzw. chlorowni. Od czasu zainstalowania lamp UV - nie stosuje się tego rodzaju dezynfekcji. Stacja uzdatniania jest wyposażona w jeden mieszacz wodno-powietrzny ciśnieniowy, 4 filtry (zamknięte na zewnątrz budynku stacji) oraz lampy UV. Uzdatniona woda jest gromadzona w 4 zbiornikach (żelbetowych)- dwóch o pojemności 1000 m sześciennego oraz dwóch o pojemności 500 m³. Dezynfekcja zbiorników jest prowadzona jedynie w przypadku pogorszenia jakości wody. Drogi wewnętrzne dojazdowe do stacji uzdatniania wody są utwardzone [47].

Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Kaliszu zobowiązany jest do prowadzenia wewnętrznej kontroli przydatności wody do spożycia przez ludzi zgodnie z załącznikiem Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2017 r. poz. 2294). Przedsiębiorstwo musi realizować obowiązki nałożone przez pozwolenie wodnoprawne tj.: prowadzić

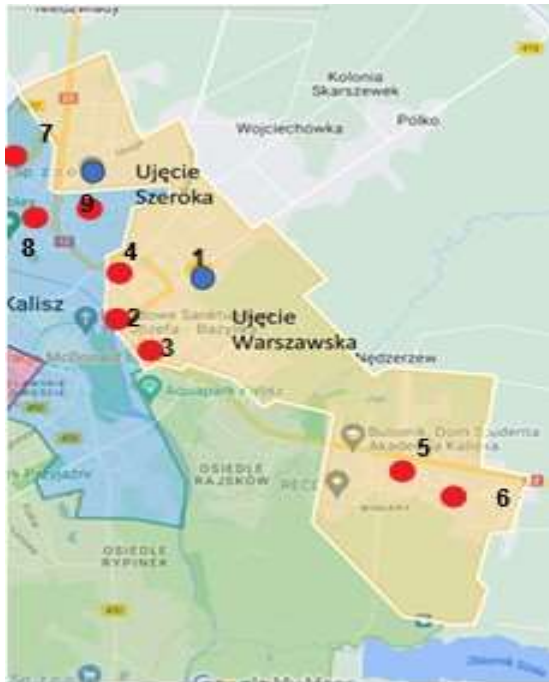
książkę eksploatacji studni pobieranej wody, odczytywać codzienny stan wodomierza, zabezpieczyć ujęcie przed dostępem osób postronnych, prowadzić obserwację pomiaru zwierciadła statycznego i dynamicznego w studniach (raz na kwartał) i prowadzić badania ujmowanej wody (2 razy na rok) [47].

Przedsiębiorstwo zobowiązane jest do procedury postępowania na wypadek pogorszenia się jakości wody np.: skażenia. Posiada plan bezpieczeństwa wody dla systemu zaopatrzenia w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi dla miasta Kalisz [47].

Pobranie wody wykonano z wodociągu Kalisz (ujęcie Warszawska/Szeroka) w miejscach na stałe wyznaczonych do tego celu. Punkty pobrania zlokalizowane są w obiektach użyteczności publicznej zwykle: szkoły, przedszkola, baseny, urzędy itp. Miejsca te muszą być zaopatrzone w kran, który można opalić palnikiem gazowym i pobrać z niego wodę: SUW (stacja uzdatniania wody) kran w hali filtrów oraz na sieci w następujących punktach:

1. SUW (stacja uzdatniania wody) ul. Warszawska 69
2. Sieć, ul. Warszawska 8 – Niepubliczne Przedszkole „Niezapominajka”
3. Sieć, ul. Łódzka 19-24 – OSRiR
4. Sieć, ul. Pomorska 7- Szkoła Podstawowa nr 11
5. Sieć, ul. Chełmska 6 – Szkoła Podstawowa nr 6
6. Sieć, ul. Chocimska 2 – Magic Play
7. Sieć, ul. Tuwima 4 – Szkoła Podstawowa nr 2
8. Sieć, ul. Karłowicza 4 – NZOZ Majków
9. Sieć, ul. Reymonta 24 – Publiczne Przedszkole

W ramach monitoringu Inspekcja Sanitarna pobierała próbki wody z wodociągu Kalisz z następujących punktów (Rysunek 5.5.):



1. SUW (stacja uzdatniania wody) ul. Warszawska 69
2. Sieć, ul. Warszawska 8
3. Sieć, ul. Łódzka 19-24
4. Sieć, ul. Pomorska 7
5. Sieć, ul. Chełmska 6
6. Sieć, ul. Chocimska 2
7. Sieć, ul. Tuwima 4
8. Sieć, ul. Karłowicza 4
9. Sieć, ul. Reymonta 24

Rysunek 5.5. Mapa punktów pobierania wody z wodociągu miejskiego miasta Kalisza wraz z zaznaczonymi i opisanymi punktami.

Źródło [na podstawie 79]

5.3. METODYKA BADAŃ

Do wszystkich oznaczeń używano odczynników o czystości cz.d.a. oraz wody dla wód pierwszego stopnia czystości (HYDROLAB, Polska).

Wszystkie próbki pobierane były w specjalnie przygotowane pojemniki. W trakcie pobierania sprawdzana była temperatura wody w każdym punkcie czerpalnym. Transport próbek odbywał się w termotorbach, w których była monitorowana temperatura transportu. Po dostarczeniu próbek do laboratorium w pierwszej kolejności wykonywane były badania fizyczne i mikrobiologiczne. Utrwalone próbki w kierunku oznaczeń chemicznych oznaczane były w ciągu trzech dni od dostarczenia. Próbki w kierunku oznaczeń mikrobiologicznych – posiew do 4 godzin od pobrania. Oznaczenia fizyczne (mętność, barwa, pH, przewodność elektryczna właściwa) – wykonane były do 4 godzin od dostarczenia. Parametry chemiczne (miareczkowe i spektrofotometryczne) w ciągu trzech dni od dostarczenia próbek, czas i temperatura przechowywania uzależniona była od metodyki, np. żelazo (próbka utrwalona) wg metodyki oznaczeń do 1 miesiąca, azotany (V) do 72h od pobrania, jon amonowy do 48h od pobrania.

5.3.1. Materiały stosowane do oznaczeń fizycznych

5.3.1.1. Aparatura, wzorce, odczynniki i materiały stosowane do oznaczeń fizycznych

Temperatura [48]

Termometr elektroniczny o zakresie temperatur od -50°C do 200°C i dokładności co $0,1^{\circ}\text{C}$ (Kollron Technik, Niemcy).

Oznaczenie temperatury – wg PN-77/C-24584 [48]

Podczas pobierania próbki wody z wyznaczonego kranu, zanurzono koniec termometru elektronicznego i po ustabilizowaniu się temperatury odczytywano jej wartość z dokładnością $0,1^{\circ}\text{C}$, nie zmieniając położenia termometru.

pH [49]

- a. pehametr CC-551 z kompensacją temperatury (Elmetron, Polska).
- b. elektroda kombinowana EsAgP-301 W (Eurosensor, Polska).
- c. czujnik temperatury o zakresie temperatur -70°C do 200°C CT1B121 (Elmetron, Polska).
- d. roztwory wzorcowe do kalibracji i sprawdzania pehametru o wartościach pH 4,00; 7,00; 10,0 (CPAchem, Bułgaria).

Badanie pH metodą elektrometryczną – wg PN-EN ISO 10523:2012 [49]

Badanie pH wykonywane było metodą elektrometryczną. Pomiar pH jest miarą aktywności jonów w roztworze i polega na ustaleniu różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą odniesienia a szklaną elektrodą pH. pH zależy od temperatury, dlatego zawsze jest podawana z pomiarem. Pehametr skalibrowano w trzech punktach (4,00, 7,00, 10,0) zgodnie z instrukcją producenta. Badania wykonano pehametrem z kompensacją temperatury. Elektrode pehametryczną wraz z czujnikiem temperatury umieszczono w uchwycie pehametru, wykonano sprawdzenie pehametru na certyfikowanych materiałach odniesienia (o wartościach 4,00, 7,02 9,26). Po pomiarze kontrolnym cały układ ponownie oplukano i osuszono bibułą oraz oplukano niewielką ilością badanej próbki. Elektrode wraz z czujnikiem temperatury umieszczono w próbce wody badanej. Badaną próbkę przed pomiarem dokładnie wymieszano by skład cieczy na powierzchni elektrody odpowiadał jej składowi ogólnemu. Pomiar pH przeprowadzono trzykrotnie

tak by różnica między pomiarami nie była większa niż 0,1 jednostki pH. Za wynik końcowy oznaczenia przyjęto średnią arytmetyczną z trzech odczytów zaokrągloną do 0,1. [54].

Przewodność [50]

- a. konduktometr CC-551 (Elmetron, Polska).
- b. czujnik konduktometryczny CD 21 (Hydromet, Polska).
- c. czujnik temperatury o zakresie temperatur -70°C do 200°C CT1B121 (Elmetron, Polska).
- d. roztwory wzorcowe do sprawdzania konduktometru o wartościach $84\ \mu\text{S}/\text{cm}$; $147,0\ \mu\text{S}/\text{cm}$, $1413,0\ \mu\text{S}/\text{cm}$, $3000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ (CPAchem, Bułgaria).

Oznaczenie przewodności elektrycznej właściwej – PN-EN 27888:1999 [50]

Oznaczenie przewodności polega na bezpośrednim pomiarze przewodności elektrycznej właściwej roztworów wodnych za pomocą konduktometru. Przewodność elektryczna właściwa jest miarą prądu przewodzonego przez jony obecne w wodzie (przewodniki drugiego rodzaju) i zależy od stężenia i natury jonów, temperatury oraz lepkości roztworu. Czysta woda w temperaturze 25°C ma przewodność elektryczną właściwą $5,483\ \mu\text{S}/\text{m}$. Konduktometr skalibrowano bez roztworu kontrolnego wprowadzając znaną wartość stałej K naczynka konduktometrycznego zgodnie z instrukcją producenta czujnika konduktometrycznego. Pomiar przewodności wykonano konduktometrem przy włączonej kompensacji temperatury. Czujnik konduktometryczny wraz z czujnikiem temperatury umieszczono w uchwycie i wykonano sprawdzenie konduktometru na certyfikowanych materiałach odniesienia (o wartościach $84\ \mu\text{S}/\text{cm}$; $718\ \mu\text{S}/\text{cm}$, $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$; $3000\ \mu\text{S}/\text{cm}$). Po pomiarze kontrolnym cały układ ponownie opłukano i osuszono bibułą oraz opłukano niewielką ilością badanej próbki. Badaną próbkę przed pomiarem dokładnie wymieszano, by skład cieczy odpowiadał jej składowi ogólnemu. Wykonano pomiar przewodności bezpośrednio z aparatu i zapisano wynik skompensowany do temperatury 25°C w $\mu\text{S}/\text{cm}$ oraz zapisano rzeczywistą temperaturę pomiaru [50].

Mętność [51]

- a. mętnościomierz 2100Q (Hach Lange, Polska).
- b. kuwety okrągłe (Hach Lange, Polska).

- c. roztwory wzorcowe do kalibracji mętnościomierza - zestaw o wartościach: 0,1, 20, 200, 1000 NTU
- d. roztwór do sprawdzania mętnościomierza 0,10 NTU; 1 NTU; 10 NTU (Reagecon, Irlandia).

Oznaczenie mętności - wg PN-EN ISO 7027:2003 p. 6.3 [51]

Oznaczenie mętności polega na ilościowym oznaczeniu mętności wody (pomiar promieniowania rozproszonego) za pomocą przyrządów optycznych (mętnościomierzy). Mętność mierzona tą metodą wyraża się w formazynowych jednostkach nefelometrycznych (FNU) i może być stosowana do wody do picia oraz wód o większej mętności. Zasada ogólna metody: próbka wody zabarwiona substancjami rozpuszczonymi stanowi układ jednorodny, który osłabia promieniowanie przechodzące przez próbkę. Próbka wody zawierająca substancje nie rozpuszczone rozprasza promieniowanie padające. Rozpraszanie przez cząstki wpływa na osłabienie promieniowania w następujący sposób (wzór 5.1.):

$$\mu(\lambda) = s(\lambda) + \alpha(\lambda) \quad (5.1.)$$

gdzie:

$\mu(\lambda)$ - całkowity widmowy współczynnik osłabienia

$s(\lambda)$ - współczynnik rozpraszania

$\alpha(\lambda)$ - widmowy współczynnik absorpcji

Pomiar promieniowania rozproszonego wykonywano mętnościomierzem, przy długości promieniowania padającego 860 nm. Mętnościomierz skalibrowano na certyfikowanych wzorcach odniesienia i sprawdzono przed pomiarem właściwym. Pomiar wykonano w kuwetach 28x70 mm. Kuwety wypłukano badaną wodą, a następnie wykonano pomiar właściwy. Próbka badana miała temperaturę pokojową. Wyniki odczytano bezpośrednio z przyrządu [51].

Barwa [52]

- a. komparator ze skalą Pt-Co/Hazen/APHA, Lovibond 2000 + (Tintometer, USA)
- b. skala wzorców certyfikowana 0 - 35 mg Pt/l oraz 30 - 250 mg Pt/l (Tintometer, USA)
- c. cylindry 250 mm (Tintometer, USA)

Oznaczenie barwy – PN-EN ISO 7887:2012+Ap1: 2015-06 Metoda D [52]

Oznaczenie barwy metoda polega na wizualnym porównaniu intensywności żółtobrazowej barwy próbki przez wizualne porównanie z trwałymi wzorcami szklanymi (serią roztworów porównawczych). Wyrażenie barwy w mg/l Pt – odpowiada intensywności barwy roztworów porównawczych. Próbką wody należy napełnić cylinder Nesslera typu wysokiego, drugi cylinder należy napełnić wodę odnośnikową (wodą optycznie czystą), następnie oba cylindry umieścić w komparatorze. Wynik podać w mg/l Pt jako wartość odpowiadająca barwie najbliższego wzorca trwałego.[52].

5.3.1.2. Aparatura, wzorce, odczynniki i materiały stosowane do oznaczeń miareczkowych.

Chlorki [53]

- a. biureta cyfrowa Titrette klasy A, o pojemności 25 ml i dokładności 0,03 ml, (Brandt, Niemcy).
- b. roztwór mianowany azotanu (V) srebra o stężeniu 0,02 mol/l przygotowany z naważki analitycznej 0,1 mol/l azotanu (V) srebra (AgNO_3) (Chempur, Polska).
- c. chromian (VI) potasu (K_2CrO_4) wskaźnik przygotowany wg PN-ISO 9297:1994 (POCh, Polska) o stężeniu 100g/l.
- d. chlorek sodu (NaCl) o stężeniu 0,02 mol/l roztwór wzorcowy (CPAchem, Bułgaria) przygotowany wg PN-ISO 9297:1994.
- e. kwas azotowy (V) (HNO_3) 0,1 mol/l (Merck, Niemcy) przygotowany wg PN-ISO 9297:1994.
- f. wodorotlenek sodu (NaOH) o stężeniu 0,1 mol/l (POCh, Polska) przygotowany wg PN-ISO 9297:1994

Oznaczenie chlorków [53]

Jest to metoda miareczkowania azotanem (V) srebra (I) w obecności chromianu (VI) potasu jako wskaźnika (Metoda Mohra). Zasada metody polega na reakcji chlorków z jonami srebra, co prowadzi do powstania nierozpuszczalnego chlorku srebra, który wytrąca się ilościowo. Wprowadzenie niewielkiego nadmiaru jonów srebra w obecności jonów chromianowych (VI) jako wskaźnika powoduje utworzenie czerwono-brązowego chromianu (VI) srebra (I). Reakcja ta wskazuje punkt końcowy miareczkowania. Utrzymanie pH w granicach od 5,0 do 9,5 w czasie miareczkowania umożliwi wytrącanie

osadu. Mianowanie roztworu azotanu (V) potasu przeprowadzono za pomocą 10 ml wzorcowego roztworu chlorku sodu (rozcieńczonego do 100 ml) dodano 1 ml roztworu chromianu (VI) potasu jako wskaźnika. Miareczkowano dodając kroplami roztwór azotanu(V) srebra (I) do zmiany zabarwienia na czerwono-brązowe. Miano azotanu (V) srebra (I) obliczono ze wzoru 4.2. Do kolby stożkowej odmierzone 100 ml badanej próbki, dodano 1 ml roztworu chromianu (VI) potasu jako wskaźnika. Miareczkowano dodając kroplami roztwór azotanu (V) srebra (I) do zmiany zabarwienia na czerwono-brązowe. Po dodaniu chlorku sodu zabarwienie zanikło. W taki sposób wykonano oznaczenie próby ślepej oraz wzorców kontrolnych o stężeniu 5 mg/ml, 50 mg/ml, 250 mg/ml, 350 mg/ml. Wyniki badanej próbki obliczono według wzoru 5.3. i podano zawartość chlorków w mg/ml. Obliczanie wyników oznaczenia i miana titranta [53].

Obliczanie miana azotanu(V) srebra (I)

$$C = C_1 \cdot V_{NaCl} / (V_{sr\text{ próbki}} - V_{o\text{ sr}}) \quad (5.2.)$$

gdzie:

C - rzeczywiste stężenie roztworu azotanu srebra w molach na litr

*C*₁ – stężenie AgNO₃ [mol/l]

*V*_{NaCl} – objętość wzorcowego roztworu NaCl wzięta do miareczkowania w ml (10 ml)

*V*_{o sr} - średnia objętość w mililitrach r-ru azotanu srebra użyta do miareczkowania próbki kontrolnej

*V*_{sr próbki} – średnia objętość w mililitrach r-ru azotanu srebra użyta do miareczkowania próbki badanej

$$\text{Zawartość} = [(V_{sr\text{ próbki}} - V_{o\text{ sr}}) C \cdot f] / V_{\text{całkowita}} \quad (5.3.)$$

gdzie:

*V*_{o sr} - średnia objętość w mililitrach r-ru azotanu srebra użyta do miareczkowania próbki kontrolnej

*V*_{sr próbki} – średnia objętość w mililitrach r-ru azotanu srebra użyta do miareczkowania próbki badanej

C - rzeczywiste stężenie roztworu azotanu srebra w molach na litr

f - współczynnik przeliczeniowy *f*=35453 mol/litr

*V*_{Całkowita} - objętość badanej próbki w mililitrach

Zawartość [mg/l] - stężenie chlorków w miligramach na litr

Sumaryczna zawartość wapnia i magnezu (twardość) [54]

- a. biureta cyfrowa Titrette klasy A o pojemności 25 ml i dokładności 0,03 ml (Brandt, Niemcy).
- b. roztwór mianowany soli dwusodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (Na_2EDTA) o stężeniu 0,05 mol/l, przygotowany z naważki analitycznej 0,01 mol/l Na_2EDTA (Chempur, Polska).
- c. roztwór buforowy przygotowany z 25% roztworu amoniaku (Merck, Niemcy), chlorku amonu (NH_4Cl) (POCh, Polska) oraz soli dwusodowomagnezowej EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) (POCh, Polska). $\text{pH}=10 \pm 0,1$. Roztwór przygotowany wg PN-ISO 6059:1999.
- d. roztwór wzorcowy wapnia do mianowania EDTA o stężeniu 400 mg/l, przygotowany z roztworu o stężeniu 1000 mg/l (Merck, Niemcy).
- e. wskaźnik czerń mordant 11, sporządzony z soli sodowej kwasu [1-(1- hydroksy-2-naftyloazo) -4-sulfonowego] ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$) (POCh, Polska) oraz etanolu przygotowany wg PN ISO 6059:1999.

Oznaczenie twardości – (sumarycznej zawartości wapnia i magnezu) [54]

Metoda polega na kompleksometrycznym miareczkowaniu wapnia i magnezu wodnym roztworem soli dwusodowej EDTA przy pH 10. Jako wskaźnik używano czerń mordant 11 (czerń eriochromowa T), która w obecności jonów wapnia i magnezu tworzy ciemnoczerwone lub fioletowe zabarwienie. Do mianowania użyto 20 ml roztworu wzorcowego wapnia i rozcieńczono do objętości 50 ml, dodano 4 ml roztworu buforowego i 3 krople roztworu wskaźnika czerni mordant. Barwa roztworu zmienia się z ciemnoczerwonej lub fioletowej na niebieską. Punkt końcowy osiągnięto w momencie zaniku reszty odcienia czerwonego. Po dodaniu kolejnej kropli roztworu EDTA barwa nie uległa zmianie. Wykonanie oznaczenia próbki badanej – do kolby stożkowej o pojemności 250 ml przeniesiono pipetą miarową 50 ml badanego roztworu i dalej postępowano jak przy mianowaniu roztworu. W taki sposób wykonano oznaczenie wzorców kontrolnych o stężeniu 5 mg/ml, 60 mg/ml, 360 mg/ml, 500 mg/ml. Wynik końcowy obliczono według wzoru 5.4. [54].

$$\text{Zawartość [mg/l]} = \left(\frac{C_1 \cdot V_3}{V_{\text{całkowita}}} \right) \cdot M_{\text{CaCO}_3} \quad (5.4)$$

gdzie: V_3 – objętość w mililitrach r-ru EDTA użyta do miareczkowania próbki badanej (średnia V)

C_1 - rzeczywiste stężenie roztworu EDTA w milimolach na litr

$V_{\text{całkowita}}$ - objętość próbki analitycznej w mililitrach (zwykle 50 ml)

M_{CaCO_3} – masa molowa węglanu wapnia – 100 mg/mol

Zawartość [mg/l] – twardość ogólna w miligramach na litr

Indeks manganianowy (VII) (utlenialność) [55]

- a. biureta cyfrowa Titrette klasy A o pojemności 25 ml i dokładności 0,03 ml, (Brandt, Niemcy).
- b. łaźnia wodna LW-8 (Bytom, Polska).
- c. probówki 200 mm, o średnicy 35 mm i grubości ścianki do 1 mm.
- d. kwas siarkowy (VI) (H_2SO_4) stężony, o stężeniu 7,5 mol/l oraz o stężeniu 2 mol/l (Merck, Niemcy) przygotowany wg PN-EN ISO 8467:2001.
- e. roztwór podstawowy szczawianu sodu ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) o stężeniu 0,05 mol/l, przygotowany z naważki analitycznej (Chempur, Polska) oraz roztwór wzorcowy szczawianu sodu o stężeniu 5 mmol/l przygotowany wg PN-EN ISO 8467:2001.
- f. manganian (VII) potasu (KMnO_4) o stężeniu 2 mmol/l przygotowany z naważki analitycznej manganianu (VII) potasu o stężeniu 0,1 mol/l (Chempur, Polska).
- g. wzorzec utlenialności -rezorcyna (Sigma-Aldrich, USA)

Oznaczanie indeksu manganianowego (VII) (utlenialność z KMnO_4) [55]

Indeks manganianowy (VII) wody – stężenie masowe tlenu równoważne ilości jonu manganianowego (VII) zużytego podczas reakcji próbki wody z tym utleniaczem, w określonych warunkach. Zasada metody polega na ogrzewaniu próbki z dodatkiem znanej ilości manganianu (VII) potasu i kwasu siarkowego (VI) we wrzącej łaźni wodnej przez 10 min. Następnie redukcje części manganianu (VII) przez substancje utleniające zawarte w próbce oraz oznaczenie zużytego manganianu (VII) poprzez dodanie roztworu szczawianu i miareczkowanie manganianem (VII). Wykonanie oznaczenia próbki badanej – do probówki odmierzone pipetą $25,0 \text{ ml} \pm 0,25 \text{ ml}$ badanej próbki dodano $5 \text{ ml} \pm 0,5 \text{ ml}$ kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 2 mol/l i wymieszano kolistym ruchem. Probówkę umieszczono w łaźni wodnej na $10 \text{ min} \pm 2 \text{ min}$. Następnie dodano $5 \text{ ml} \pm 0,05 \text{ ml}$ roztworu manganianu (VII) potasu i ponownie umieszczono probówkę na $10 \text{ min} \pm 15 \text{ s}$ w łaźni wodnej. Po tym czasie dodano $5 \text{ ml} \pm 0,05 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego szczawianu sodu i odczekano do

zaniku zabarwienia roztworu. Miareczkowano na gorąco roztworem manganianu (VII) potasu do jasnoróżowego zabarwienia, które powinno się utrzymywać 30 s. Zanotowano objętość V_1 zużytego roztworu manganianu (VII) potasu. Równoległe z oznaczeniem wykonano próbę ślepą postępując identycznie i zastąpiono badaną próbkę 25 ml wody. Zanotowano objętość V_0 zużytego roztworu manganianu (VII). Do miareczkowanego roztworu pozostałego po wykonaniu próby ślepej dodano $5 \text{ ml} \pm 0,05 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego szczawianu sodu i miareczkowano roztworem manganianu (VII) potasu do pojawienia się różowego zabarwienia utrzymującego się 30 s. Zanotowano objętość V_2 zużytego roztworu manganianu (VII). W analogiczny sposób wykonano oznaczenie wzorców kontrolnych o stężeniu 0,5 mg/ml, 4 mg/ml, 5 mg/ml, 9 mg/ml. Wynik obliczono z wzoru 4.5. [55].

$$\text{Zawartość}[\text{mg}_{\text{tlenu}}/\text{l}] = \left[\frac{(V_{\text{sr próbki}} - V_0 \text{sr})}{V_2 \text{sr}} \right] \cdot f \quad (5.5.)$$

gdzie:

$\text{Zawartość} [\text{mg}_{\text{tlenu}}/\text{l}]$ – indeks nadmanganianowi, wyrażony w miligramach tlenu na litr

$V_0 \text{sr}$ - średnia objętość w mililitrach r-ru nadmanganianu potasu użyta do miareczkowania próbki ślepej

$V_{\text{sr próbki}}$ – średnia objętość w mililitrach r-ru nadmanganianu potasu użyta do miareczkowania próbki badanej

$V_2 \text{sr}$ - średnia objętość w mililitrach r-ru nadmanganianu potasu użyta w miareczkowania przy mianowaniu

f - współczynnik przeliczeniowy obliczono według wzoru (5.6.)

$$f = V_4 * c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) * M_0 * 1000 / (1000 * V_5) \quad (5.6.)$$

gdzie:

V_4 – objętość roztworu wzorcowego szczawianu sodu zużyta w oznaczeniu (najczęściej 5), w mililitrach

$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ – stężenie szczawianu sodu (w tym przypadku wynosi 5), w milimolach na litr

1000 – (w liczniku) współczynnik przeliczeniowy $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ z mmol/l na mol/l, w mililitrach na litr

M_0 – masa molowa używana do przeliczenia na tlen (najczęściej wynosi 16), w miligramach tlenu na milimol

V_5 – użyta objętość badanej próbki (w tym przypadku wynosi 25), w mililitrach

1000 – (w mianowniku) współczynnik przeliczeniowy zmierzonej wartości na litr objętości próbki, w mililitrach na litr

5.3.1.3. Aparatura, wzorce, odczynniki i materiały stosowane do oznaczeń chemicznych – spektrofotometrycznych

Oznaczenie azotanów [56]

- a. spektrofotometr UV-Vis Carry-50 (Varian, USA).
- b. kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 10 mm (Varian, USA).
- c. alkaliczny roztwór winianu sodowo-potasowego sporządzony z wodorotlenku sodowego (NaOH) (Chempur, Polska) i winianu sodowopotasowego [$\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] (Chempur, Polska) przygotowany według normy PN-82/C-04576.08.
- d. salicylan sodowy ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) roztwór 0,5% (Chempur, Polska) przygotowany według normy PN-82/C-04576.08.
- e. kwas siarkowy (VI) stężony oraz kwas siarkowy (VI) (1+3) (Chempur, Polska).
- f. wodorotlenek sodowy (NaOH) roztwór 0,5% (Chempur, Polska) przygotowany według normy PN-82/C-04576.08.
- g. wzorzec azotanów (V) 1000 mg/l (CPAchem, Bługaria).

Oznaczenie azotanów [56]

Zasada metody oparta jest na reakcji azotanów (V) z salicylanem sodowym w środowisku stężonego kwasu siarkowego (VI). W reakcji tej powstaje kwas nitrosalicylowy, który po zalkalizowaniu przechodzi w formę zjonizowaną o intensywnie żółtym zabarwieniu. Zawartość azotanów (V) określa się fotometrycznie przy długości fali 410 nm i kuwecie o grubości warstwy absorbującej 10 mm.

Sposób wykonania oznaczenia.

Do parownicy odmierzone 25 ml badanej próbki dodano 2-3 krople 0,5% roztworu wodorotlenku sodowego i 1 ml roztworu salicylanu sodowego. Parownicę umieszczono na łaźni wodnej. Po odparowaniu roztworu, do suchej pozostałości dodano 1 ml stężonego kwasu siarkowego (VI), rozprowadzono go po ściankach parownicy pokrytych osadem. Po 10 min dodano około 20 ml wody destylowanej i 7 ml alkalicznego roztworu winianu sodowo - potasowego, następnie przeniesiono ilościowo roztwór do cylindra

Nesslera o pojemności 50 ml, uzupełniono wodą destylowaną do kreski i wymieszano. Zmierzono absorpcję przy długości fali 410 nm i kuwecie 10 mm. Jako odnośnik przygotowano równocześnie próbkę ślepą i kontrolną. Zawartość azotanów (V) odczytano z krzywej wzorcowej. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną wyników trzech równoległych oznaczeń, różniących się pomiędzy sobą nie więcej niż 20% [56]

Oznaczanie azotynów [57]

- a. spektrofotometr UV-Vis Carry-50 (Varian, USA).
- b. kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 10 mm (Varian, USA).
- c. kwas fosforowy (V) roztwór 15 mol/l oraz roztwór 1,5 mol/l przygotowany według normy PN-EN 26777:1999.
- d. odczynnik tworzący barwę sporządzony z 4-aminobenzenosulfonamidu ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$) (Chempur, Polska) i dichlorowodorku N-(1-naftylo) -1,2-diaminoetanowego ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\cdot 2\text{HCl}$) (Chempur, Polska) przygotowany według normy PN-EN 26777:1999
- e. roztwór wzorcowy azotanów (III) do przygotowania krzywej wzorcowej 1000 mg/l (CPAchem, Bługaria).

Oznaczenie azotynów [57]

Zasada metody polega na reakcji azotanów (III) w analizowanej próbce z 4-aminobenzenosulfonamidem w obecności kwasu fosforowego (V) przy pH = 1,9, w której powstaje sól dwuazoniowa tworząca z dichlorowodorkiem N-(1-naftylo) -1,2-diaminoetanu (dodawanym z odczynnikiem 4-aminobenzenosulfonamidem) roztwór o różowym zabarwieniu. Zawartość azotanów (III) określa się fotometrycznie przy długości fali 540 nm.

Sposób wykonania oznaczenia.

Cylindrem miarowym przeniesiono 40 ml próbki badanej do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml, następnie dodano pipetą 1,0 ml odczynnika tworzącego zabarwienie. Wymieszano i uzupełniono do kreski wodą. Pozostawiono do odstania na 20 minut. Wykonano próbę ślepą w sposób opisany powyżej wprowadzając zamiast próbki badanej

wodę destylowaną. Zawartość azotanów (III) odczytano z krzywej wzorcowej. Za wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną wyników trzech równoległych oznaczeń [57].

Oznaczanie azotu amonowego NH_4^+ [58]

- a. spektrofotometr UV-Vis Carry-50 (Varian, USA).
- b. kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 10 mm (Varian, USA).
- c. cieplarka laboratoryjna nastawiona na temperaturę 25°C CL-60 POLL (Poll LTD, Polska).
- c. odczynnik tworzący zabarwienie sporządzono z salicylanu sodu ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{Na}$) (Chempur, Polska) 2•hydratu cytrynianu trisodu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i pentacyjanonitrozylżelazianu (III) sodu {nitroprusydku sodu [$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$] $\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ } (Sigma-Aldrich, USA) przygotowany według PN-ISO 7150-1:2002.
- d. dichloroizocyjanuran sodu przygotowano z wodorotlenku sodu (NaOH) (POCH, Polska) i dichloroizocyjanuranu sodu ($\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Cl}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, USA) przygotowany według PN-ISO 7150-1:2002.
- e. roztwór wzorcowy azotu amonowego do przygotowania krzywej wzorcowej 1000 mg/l (CPAchem, Bługaria).

Oznaczenie azotu amonowego [58]

Zasada polega na pomiarze absorbancji przy długości fali 655 nm roztworów o niebieskim zabarwieniu. Barwa roztworu jest spowodowana reakcją jonów amonowych z jonami salicylowymi i chloranowymi (I), w obecności pentacyjanonitrozylżelazianu (III) sodu (nitroprusydku sodu). Jony chloranowe (I) są wytwarzane in situ, przez alkaliczną hydrolizę soli sodowej N, N'' -dichloro-1,3,5-triazyno-2,4,6(1H,3H,5H) -trionu (dichloroizocyjanuranu sodu). Reakcja chloroaminy z salicylanem sodu zachodzi przy pH 12,6 w obecności nitroprusydku sodu. W konsekwencji, ilościowo oznacza się wszystkie chloroaminy występujące w badanej próbce. Cytrynian sodu dodawany do odczynnika maskuje przeszkadzający wpływ kationów, przede wszystkim jonów wapnia i magnezu.

Sposób wykonania oznaczenia

Do kolby miarowej o pojemności 50 ml odmierzone 40 ml badanej próbki, dodano $4,0 \pm 0,05$ ml odczynnika tworzącego zabarwienie i wymieszano. Następnie dodano $4,0 \pm 0,05$ ml roztworu dichloroizocyjanuranu sodu i wymieszano. Dopełniono do kreski

wodą destylowaną. Roztwór wymieszano i wstawiono do ciepłarki na 60 minut w temperaturę 25 ± 1 °C. Po upływie wyznaczonego czasu wykonano pomiar absorpcji w kuwecie kwarcowej 10 mm przy długości fali 655 nm. Próbę ślepą wykonano postępując w taki sam sposób jak z próbką badaną, zamiast próbki badanej pobrano 40 ml wody destylowanej [58].

Oznaczanie żelaza ogólnego [59]

- a. spektrofotometr Epoll 20-ECO (Poll LTD, Polska)
- b. kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 50 mm (Varian, USA)
- c. chlorowodoru hydroksyaminy przygotowany zgodnie z PN-ISO 6332:2001+Ap1:2016-06 (Chempur, Polska)
- d. buforu octanowego sporządzony zgodnie z PN-ISO 6332:2001+Ap1:2016-06 (Chempur, Polska)
- e. 1,10-fenantroliny chlorowodorek (Chempur, Polska)
- f. kwas siarkowy stężony (Chempur, Polska)
- g. roztwór wzorcowy żelaza do przygotowania krzywej wzorcowej 1000 mg/dm³ (CPAchem, Bługaria).

Oznaczanie żelaza [59]

Zasada metody polega na dodaniu do próbki 1,10- fenantroliny i fotometrycznym pomiarze pomarańczowo-czerwonego kompleksu. Zawartość żelaza określa się fotometrycznie przy długości fali 510 nm i kuwecie o grubości warstwy absorbującej 50 mm. Próbkę pobrano do pojemnika 100 ml z kwasem siarkowym w ilości 1 ml.

Sposób wykonania oznaczenia.

Do cylindra odmierzone 50 ml badanej próbki dodano 1 ml chlorowodoru hydroksyaminy, 4 ml buforu octanowego by pH miało wartość 3,5-5,5. By utworzył się związek absorbujący dodano 2 ml roztworu 1,10-fenantroliny i umieszczono na 15 min w ciemnym miejscu. Po tym czasie zmierzono absorpcje przy długości fali 510 nm i kuwecie 50 mm stosując spektrofotometr i wodę z kuwetą odniesienia. Jako odnośnik przygotowano równocześnie próbkę ślepą i kontrolną. Zawartość żelaza ogólnego odczytano z krzywej wzorcowej [59]

Oznaczenie manganu [60]

- a. spektrofotometr Epoll 20-ECO (Poll LTD, Polska)
- b. kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 50 mm (Varian, USA)
- c. Kwas azotowy stężony (Chempur, Polska)
- d. roztworu siarczanu żelazowo-amonowego sporządzony według PN-92/C-04590/03 (Chempur, Polska)
- e. EDTA -wesian czterosodowy (Chempur, Polska)
- f. formaldoksym (Chempur, Polska)
- g. roztwór 16% wodorotlenku sodu (Chempur, Polska)
- h. roztwór wzorcowy manganu do przygotowania krzywej wzorcowej 1000 mg/l (CPAchem, Bługaria).

Oznaczenie manganu [60]

Oznaczenie polega na redukcji jonów manganu o wyższym stopniu utlenienia do Mn(II) za pomocą formaldehydu, w środowisku o pH 9,5-10,5. Powstały w reakcji związek kompleksowy pod wpływem tlenu atmosferycznego zabarwia się na kolor brunatno - czerwony. Intensywność powstałego zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości manganu i określa się ją spektrofotometrycznie przy długości fali 450 nm i kuwecie o grubości warstwy absorbującej 50 mm. Próbkę pobrano do pojemnika 100 ml z kwasem azotowym w ilości 1 ml.

Sposób wykonania oznaczenia.

Do cylindra odmierzonego 50 ml badanej próbki dodano 1 ml roztworu siarczanu żelazowo-amonowego i 2 ml EDTA (z ang. *ethylenediaminetetraacetic acid*) -wesian czterosodowy. Po zamieszaniu dodano 1 ml roztworu formaldehydu i natychmiast 2 ml roztworu wodorotlenku sodu 16%. Po upływie 1h, ale nie później niż 4h oznaczono zawartość manganu ogólnego za pomocą spektrofotometru przy długości fali 450 nm, stosując kuwetę o długości warstwy absorbującej 50 mm. Jako odnośnik przygotowano równocześnie próbkę ślepa i kontrolną. Zawartość manganu ogólnego odczytano z krzywej wzorcowej [60].

5.3.1.4. Aparatura, wzorce, odczynniki i materiały stosowane do oznaczeń mikrobiologicznych

Ogólna liczna bakterii w 22°C [61]

- a. aparat do filtracji membranowej (Sartorius, Polska)
- b. inkubator (cieplarka) z termostrem i możliwością utrzymania temperatury $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ (Poll LTD, Polska)
- c. inkubator (cieplarka) z termostrem i możliwością utrzymania temperatury $22\pm 2^{\circ}\text{C}$ (Poll LTD, Polska)
- b. łaźnia wodna z możliwością utrzymania temperatury $45\pm 1^{\circ}\text{C}$ (Dan Lab, Polska)
- c. pęsety sterylne
- d. płytki petriego z tworzywa sztucznego o średnicy 90 mm (BTL, Polska)
- e. urządzenie do liczenia kolonii z metodą oświetlenia na ciemnym tle
- f. agar z ekstraktem drożdżowym (BTL, Polska)

Ogólna liczna bakterii w 22°C [61]

Pobranie próbki do badań w kierunku oznaczeń mikrobiologicznych wykonuje się zgodnie z normą PN-EN ISO 9308-1:2014-12/A1:2017-04 do sterylnych pojemników z tiosiarczanem sodu. Próbkę pobrano po opaleniu kranu.

Metoda polega na wymieszaniu badanej próbki na płytkach Petriego z określonym podłożem hodowlanym. Inkubacja płytek w temperaturze w temperaturze 22°C przez 68 godzin. Na płytce Petriego umieszczono 1 ml badanej próbki, dodano około 15 ml upłynnionego podłoża agarowego i wymieszana ostrożnie delikatnym okrężnym ruchem. Pozwolono podłożu na zestalenie. Czas między wprowadzeniem próbki badanej a dodaniem płynnego agaru nie przekroczył 15 minut. Inkubację przeprowadzono w temperaturze $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ przez $68 \pm 4\text{h}$. Odwrócone płytki umieszczono w inkubatorze. Płytki przeglądano bezpośrednio po wyjęciu z inkubatorów. Każdą płytkę ze wzrostem zlewnym odrzucono. Policzone kolonie na każdej płytce i określono liczbę jednostek tworzących kolonie obecnych w jednym mililitrze próbki. Jeżeli zaobserwowano brak wzrostu na płytkach. Wynik przedstawiano jako nie wykryto. Jeżeli na płytach zaszczipionych. Znajdowało się ponad 1300 Kolonii. Wynik przedstawiano jako >300 jtk lub jako wynik przybliżony.

Liczba bakterii z grupy i *Escherichia coli* [62]

- a. aparat do filtracji membranowej (Sartorius, Polska)
- b. filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy 47 mm o średnicy [porów 0,47 μm z podziałem kratkowym (Sartorius, Polska)
- c. inkubator (cieplarka) z termostrem i możliwością utrzymania temperatury 36 ± 2 °C ((Poll LTD, Polska)
- d. pęsety sterylne
- e. podłoże agarowe chromogenne (CCA) przygotowane wg ISO 8199 i ISO 11133 (BTL, Polska)
- f. enzym beta-Galaktozydaza (Avantor, Polska)

Liczba bakterii z grupy i *Escherichia coli* [62]

Zasada metody polega na przefiltrowaniu próbki przez filtr membranowy zatrzymujący mikroorganizmy, a następnie przeniesieniu go na płytkę z chromogennym podłożem agarowym dla bakterii grupy coli. Filtr membranowy inkubuje się w temperaturze (36 ± 2) °C przez (21 ± 3) h. Kolonie β -D-galaktozo-dodatnie o barwie od różowej do czerwonej, policzono jako domniemane bakterie grupy coli. Aby uniknąć wyników fałszywie pozytywnych, domniemane kolonie powinny być potwierdzone badaniem na wytwarzanie oksydazy, którego wynik powinien być ujemny. Kolonie β -D-galaktozo i β -D-glukuronidazo-dodatnie o barwie ciemnoniebieskiej do fioletowej policzono jako bakterie *Escherichia Coli*.

Całkowita liczba bakterii grupy coli to suma oksydazo -ujemnych kolonii o barwie różowej do czerwonej oraz wszystkich kolonii o barwie ciemnoniebieskiej do fioletowej. Badana próbkę w ilości 100 ml przefiltrowano stosując filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm . Po filtracji firm membranowy umieszczano na płytce z chromogennym, podłożem agarowym dla bakterii grupy coli (podłoże CCA) zwracając uwagę na to, aby powietrze nie zostało uwięzione pod filtrem. Płytkę petriego inkubowano w temperaturze 36 ± 2 °C i czasie 21 ± 3 godziny. Przejrzano płytki z filtrem membranowym i policzono wszystkie kolonie dające pozytywną reakcję na β -D-galaktoksydazę (barwa kolonii od różowej do czerwonej) odczytano jako domniemane bakterie grupy coli, które nie są *Escherichia coli*. Policzono również *Escherichia coli*. kolonie dające pozytywną reakcję na β -D-galaktoksydazę i β -D-glukuronidazę (barwa kolonii od ciemnoniebieski do

fioletowej). Każde z dziesięciu domniemyanych kolonii grupy coli, które nie są *Escherichia coli*, potwierdzono testem na wykrywanie oksydazy. Na podstawie potwierdzonych kolonii policzono liczbę bakterii *Escherichia coli* i grupy coli obecnych w 100 ml próbki. Liczba bakterii grupy coli jest sumą wszystkich oksydazy-ujemnych kolonii o barwie od różowej do czerwonej oraz wszystkich kolonii granatowo-fioletowych. Natomiast kolonie *Escherichia coli* są barwy od ciemno-niebieskiej do fioletowej.

Oznaczenie enterokoków kałowych [63]

- g. aparat do filtracji membranowej (Sartorius, Polska)
- h. filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy 47 mm o średnicy [porów 0,47 μm z podziałem kratkowym (Sartorius, Polska)
- i. inkubator (cieplarka) z termostrem i możliwością utrzymania temperatury $36 \pm 2^\circ\text{C}$ (Poll LTD, Polska)
- j. inkubator (cieplarka) z termostrem i możliwością utrzymania temperatury $44 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (Poll LTD, Polska)
- k. łaźnia wodna z możliwością utrzymania temperatury 100°C (Dan Lab, Polska)
- l. pęsety sterylne
- m. agar laktozowy TTC z tergitolem podłoże gotowe na płytkach (BTL, Polska)
- n. agar z eskuliną, żółcią, azydkiem sodu i cytrynianem (BTL, Polska)

Oznaczenie enterokoków kałowych [63]

Oznaczenie ilościowe enterokoków kałowych polega na filtracji określonej objętości próbki przez filtr membranowy o wielkości porów 0,45 μm, wystarczającej do zatrzymania bakterii. Filtr umieszcza się na stałym podłożu selektywnym zawierającym azydek sodu (dla powstrzymania wzrostu bakterii Gram-ujemnych) i chlorek 2,3,5-trifenyloctetrazoliowy w bezbarwnej formie, które pod wpływem Enterokoków kałowych ulega redukcji do czerwonego formazanu. Typowe kolonie są wypukłe, w całości lub w środku barwy czerwonej, kasztanowej lub różowej. Jeżeli obserwuje się wzrost kolonii, niezbędne jest przeprowadzenie etapu potwierdzającego, który polega na przeniesieniu filtra membranowego ze wszystkimi koloniami na agar z żółcią, eskuliną i azydkiem, ogrzanie wstępne do temperatury 44°C . Enterokoki kałowe hydrolizują eskulinę na tym podłożu w ciągu 2 godzin. Produkt końcowy 6,7-dihydroksykuaryna w połączeniu z jonami żelaza (III) daje związek barwy jasnobrązowej do czarnej, który dyfunduje do wnętrza podłoża.

Badana próbka w ilości 100 ml przefiltrowano przez filtr membranowy wielkości porów 0,45 μm . Następnie filtr umieszczono na podłożu Salenza i Bartleya (wg PN-EN ISO 7899-2:2004). Płytki inkubowano w temperaturze $36\pm 2^{\circ}\text{C}$ przez 44 ± 4 godziny. Potwierdzenia enterokoków kałowych dokonano na podstawie wyrostłych kolonii wykazujących w środku lub w całości barwę czerwoną, kasztanową lub różową. Jeżeli na filtrze znajdowały się typowe kolonie, przeniesiono filtr w całości sterylną pesetą. Na ogrzanej wstępnie do 44°C płytkę z podłożem agarowym z żółcią, eskuliną i azydkiem. Inkubowano w temperaturze 44°C przez 2 godziny. Za typowe uznano wszystkie kolonie wokół których podłoże przybiera barwę jasnobrązową do czarnej, co świadczy o reakcji dodatniej i policzono jako enterokoki kałowe.

Weryfikacja realizacji metody mikrobiologicznej w warunkach laboratoryjnych składa się z: powtarzalności, indywidualnej niepewności zliczania, wewnątrzlaboratoryjnej niepewności zliczania i odtwarzalności zliczania.

6. WYNIKI BADAŃ

6.1. WALIDACJA / WERYFIKACJA PROCESU BADAWCZEGO NA PRZYŁADZIE AZOTYNÓW

W działalności laboratoryjnej stosowane są następujące metody badawcze:

- znormalizowane i opublikowane w normach państwowych i/lub międzynarodowych,
- oparte o wytyczne PZH lub notach aplikacyjnych,
- oparte o instrukcje producenta gotowych testów chemicznych.

Laboratorium zobligowane jest prowadzić wykaz stosowanych metod badawczych.

Metody znormalizowane przed wdrożeniem do stosowania są zweryfikowane. Laboratorium przeprowadza proces weryfikacji w celu potwierdzenia, czy jest w stanie prawidłowo realizować metody przed ich wprowadzeniem, poprzez upewnienie się, że może osiągnąć wymagane parametry dla metod nieznormalizowanych.

Jeśli laboratorium opracowuje procedurę badawczą opartą na notach aplikacyjnych i instrukcje producenta gotowych testów chemicznych lub metod znormalizowanych stosowanych poza przewidzianym dla nich zakresem, wówczas przeprowadza walidację metod. Opracowana i wdrażana w laboratorium procedura badawcza lub wdrażana znormalizowana metoda badawcza, przed zastosowaniem jest zwalidowana lub zweryfikowana. Ponowna walidacja lub weryfikacja jest prowadzona w sytuacji:

- nowelizacji dokumentu przez jego wydawcę,
- zmiany istotnego wyposażenia mającego wpływ na wynik badania.

Walidację i weryfikację przeprowadzają upoważnieni pracownicy pracujący w laboratorium. Zaleca się, aby techniki stosowane podczas walidacji lub weryfikacji metody stanowiły jedną lub kombinacją z następujących technik:

- sprawdzenie (kalibracja) przy wykorzystaniu wzorców odniesienia (certyfikowanych materiałów odniesienia) lub chemicznych materiałów odniesienia o znanej zawartości,
- porównanie wyników uzyskanych różnymi metodami,
- badania biegłości,
- systematyczna ocena czynników wpływających na wynik.

Sposób weryfikacji metod fizykochemicznych przedstawiono w punkcie 6.1.

Sposób szacowania niepewności zawarto w punkcie 6.2.

W celu określenia przydatności metody do celów analitycznych należy:

- określić zakres i przeprowadzić walidację lub weryfikację metody,
- porównać oznaczone cechy metody z określonymi wymaganiami,
- potwierdzić przydatność danej metody.

Częstotliwość i zakres walidacji lub weryfikacji metody badawczej, czyli określenie cech walidacyjnych lub weryfikacyjnych przeprowadza się, gdy:

a) wprowadza się nową metodę:

metoda znormalizowana – weryfikacja w zakresie określenia dla metody:

- zakresu roboczego,
- granicy wykrywalności,
- granicy oznaczalności,
- poprawności,
- precyzji w warunkach powtarzalności,
- odzysku,
- precyzji pośredniej,
- niepewności.

metoda nieznormalizowana – walidacja w pełnym zakresie.

b) po naprawach przyrządów pomiarowych – weryfikacja w zakresie określenia dla metody:

- zakresu roboczego,
- granicy wykrywalności,
- granicy oznaczalności,
- precyzji w warunkach powtarzalności.

c) w przypadku zmiany parametrów metody, stwierdzone w wyniku monitorowania ważności wyników badań – weryfikacja w zakresie określenia dla metody:

- precyzji w warunkach powtarzalności,
- precyzji pośredniej.

d) w przypadku zmiany materiałów pomocniczych:

- sprawdzenie krzywej - min. 3 stężenia,
- kontrola próby ślepej.

e) w przypadku zmiany analityka – weryfikacja w zakresie określenia dla metody:

- poprawności,

- precyzji w warunkach powtarzalności.

f) nowelizacja dokumentu odniesienia – weryfikacja lub walidacja (w razie potrzeby, zakres do ustalenia).

Laboratorium dokonuje oceny wyników potwierdzenia prawidłowości realizacji metody w warunkach laboratoryjnych do kryteriów ustalonych przez przepis prawny w przypadku obszarów regulowanych prawnie lub kryteriów podanych w dokumencie odniesienia. W przypadku braku ustalonych kryteriów odnosi się do danych literaturowych [64].

6.1.1. Weryfikacja procesu badawczego w warunkach laboratoryjnych

Każda weryfikacja procesu badawczego rozpoczyna się od wyznaczenia zakresu walidacji/weryfikacji w warunkach laboratoryjnych (Tabela 6.1). Przedstawiono taką weryfikację na przykładzie metody spektrofotometrycznej, znormalizowanej, oznaczania stężenia azotanów wg Polskiej Normy PN-EN 26777:1999 [56]

Tabela 6.1. Wyznaczenie zakresu weryfikacji w warunkach laboratoryjnych.

Metoda badawcza		AZOTYNY			
Identyfikator metody badawczej		PN-EN 26777:1999			
Przyrząd pomiarowy		SPEKTROFOTOMETR VARIAN			
Kod przyrządu		M/W-S-K/12/03/HKL			
Matryca		WODA			
L.p.	Zakres walidacji / weryfikacji	Materiał odniesienia	Postępowanie analityczne (poziomy stężenie, ilość próbek i pomiarów na każdym poziomie)	Co obliczyć (skrót literowe)	Uwagi
1	2	3	4	5	6
1.	Zakres roboczy	CRM (certyfikowany materiał odniesienia)	Najniższe stężenie 0,04 [mgNO ₂ /l] Najwyższe stężenie 0,25 [mgNO ₂ /l]	S ₁ ² , S ₂ ² , F	
2.	Liniowość	CRM	8 stężeń – trzykrotnie powtórzone	r	
3.	Czułość	CRM		a, b, t _{obl}	
4.	Granica wykrywalności	CRM	10 prób wzorca o stężeniu 0,01 mg/l	S _w , G _w	
5.	Granica oznaczalności	CRM	10 prób wzorca o stężeniu 0,01 mg/l	S _w , G _o	

1	2	3	4	5	6
6.	Poprawność	CRM	5 prób o stężeniu: 0,04 mg/l; 0,06 mg/l; 0,08 mg/l; 0,125 mg/l. 0,15 mg/l; 0,20 mg/l. 0,25 mg/l;	P [%]	
7.	Precyzja w warunkach powtarzalności	CRM /woda	5 prób o stężeniu: 0,04 mg/l; 0,06 mg/l; 0,08 mg/l; 0,125 mg/l. 0,15 mg/l; 0,20 mg/l. 0,25 mg/l; 10 prób rzeczywistych	RSD [%]	
8.	Precyzja pośrednia	CRM	Okolo 40 prób o stężeniu 0,05 mg/l, 0,25 mg/l	RSD [%]	
9.	Współczynnik odzysku	CRM /woda	Stężenie rzeczywiste – 10 prób Stężenie po dodaniu wzorca – 10 prób 0,05 mg/l; 0,125 mg/l i 0,22 mg/l	WO%	
10.	Precyzja pobrania	Próbka rzeczywista	10 pobrań próbek rzeczywistych	RSD [%]	

(Opracowanie własne)

6.1.1.1. Wykonanie krzywej wzorcowej

W procesie weryfikacji lub walidacji wymaga się stosowania materiałów odniesienia o znanej czystości i składzie, przeznaczonych jedynie do sporządzania roztworów wzorcowych. Laboratorium jest zobligowane by napisać instrukcję roboczą opisującą dokładne wykonanie krzywej wzorcowej. Instrukcja taka może zwierać odnośniki do normy, np.: „Zamiast roztworów wzorcowych wg PN-EN 26777:1999 pkt. 7.5.a można stosować roztwory certyfikowane jako roztwory odniesienia”.

Sporządzono krzywą wzorcową - do serii ośmiu kolb pomiarowych o pojemności 50 ml wprowadzono odpowiednie objętości roztworu wzorcowego roboczego azotynów. Odpowiednie objętości przedstawiono w tabeli 6.2. dla każdego stężenia. Zawartość każdej kolby rozcieńczono wodą do objętości 40 ± 2 ml, dodano odczynnik tworzący zabarwienie i uzupełniono kolbę do kreski (PN-EN 26777:1999 pkt. 7.2.) Zastosowano kuwetę kwarcową o długości drogi 50 mm [56].

Tabela 6.2. Przygotowanie stężeń roztworów wzorcowych do sporządzenia krzywej wzorcowej

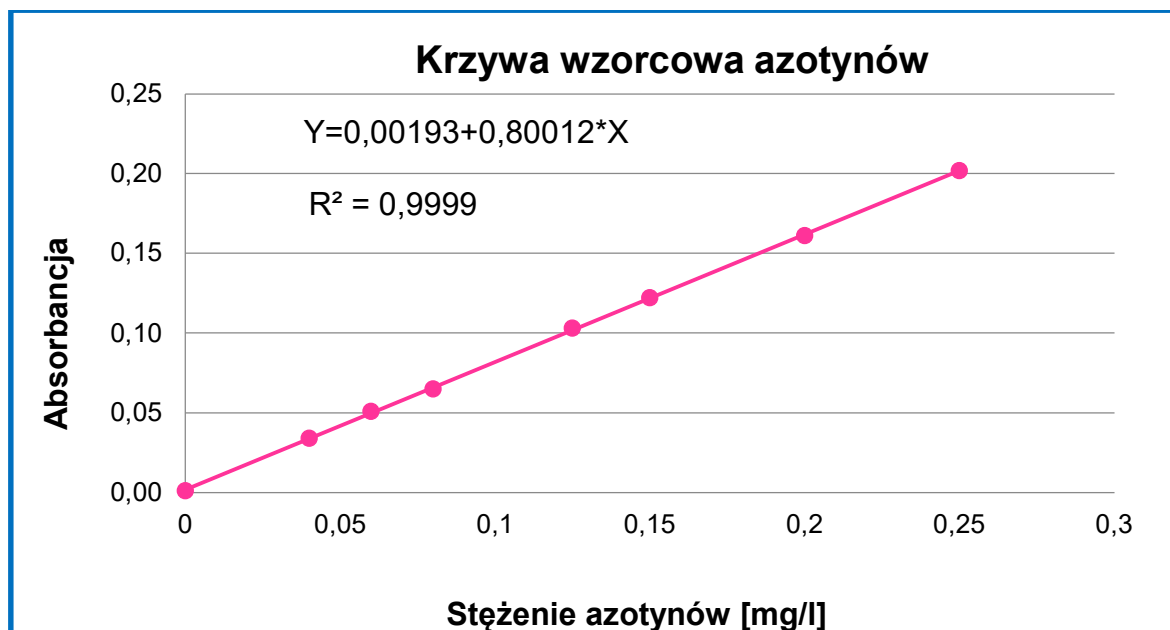
Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Objętość w ml roztworu wzorcowego roboczego	0,0	1,6	2,4	3,2	5,0	6,0	8,0	10,0
W 40 ml	0,0	0,0016	0,0024	0,0032	0,005	0,006	0,008	0,01
NO₂ w 1 l	0,0	0,040	0,060	0,080	0,125	0,150	0,200	0,250

(opracowanie własne)

Pomiary absorpcji wykonano na spektrofotometrze UV-Vis przy długości fali 410 nm. Jako odnośnik podstawiano wodę destylowaną lub próbkę odczynnikową (zerową / ślepa). Krzywą wzorcową wykreślono odkładając na osi odciętych zawartość azotynów w mg, a na osi rzędnych wartości absorpcji. Zawartość azotynów w mg/dm³ odczytano bezpośrednio z wydruku aparatu.

a) wykonanie krzywej wzorcowej azotynów

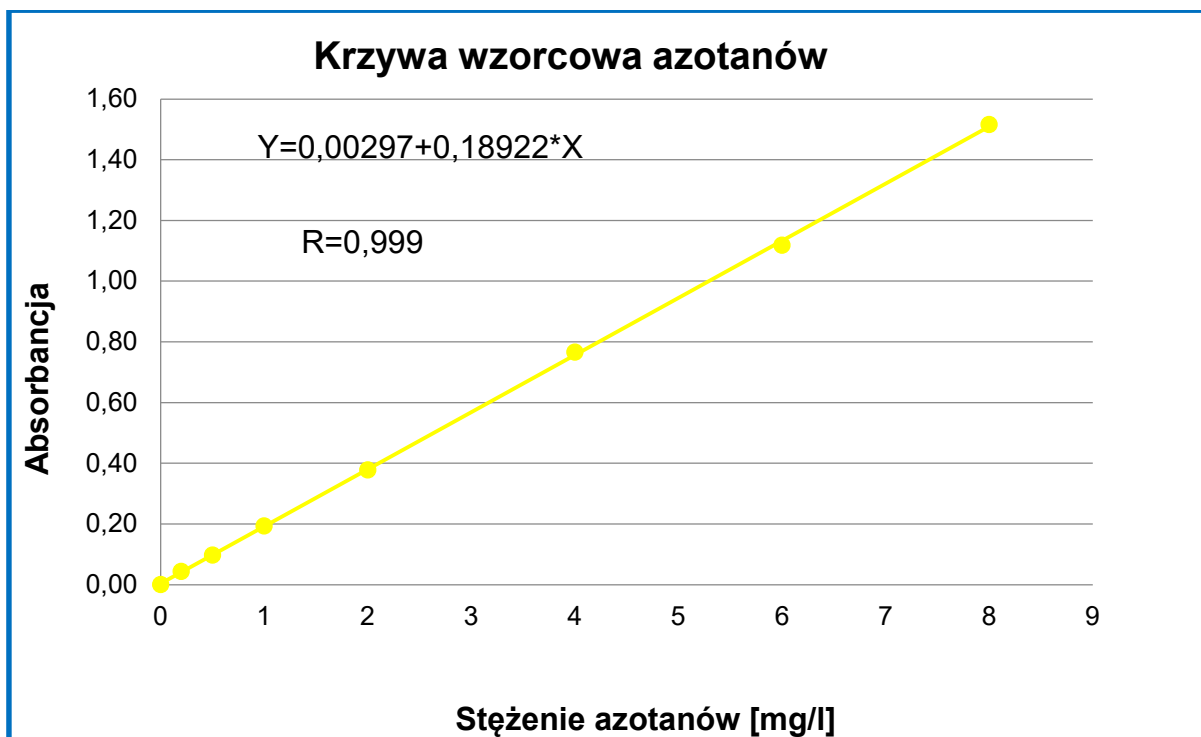
Roztwór wzorcowy roboczy sporządzono z roztworu wzorcowego Merck o stężeniu 1000 mg NO₂⁻ /l. Odmierzono pipetą automatyczną 1 ml roztworu wzorcowego, przeniesiono do kolby miarowej 100 ml i dopełniono wodą destylowaną do kreski. Otrzymano roztwór wzorcowy roboczy o stężeniu 0,01 mg NO₂⁻ / ml (10 mg/l). Do serii ośmiu kolb pomiarowych o pojemności 50 ml wprowadzono odpowiednie objętości roztworu wzorcowego roboczego azotanów (III) (0,0; 1,6; 2,4; 3,2; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0). Zawartość każdej kolby rozcieńczono wodą destylowaną do objętości 40 ± 2 ml. Następnie dodano odczynnik tworzący zabarwienie. Otrzymano skalę wzorców o stężeniach: 0,0; 0,040; 0,060; 0,080; 0,125; 0,150; 0,200; 0,250 mg NO₂⁻ /l. Odczytano absorbancję i wykreślono krzywą wzorcową (Wykres 6.1.) [56].



Wykres 6.1. Zależność stężenia azotynów od absorbancji (opracowanie własne w programie EXCEL).

b) wykonanie krzywej wzorcowej azotanów.

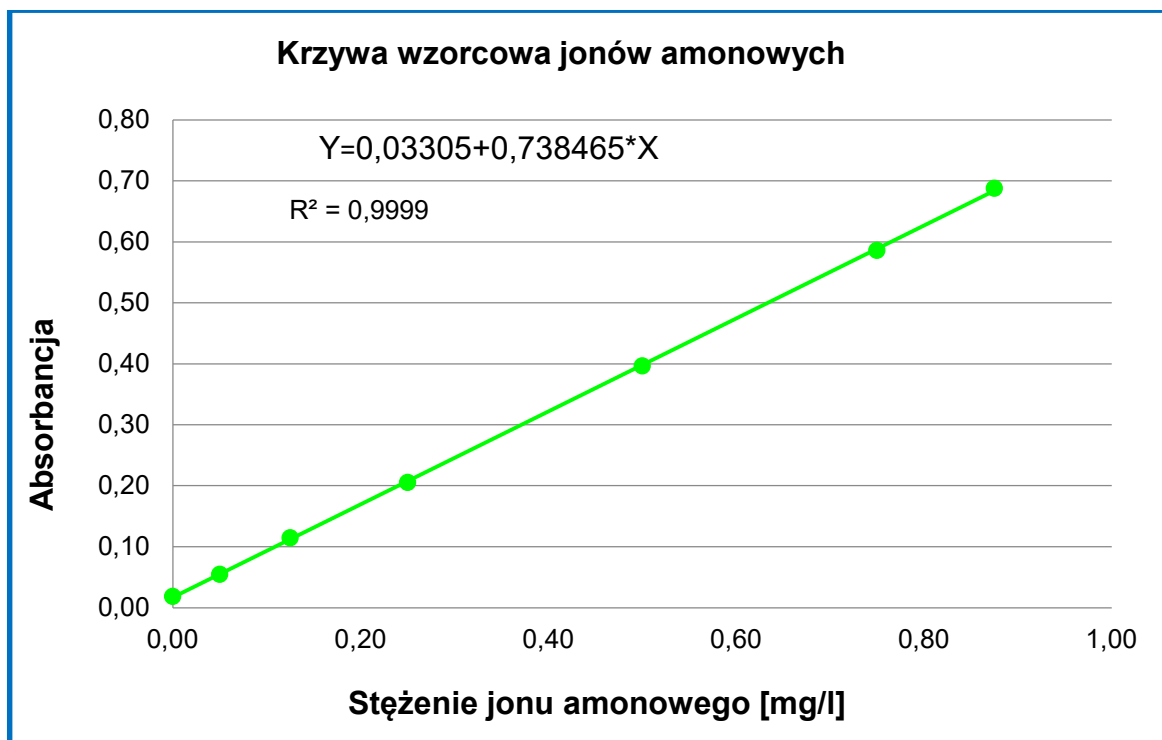
Roztwór wzorcowy podstawowy NO_3^- - sporządzono z roztworu wzorcowego Merck o stężeniu $1000 \text{ mg NO}_3^- / \text{l}$. Odmierzono pipetą miarową 10 ml roztworu do kolbki miarowej 100 ml i dopełniono wodą destylowaną do kreski. Przygotowany roztwór w ilości 1 ml zawiera $0,1 \text{ mg NO}_3^-$. Roztwór roboczy przygotowano przez odmierzenie 10 ml roztworu podstawowego do parownicy, następnie dodano $2 - 3$ krople $0,5\%$ wodorotlenku sodowego i 20 ml roztworu salicylanu sodowego. Zawartość odparowano do sucha na wrzącej łaźni wodnej. Do suchej pozostałości dodano 1 ml stężonego kwasu siarkowego (VI), rozprowadzono go po ściankach parownicy, w miejscach z białym osadem. Po 10 min dodano około 30 ml wody destylowanej, wymieszano i przeniesiono ilościowo do kolbki miarowej 100 ml . Uzupełniono do kreski wodą destylowaną – tak przygotowany roztwór zawiera $0,01 \text{ mg NO}_3^-$. Skalę wzorców przygotowano w cylindrach Nesslera odmierzając kolejno: $0,0; 0,5; 1,0; 2,5; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 \text{ ml}$ roztworu roboczego dodano po 7 ml alkalicznego roztworu winianu sodowo – potasowego, uzupełniono wodą destylowaną do objętości 50 ml i wymieszano. Otrzymano skalę wzorców: $0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 \text{ mg/ml}$. Odczytano absorbancję i wykreślono krzywą wzorcową (Wykres 6.2.) [55].



Wykres. 6.2. Zależność stężenia azotanów od absorbancji
(opracowanie własne w programie EXCEL)

c) wykonanie krzywej wzorcowej jonu amonowego

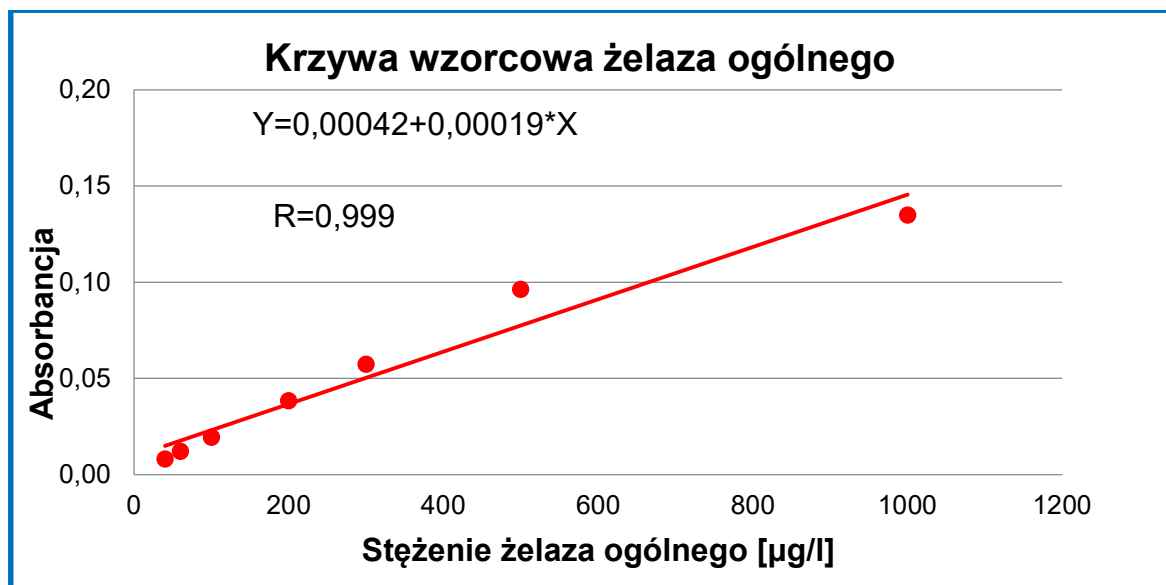
Roztwór wzorcowy roboczy sporządzono z roztworu wzorcowego Merck o stężeniu 1000 mg/l. Omierzono pipetą automatyczną 1 ml roztworu wzorcowego, przeniesiono do kolby miarowej 100 ml i dopełniono wodą destylowaną do kreski. Otrzymano roztwór wzorcowy roboczy o stężeniu 0,01 mg/ml (10 mg/l). Do serii siedmiu kolb pomiarowych o pojemności 50 ml wprowadzono odpowiednie objętości roztworu wzorcowego roboczego NH_4^+ (0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 35,0). Zawartość każdej kolby rozcieńczono wodą do objętości 40 ± 2 ml. Następnie z serią roztworów wzorcowych NH_4^+ postępowano w taki sam sposób jak z próbkami badanymi. Otrzymano skalę wzorców o stężeniu: 0,0; 0,050; 0,125; 0,250; 0,500; 0,750; 0,875 mg/l. Odczytano absorbancję i wykreślono krzywą wzorcową (Wykres 6.3.) [57].



Wykres 6.3. Zależność stężenia jonów amonowych od absorbancji (opracowanie własne w programie EXCEL).

d) wykonanie krzywej wzorcowej żelaza ogólnego

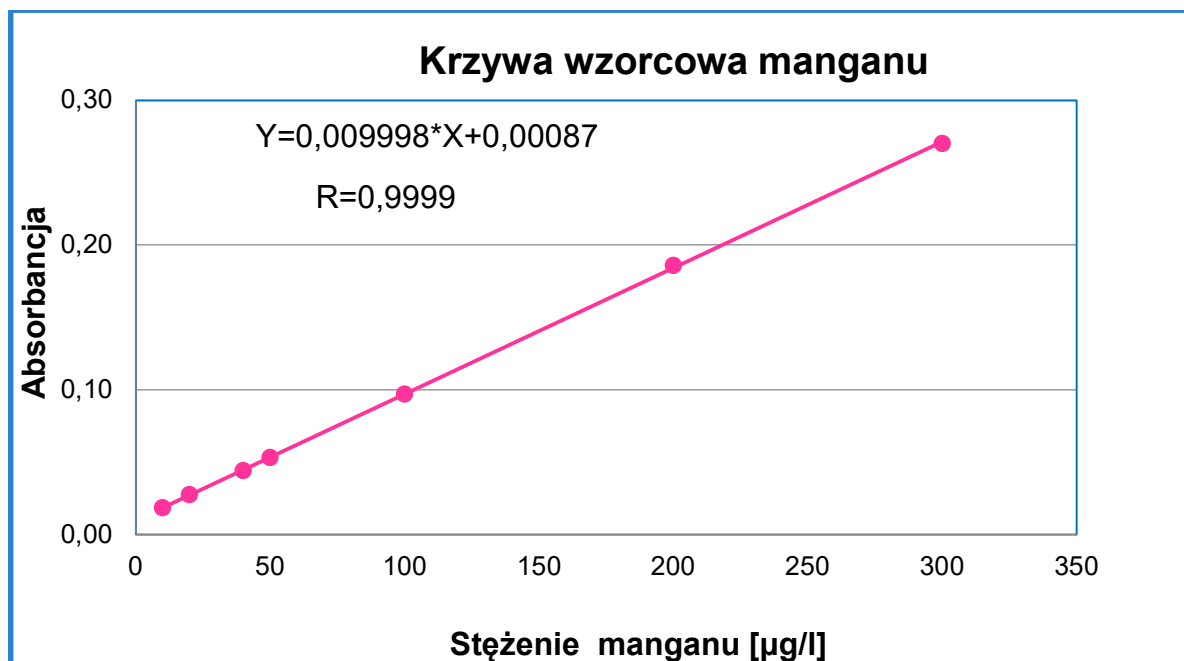
Roztwór wzorcowy podstawowy Fe^{3+} sporządzono z roztworu wzorcowego CPA -chem o stężeniu 1000 mg Fe^{3+} /l. Roztwór roboczy przygotowano przez odmierzenie tego roztworu (certyfikowanego wzorca) 1 ml do kolbki miarowej 100 ml i dopełniono wodą destylowaną do kreski, tak przygotowany roztwór zawierał 0,01mg/l Fe^{3+} . Skalę wzorców przygotowano w cylindrach Nesslera odmierzając kolejno: 0,0; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 5,0 roztworu roboczego, następnie dopełniono cylindry do objętości 50 ml i dodano odczynniki w kolejności jak do próbki badanej. Otrzymano skalę wzorców o następujących stężeniach: 0,0; 40; 60; 100; 200; 300; 500; 1000 $\mu g/l$. Odczytano Absorbancję i wykreślono krzywą wzorcową (Wykres 6.4.) [58].



Wykres 6.4. Zależność stężenia żelaza ogólnego od absorpcji (opracowanie własne w programie EXCEL).

e) wykonanie krzywej wzorcowej manganu

Roztwór wzorcowy podstawowy Mn - sporządzono z roztworu wzorcowego CPA -chem o stężeniu 1000 mg Mn /l. Roztwór roboczy I przygotowano przez odmierzenie tego roztworu (certyfikowanego wzorca) 10 ml do kolbki miarowej 100 ml i dopełniono wodą destylowaną do kreski, następnie [pobrano 1 ml z roztworu roboczego I do kolbki 100 ml i dopełniono do kreski. Tak przygotowany roztwór zawierał 0,001 mg/l Mn. Skalę wzorców przygotowano w cylindrach Nesslera odmierzając kolejno: 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 roztworu roboczego, następnie dopełniono cylinder do objętości 50 ml wodą destylowaną i dodano odczynniki w ilości jak w przypadku próbki badanej. Otrzymano skalę wzorców o następujących stężeniach: 0,0; 10; 20; 40; 50; 100; 200; 300 $\mu\text{g/l}$. Odczytano absorpcję i wykreślono krzywą wzorcową (Wykres 6.5.) [59].



Wykres 6.5. Zależność stężenia manganu od absorbancji (opracowanie własne w programie EXCEL).

Parametry charakteryzujące krzywą wzorcową:

1. zakres roboczy,
2. liniowość,
3. czułość,
4. granica wykrywalności i oznaczalności.

6.1.1.2. Zakres roboczy

Metoda badawcza może mieć kilka zakresów roboczych, z których każdy będzie się charakteryzował właściwymi dla siebie parametrami krzywej wzorcowej.

Zakres roboczy należy dobrać tak, aby:

- wartość normowana lub najczęściej spotykane stężenie znajdowało się w połowie wyznaczonego zakresu roboczego,
- najniższe stężenie było \geq od wyznaczonej granicy oznaczalności metody.

W celu określenia właściwego doboru zakresu roboczego sprawdza się jednorodność wariacji dla najniższego (pierwszy wzorzec) i najwyższego (ostatni wzorzec stężenia wybranego zakresu roboczego) według wzoru (4.14.).

W związku z powyższym kolejnym etapem postępowania było sprawdzanie jednorodności precyzji skrajnych wzorców - wg wzoru (4.15)

Sposób postępowania:

- dla wyznaczonego wstępnie zakresu roboczego metody przygotowano od 1 do 3 podstawowych roztworów wzorcowych, z których należy sporządzić co najmniej 3 robocze roztwory wzorcowe,
- z każdego roztworu roboczego przygotowano po 1 serii pomiarowej zawierającej 8 wzorców oraz próbkę ślepą,
- dla pierwszego i ostatniego wzorca z zakresu, z losowo wybranego roboczego roztworu wzorcowego obliczano test jednorodności wariancji,
- wyniki obliczono i naniesiono na formularz pod tytułem „Test jednorodności wariancji” (Rysunek 6.1),
- dla pozostałych przygotowanych roztworów wzorcowych z zakresu wykonano po co najmniej 3 pomiary absorbancji,
- wyniki i obliczenia zapisano w formularzu zatytułowanym „Wyznaczanie współczynników krzywej wzorcowej” (Rysunek 6.2.).

TEST JEDNORODNOŚCI WARIANCJI ZAKRESU KRZYWEJ WZORCOWEJ							
							1/2024
							nr karty rok
Metoda badawcza		AZOTYNY					
Identyfikator metody badawczej		Procedura badawcza					
Zakres roboczy		0,04-0,25					
Przyrząd pomiarowy		SPEKTROFOTOMETR UV-VIS					
Kod przyrządu		M/S-K/02/01/HKL					
Materiał odniesienia (seria, producent data ważności)		Roztwór Azotynów R/W-S/37/07/HKL/07 ważny do 06.2025					
Matryca		WODA					
Kuweta							
Długość fali		410 nm					
		Absorbancja					
Numer wzorca	stężenie wzorca	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	wartość średnia y
1	0,0400	0,0333	0,0338	0,0350			0,03440
5	0,2500	0,1982	0,2029	0,2045	0		0,20187
S ₁ ² = 7,63E-07							
S ₅ ² = 1,07E-05							
$F_{obl} = \frac{S_1^2}{S_n^2} =$		-		dla S ₁ ² > S ₅ ²			
$F_{obl} = \frac{S_n^2}{S_1^2} =$		14,05		dla S ₁ ² < S ₅ ²			
F _{krytyczne} = 99		F _{Obliczone} < F _{Krytycznego}					
Wniosek :							
Wariancje są jednorodne . Zakres roboczy właściwy.							
F _{obliczone} = 14,10 < F _{krytyczne} = 99							

Rysunek 6.1. Test jednorodności wariancji zakresu krzywej wzorcowej (opracowanie własne w programie EXCEL)

Obliczoną wartość F_{obl} porównywano z tablicowaną wartością dystrybuanty F-Snedecora F_{kryt} dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i liczby stopni swobody $f_{min} = f_{max} = n-1$ (Tabela 4.1.)

Jeżeli:

$F_{obl} \leq F_{kryt}$ - Wariancje są jednorodne. Zakres roboczy właściwy.

$F_{obl} > F_{kryt}$ - Wariancje nie są jednorodne. Należy zmniejszyć zakres roboczy do momentu uzyskania jednorodności wariancji.

Na podstawie wykonanej krzywej wzorcowej, otrzymanych wartości i wykreślonej zależności, obliczono:

- współczynnik nachylenia b (4.3.),
- współczynnik przesunięcia a (4.7.),
- współczynnik korelacji liniowej r (4.2.),
- odchylenie standardowe współczynnika nachylenia S_b (4.4.),
- odchylenie standardowe współczynnika przesunięcia S_a (4.8.),
- Przedział ufności współczynnika nachylenia Δb (4.5.),
- Przedział ufności współczynnika przesunięcia Δa (4.9.),
- Resztowe odchylenia standardowe metody S_y (4.11.),
- Odchylenie standardowe metody S_m (4.12.),
- Współczynnik zmienności metody v_m (4.13.),
- Test istotności współczynnika korelacji liniowej t_{obl} (4.6. i 4.10.).

Obliczone wartości zapisano w tabeli zatytułowanej „Wyznaczanie współczynników krzywej wzorcowej” Rysunek 6.2.

WYZNACZANIE WSPÓLCZYNNIKÓW KRZYWEJ WZORCOWEJ					
					1/2024
					nr karty ro
Metoda badawcza	AZOTYNY				
Identyfikator metody badawczej	PN-EN 12777:1999				
Zakres roboczy	0,04-0,25				
Przyrząd pomiarowy	SPEKTROFOTOMETR UV-VIS				
Kod przyrządu	M/S-K/02/01/HKL				
Materiał odniesienia (seria, producent)	Roztwór Azotynów				
data ważności)	R/W-S/37/07/HKL/07 ważny do 06.2025				
Matryca	WODA				
Kuweta	50 mm				
Długość fali	410 nm				
Absorbancja					
L.p.	stężenie wzorca	Absorbancja			wartość średnia y
		y ₁	y ₂	y ₃	
1	0,000	0,0014	0,0011	0,0011	0,0012
2	0,040	0,0333	0,0338	0,0350	0,0340
3	0,060	0,0500	0,0523	0,0506	0,0503
4	0,080	0,0645	0,0646	0,0661	0,0646
5	0,125	0,1013	0,1036	0,1043	0,1031
6	0,150	0,1224	0,1227	0,1216	0,1222
7	0,200	0,1603	0,1610	0,1623	0,1612
8	0,250	0,1982	0,2029	0,2045	0,2019
równanie krzywej wzorcowej					Y=0,800121*X+0,00193
współczynnik nachylenia					b 0,800121
współczynnik przesunięcia					a 0,001932
współczynnik korelacji liniowej					r 0,999
odchylenie standardowe współczynnika nachylenia					S _b 0,0000
przedział ufności dla współczynnika nachylenia					Δb 0,0092
odchylenie standardowe współczynnika przesunięcia					S _a 0,0004
przedział ufności dla współczynnika przesunięcia					Δa 0,0013
resztowe odchylenie standardowe					S _y 0,000844
odchylenie standardowe metody					S _m 0,001
współczynnik zmienności metody					V _m 3,56%
test istotności współczynnika korelacji liniowej					t _{tbl} 40,787

Rysunek 6.2. Wyznaczanie współczynników krzywej wzorcowej (opracowanie własne w programie EXCEL)

Granica wykrywalności i oznaczalności

Obliczono odchylenie standardowe próbek o niskim stężeniu badanego parametru S_{sp} według wzoru (4.17):

Granice wykrywalności i oznaczalności wyliczono z wzorów, odpowiednio (4.18.) i (4.19.)

- przygotowano zgodnie z metodyką badawczą minimum 3 próbki ślepe lub 3 próbki ślepe wzbogacone (najlepiej 10) na poziomie najniższych akceptowalnych stężeń i analizowano każdą jednokrotnie,
- obliczono średnią arytmetyczną \bar{x} i odchylenie standardowe próby $-S_{sl}$,

- wyniki obarczone błędem grubym odrzucono testem Q-Dixona wg punktu 4.5.1. i ponownie policzono wartości \bar{x} i s , odchylenie standardowe próby - $S_{\bar{x}}$,
- obliczono granice wykrywalności - G_w i oznaczalności metody - G_o ,
- wyniki i obliczeń zapisano w formularzu zatytułowanym „Szacowanie granicy wykrywalności i oznaczalności” (Rysunek 6.3.)

SZACOWANIE GRANICY WYKRYWALNOŚCI I OZNACZALNOŚCI				
				1/2023
				nr karty rok
Metoda badawcza		Azotyny		
Identyfikator metody badawczej		PN-EN 26777:1999		
Przyrząd pomiarowy		Spektrofotometr Varian		
Kod przyrządu		M/W-S-K/12/03/HKL		
Materiał odniesienia (seria, producent data ważności)		Wzorzec zawartości jonów azotynowych (RW-S/37/05/HKL/19 CPA – 19.11.2024		
Matryca		WODA		
Wartość odniesienia		30% wartości parametrycznej		
L.p. n	Data	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	04.01.2023	0,011	0,001	0,000
2	04.01.2023	0,011	0,001	0,000
3	04.01.2023	0,010	0,000	0,000
4	04.01.2023	0,010	0,000	0,000
5	04.01.2023	0,009	-0,001	0,000
6	04.01.2023	0,009	-0,001	0,000
7	04.01.2023	0,010	0,000	0,000
8	04.01.2023	0,010	0,000	0,000
9	04.01.2023	0,009	-0,001	0,000
10	04.01.2023	0,010	0,000	0,000
		$\sum x_i =$	0,0990	$\sum x_i - \bar{x}$
				0,000
				$\sum (x_i - \bar{x})^2$
				0,0000
Wartość średnia		$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$		0,0099
Odchylenie standardowe ślepej próby		$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$		0,0007
Kryterium dla wzorca $RSD_{wz} < 10\%$				
granica wykrywalności G_w		$G_w = 5S_{sp}, G_w = 3S_{wz}$		0,0022
granica oznaczalności G_o		$G_o = 6S_{sp}, G_o = 6S_{wz}$		0,0044
Wniosek: <u>G_o zgodna z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z grudnia 2017r zgodnie z 30% wartości parametrycznej $\leq 30\%$ ($G_o = 0,004 \cdot 100\% = 0,4\% < 30\%$)</u> <u>$G_o$ spełnia wymagania Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z grudnia 2017r.</u>				

Rysunek 6.3. Szacowanie granicy wykrywalności i oznaczalności metody badawczej (opracowanie własne w programie EXCEL)

Granice oznaczalności i wykrywalności oceniono zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi.

6.1.2. Potwierdzanie ważności wyników badań fizykochemicznych

Ustalono i zapewniono jednolity tok postępowania podczas potwierdzania ważności wyników badań fizykochemicznych metod badawczych.

Program oparty na stosowaniu kart kontrolnych z zadanymi wartościami (kryterium). Wartościami karty są wartości średnie i odchylenia standardowe określone w procesie badawczym lub uzyskane podczas walidacji/weryfikacji metody. Dla przygotowanego materiału kontrolnego CRM (certyfikowany materiał odniesienia), wykonano serię analiz materiału kontrolnego w warunkach powtarzalności lub odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej – analizy wykonano w różnym czasie. Przed wykonaniem obliczeń testowano zbiór danych w celu odrzucenia możliwych błędów grubych za pomocą testu Q-Dixona [40].

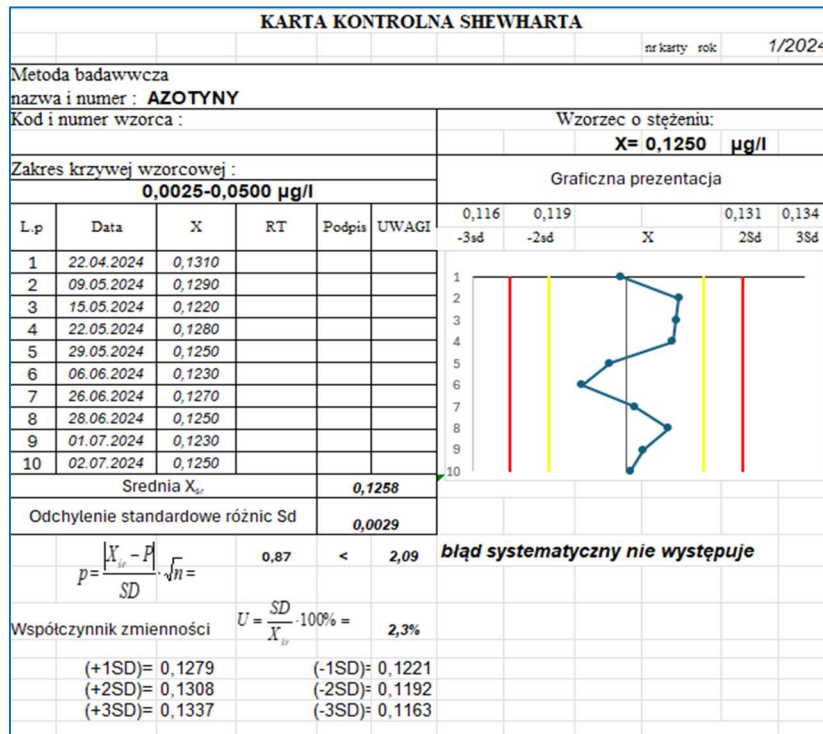
Podczas wielokrotnego powtarzania analiz jeden z wyników bez widocznych przyczyn różni się od pozostałych - (jest większy lub mniejszy). Należy wówczas rozstrzygnąć, czy chodzi tu o wynik, który różni się od pozostałych ze względu na losowo duży rozrzut, czy też jest to "gruby błąd", który należy wykluczyć lub lepiej zastąpić wynikiem dodatkowo wykonanej analizy przy dalszym opracowywaniu wyników. W chemii analitycznej najczęściej otrzymuje się mało liczne serie wyników i dlatego błędy grube najlepiej wykrywać na podstawie badania rozstępu, za pomocą testu Q-Dixona. Dla 10 danych obliczono Q_A i Q_B według wzoru 4.21 i sprawdzono poprawność danych – akceptowane – poniżej wartości krytycznej zamieszczonej w Tabeli 4.1.

Dane naniesiono na kartę kontrolną przed rozpoczęciem serii analiz materiału kontrolnego. Wartości służą do wykreślenia na karcie linii centralnej (wartości nominalne) oraz linii ostrzegawczych i kontrolnych. Granicę kontrolną karty stanowią $\pm 3S$, granicę ostrzegawczą $\pm 2S$, gdzie S jest odchyleniem standardowym lub przyjęte stałe wartości określone w normie badawczej lub przyjęte przez laboratorium.

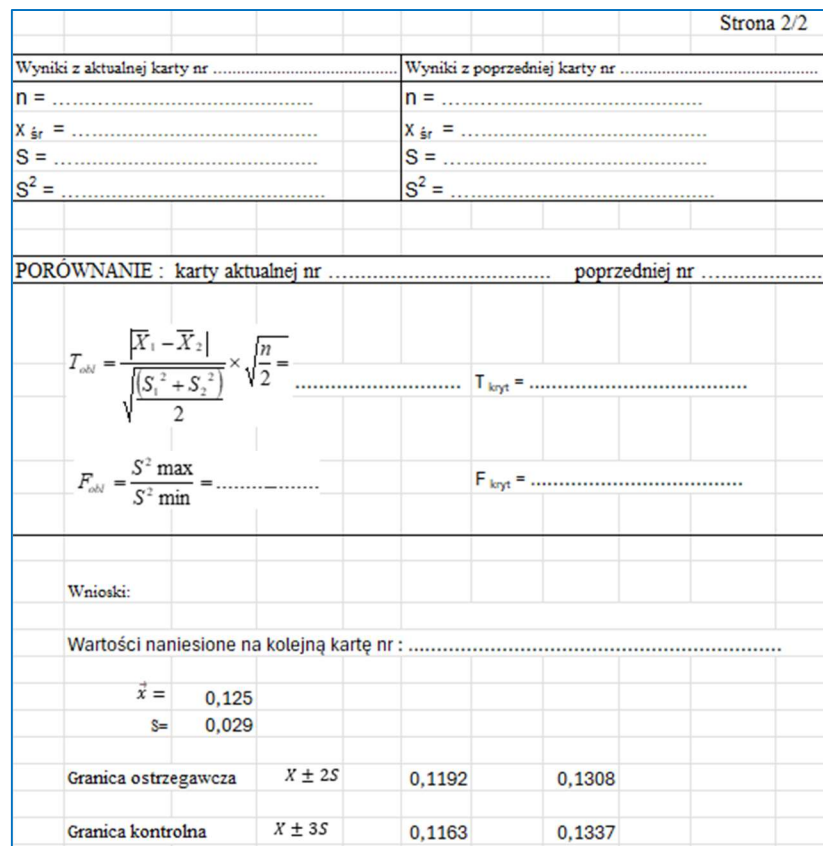
Wyniki analizy materiału kontrolnego umieszczono na karcie kontrolnej z zadanymi wartościami normatywnymi i badano trendy między kolejnymi wynikami analiz materiału kontrolnego.

Interpretacja kart kontrolnych polega na śledzeniu trendów, świadczących o rodzaju występujących zmienności.

Przykład karty kontrolnej SHEWHARTA – Rysunek 6.4. i Rysunek 6.5.



Rysunek 6.4. Karta kontrolna Shewharta strona 1 (opracowanie własne w programie EXCEL)



Rysunek 6.5. Karta kontrolna Shewharta strona 2 (opracowanie własne w programie EXCEL)

W celu potwierdzenia ważności należy wykonać następujące analizy:

- analizy podwójne tej samej próbki laboratoryjnej - analizy powtórzone – karta kontrolna analiz powtórzonych,
- analizy pojedyncze próbki kontrolnej - karta Shewharta (Rysunek 6.4. i Rysunek 6.5.),
- analizy pojedyncze próbki ślepej, środowiskowej- karta próby ślepej,
- analizy dodatku wzorca do próbki matrycowej – karta odzysku (Rysunek 6.9),
- sprawdzenie krzywych kalibracyjnych.

6.1.2.1 Poprawność

Poniżej przedstawiono sposób postępowania:

- wybrano jedno stężenie z zakresu roboczego: wartość normowaną lub 50 % zakresu lub stężenie najczęściej wykrywane (0,125 mg/l),
- dla wybranego stężenia sporządzono minimum 3 próbki wzorca (5 próbek wzorca 0,125 mg/l) zgodnie z metodyką badawczą,
- wykonano badanie powyższych próbek w ciągu jednego dnia,
- wyniki obarczone błędem grubym odrzucono testem Q-Dixona – wg punktu 4.5.1.,
- dla uzyskanych wyników obliczono poprawność - P.

Wyniki i obliczenia zapisano w formularzu zatytułowanym „Szacowanie poprawności metody badawczej” (Rysunek 6.6.).

SZACOWANIE POPRAWNOŚCI				1/2023
				nr karty rok
Metoda badawcza		Azotyny		
Identyfikator metody badawczej		PN-EN 26777:1999		
Przyrząd pomiarowy		Spektrofotometr Varian		
Kod przyrządu		M/W-S-K/12/03/HKL		
Materiał odniesienia (seria, producent data ważności)		Wzorzec zawartości jonów azotynowych (RMW-S/37/05/HKL/19 CPA – 19.11.2024)		
Matryca		WODA		
Wartość odniesienia		≤ 10%		
Nr Próby	Data	wartość prawdziwa x_R jednostka [mg/l]		$x_R = 0,125$
n		wynik oznaczenia x_i		
1	04.01.2023	0,131		
2	04.01.2023	0,129		$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 0,126$
3	04.01.2023	0,125		
4	04.01.2023	0,123		
5	04.01.2023	0,120		$P = \frac{ \bar{x} - x_R }{x_R} = 0,005$
6				
7				
8				
9				$P = \frac{ \bar{x} - x_R }{x_R} \times 100 \% = 0,48\%$
10				
		$\sum x_i$	0,628	
Wniosek: Stopień zgodności między wynikiem średnim , a wartością prawdziwą ≤ 10%.				

Rysunek 6.6. Szacowanie poprawności metody badawczej (opracowanie własne w programie EXCEL).

Porównano otrzymane wartości z wartością określoną w normie.

6.1.2.2. Precyzja

a) precyzja w warunkach powtarzalności

Poniżej przedstawiono sposób postępowania:

- wybrano jedno stężenie z zakresu roboczego: wartość normowaną, 50 % zakresu lub stężenie najczęściej wykrywane (0,125 mg/l),
- dla wybranego stężenia sporządzono serie zawierającą minimum 3 (5) próbki wzorca,
- wykonano badanie powyższych próbek w warunkach powtarzalności,
- wyniki obarczone błędem grubym odrzucono testem Q- Dixona wg punktu 4.5.1.,
- dla uzyskanych wyników, dla każdego stężenia obliczono wg wzorów wartości średniej wg wzoru 4.29, odchylenia standardowego - 4.30, współczynnika zmienności – 4.31.

Wyniki i obliczenia zapisano w formularzu zatytułowanym „Szacowanie precyzji w warunkach powtarzalności” (Rysunek 6.7.).

SZACOWANIE PRECYZJI W WARUNKACH POWTARZALNOŚCI					
					1/2023
					nr karty: rok
Metoda badawcza		Azotyny			
Identyfikator metody badawczej		PN-EN 26777:1999			
Przyrząd pomiarowy		Spektrofotometr Varian			
Kod przyrządu		M/W-S-K/12/03/HKL			
Materiał odniesienia (seria, producent data ważności)		Wzorec zawartości jonów azotynowych (R/W-S/37/05/HKL/19 CPA – 19.11.2024)			
Matryca		WODA			
Wartość odniesienia		RSD ≤ 10%			
Numer serii	Data	wynik oznaczenia serii 1x	wynik oznaczenia serii 2x	wynik oznaczenia serii 3x	wynik oznaczenia serii 4x
1	04.01.2023	0,131			
2		0,129			
3		0,125			
4		0,123			
		0,120			
Wartość średnia $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$		0,126			
Odchylenie standardowe $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$		0,004			
Współczynnik zmienności $RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$		3,54%			
Wniosek: Współczynnik zmienności wynosi 3,54% zgodne z założoną wartością odniesienia					

Rysunek 6.7. Szacowanie precyzji w warunkach powtarzalności (opracowanie własne w programie EXCEL).

b) Precyzja pośrednia

Poniżej przedstawiono sposób postępowania:

- wybrano jedno stężenie z zakresu roboczego: wartość normowaną, 50 % zakresu lub stężenie najczęściej spotykane (0,250 mg/l),
- dla wybranego stężenia sporządzono serie zawierającą minimum 3 (5) próbki wzorca,

- wykonano badanie powyższych próbek w różnym czasie i różnych warunkach,
- wyniki obarczone błędem grubym zweryfikowano i ostatecznie odrzucono testem Q-Dixona wg punktu 4.5.1.,
- dla każdego stężenia wykonano obliczenia wg wzorów 4.32-4.34 odpowiednio: wartości średniej, odchylenia standardowego, współczynnika zmienności,
- wyniki i obliczenia zapisano w formularzu pod tytułem „Szacowanie precyzji pośredniej metody badawczej” (Rysunek 6.8.).

SZACOWANIE PRECYZJI POŚREDNIEJ					
					1/2023
					nr karty rok
Metoda badawcza		AZOTYNY			
Identyfikator metody badawczej		PN-EN 26777:1999			
Przyrząd pomiarowy		Spektrofotometr Varian			
Kod przyrządu		M/W-S-K/12/03/HKL			
Materiał odniesienia (seria, producent, data ważności)		Wzorzec zawartości jonów azotynowych RW-S37/05+HKL/18 data ważności 23.02.2024			
Matryca		Woda			
Wartość odniesienia		RSD ≤ 10%			
Numer n	Data	Stężenie wzorca	\bar{x}	$x_i - \bar{x}$	$(x_i - \bar{x})^2$
1	17.01.2023	0,248	0,2486	-0,0006	0,0000036
2	24.01.2023	0,241	0,2486	-0,0076	0,0000576
3	31.01.2023	0,249	0,2486	0,0004	0,0000016
4	07.02.2023	0,254	0,2486	0,0054	0,00002916
5	14.02.2023	0,240	0,2486	-0,0086	0,00007396
6	21.02.2023	0,248	0,2486	-0,0006	0,0000036
7	28.02.2023	0,237	0,2486	-0,0116	0,00013456
8	07.03.2023	0,240	0,2486	-0,0086	0,00007396
9	14.03.2023	0,248	0,2486	-0,0006	0,0000036
10	21.03.2023	0,244	0,2486	-0,0046	0,00002116
11	28.03.2023	0,252	0,2486	0,0034	0,00001156
12	04.04.2023	0,249	0,2486	0,0004	0,0000016
13	06.04.2023	0,239	0,2486	-0,0096	0,00009216
14	11.04.2023	0,251	0,2486	0,0024	0,00000576
15	18.04.2023	0,251	0,2486	0,0024	0,00000576
16	25.04.2023	0,245	0,2486	-0,0036	0,00001296
		$\sum x_i = 1,740$	$\bar{x} = 0,2486$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0,0016$	
Wartość średnia		$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$	0,249		
Odchylenie standardowe		$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	0,007		
Współczynnik zmienności		$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$	2,94%		
Wniosek: Precyzja pośrednia zgodna z założoną wartością odniesienia.					

Rysunek 6.8. Szacowanie precyzji pośredniej metody badawczej (opracowanie własne w programie EXCEL).

Do oceny istotności różnic między wynikami badań zastosowano:

- test jednorodności dwóch wariancji - test F-Snedecora wg punktu 4.5.2.
- test istotności różnicy między wynikami - test t-Studenta wg punktu 4.5.3.

Kryterium oceny precyzji w warunkach powtarzalności i precyzji pośredniej określono na podstawie wytycznych w obowiązujących aktach prawnych. Należy pamiętać, iż raz w roku trzeba porównywać precyzję w warunkach powtarzalności z kart kontrolnych.

6.1.2.3. Odzysk

Poniżej przedstawiono sposób postępowania:

- przygotowano próbki rzeczywiste o niskim stężeniu oraz próbki rzeczywiste z dodatkiem analitu tak, aby stężenia próbek mieściły się w zakresie roboczym,
- wykonano pomiary dla 3 stężeń: 10%, 50%, 90% zakresu roboczego,
- dla wybranych stężeń wykonano badania: 10 próbek rzeczywistych i 10 próbek z dokładnie znaną ilością roztworu wzorcowego przygotowanych zgodnie z metodyką badawczą,
- przeprowadzono analizę każdej serii,
- dla wybranych stężeń obliczono średnią wartość odzysku wg wzoru 4.35. Wyniki i obliczenia zapisano w formularzu zatytułowanym „Szacowanie współczynnika odzysku” (Rysunek 6.9.).

SZACOWANIE WSPÓLCZYNNIKA ODZYSKU				
				1/2023 nr karty rok
Metoda badawcza		AZOTYNY		
Identyfikator metody badawczej		PN-EN 26777:1997		
Przyrząd pomiarowy		SPEKTROFOTOMETR VARIAN		
Kod przyrządu		M/W-S-K/12/03/HKL		
Materiał odniesienia (seria, producent, data ważności)		AZOTYNY ROZTWÓR WZORCOWY NO ₂ (R/W-S/37/05/HKL/19) -Ważny do 19.11.2024		
Matryca		WODA		
Wartość odniesienia		90-110 %		
		stężenie wzorca dodanego do próbki- C _d = 0,085 [mg/l]		
Nr Próby n	Data	I seria c _z	II seria c _m =c _z + c _d	Współczynnik odzysku WO= $\frac{c_m - c_z}{c_d}$
1	02.03.2023	0,042	0,124	0,965
2	02.03.2023	0,042	0,121	0,929
3	02.03.2023	0,040	0,117	0,906
4	02.03.2023	0,040	0,121	0,953
5	02.03.2023	0,040	0,121	0,953
6	02.03.2023	0,039	0,120	0,953
7	02.03.2023	0,039	0,124	1,000
8	02.03.2023	0,040	0,125	1,000
9	02.03.2023	0,039	0,126	1,024
10	02.03.2023	0,039	0,125	1,012
Σ WO =				9,694
Odchylenie standardowe				S= 0,038
Współczynnik zmienności				RSD= 0,039
Współczynnik odzysku –wartość średnia		$\overline{WO} \% = \frac{\sum WO}{n} * 100$		96,94
Wniosek : <i>Współczynnik odzysku wynosi 0,97 tj. 97 % w 50% zakresie krzywej wzorcowej. Uzyskany poziom odzysku mieści się w granicach przyjętej wartości odniesienia.</i>				

Rysunek 6.9. Szacowanie współczynnika odzysku (opracowanie własne w programie EXCEL).

Określono kryterium (Tabela 6.3.) wartości współczynnika odzysku zależne od wartości stężenia.

Tabela 6.3. Wartości odzysku zależne od oznaczanego stężenia

Stężenie [ppm]	Wartość odzysku
1000	95-105 %
100	90-107 %
10	80-110 %
1	80-110 %
0,1	80-110 %
0,01	60-115 %
0,001	40-120 %

(opracowanie własne)

6.1.2.4. Porównanie metod analitycznych i wyników oznaczeń

Porównanie dwóch serii pomiarowych sprowadza się do ustalenia, czy uzyskane wyniki oznaczeń należą do tej samej zbiorowości. Do oceny precyzji serii stosuje się test jednorodności wariancji F-Snedecora (punkt 4.5.2.), a do oceny istotności różnic między wynikami uzyskanymi dwoma metodami lub między seriami test t-Studenta – (punkt 4.5.3.). Przyjęto, że liczba pomiarów w obu seriach jest równa.

6.2. SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARU

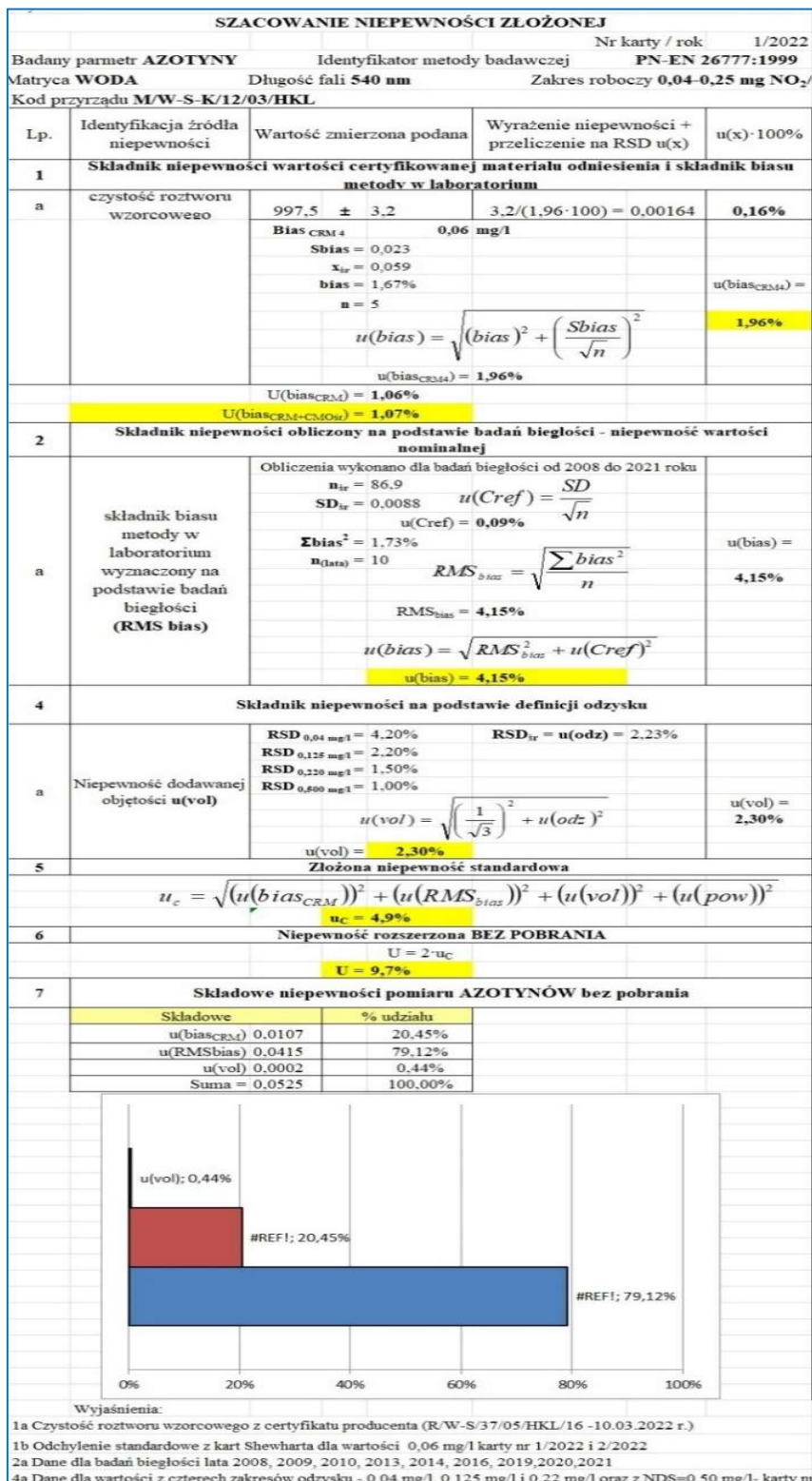
6.2.1. Sposób postępowania przy wyznaczaniu niepewności złożonej

Przeanalizowano wpływ czynników zewnętrznych na niepewność metody badawczej. W budżecie niepewności ujęto:

- Czystość roztworu wzorcowego z certyfikatu producenta,
- Odchylenie standardowe z kart Shewharta dla każdej wartości, dla której prowadzona była karta kontrolna,
- Dane dla badań biegłości z ostatnich lat (np.: 5 lat),
- Odzysk dla 10%, 50%, 90% zakresu krzywej wzorcowej i najwyższego dopuszczalnego stężenia (0,50 mg/l dla azotynów).

Wykonano wyliczenia złożonej niepewności standardowej (wzór 4.45.) i niepewności rozszerzonej (wzór 4.47.) przy wykorzystaniu programów komputerowych (EXCEL). Obliczono

procentowy udział poszczególnych składowych niepewności. Przykładowe wyliczenia zapisano na formularzu zatytułowanym (Rysunek 6.10.) „Szacowanie niepewności złożonej”.



Rysunek 6.10. Szacowanie niepewności złożonej badawczej (opracowanie własne w programie EXCEL).

Obliczone dane zebrano na formularzu zatytułowanym „Protokół z walidacji / weryfikacji metody badawczej” (Rysunek 6.11.).

PROTOKÓŁ Z WALIDACJI / WERYFIKACJI METODY BADAWCZEJ					
					1/2022
					nr karty: rok:
Metoda badawcza	AZOTYNY				
Identyfikator metody badawczej	PN-EN 26777:1999				
Przyrząd pomiarowy	SPEKTROFOTOMETR – VARIAN				
Kod przyrzadu	M/W-S-K/12/03/HKL				
Matryca	WODA				
Wyszczególnienie	Uzyskana wartość	Wartość odniesienia	Wykonał		Miejsce zapisów
			data	podpis	
Zakres roboczy	0,04 – 0,25	-	-	-	
Linijność	r	0,9982	≥0,997	03.01.18	Z4-IO/03
Współczynnik nachylenia	b	264798	-	03.01.18	Z4-IO/03
Współczynnik przesunięcia	a	0,00491	-	03.01.18	Z4-IO/03
Współczynnik zmienności metody	wo	5,41%	-	03.01.18	Z4-IO/03
Granica wykrywalności	G ₀	0,0020	≤10% wskaźnika	11.01.2022	Z5-IO/03
Granica oznaczalności	G ₀	0,0040	≤ 30% wskaźnika	11.01.2022	Z5-IO/03
Poprawność dla wartości:	P% 0,01 mg/l	4,00%	≤10%	11.01.2022	Z6-IO/03
Precyzja w war. powtarzalności dla:	RSD% 0,01 mg/l	5,27%	≤10%	11.01.2022	Z7-IO/03
Precyzja w war. powtarzalności dla próbki rzeczywistej	RSD%	3,47%	≤10%	14.04.2022	Z7-IO/03
Precyzja pośrednia dla wartości 0,05 mg/l	RSD%	4,16%	≤10%	30.08.2022	Z8-IO/03
Precyzja pośrednia dla wartości 0,25 mg/l	RSD%	2,17%	≤10%	30.08.2022	Z8-IO/03
Współczynnik odzysku 0,05 mg/l	WO%	96,15%	90-110%	11.01.2022	Z9-IO/03
Współczynnik odzysku 0,125 mg/l	WO%	102,12%	90-110%	11.01.2022	Z9-IO/03
Współczynnik odzysku 0,22 mg/l	WO%	99,19%	90-110%	11.01.2022	Z9-IO/03
Precyzja pośrednia pobrania	RSD%	3,28%	-	17.07.2022	Z6-IO/06
Niepewność złożona metody	U _c %	4,9%	-	05.09.2022	Z2-IO/05
Niepewność złożona metody z pobraniem	U _c %	5,9%	-	05.09.2022	Z2-IO/05
Niepewność rozszerzona metody	U%	9,8%	<20%	05.09.2022	Z2-IO/05
Niepewność rozszerzona metody z pobraniem	U%	11,8%	-	05.09.2022	Z2-IO/05
Wnioski: Uzyskane wartości zgodne z wartościami odniesienia.					
Po przeprowadzeniu procesu weryfikacji została wykazana przydatność i poprawność metody w laboratorium					
Ocena: Metoda przydatna w zakresie 0,04 – 0,25 mg/l. Wyniki podawać powyżej 0,04 mg/l.					

Rysunek 6.11. Protokół z walidacji / weryfikacji metody badawczej (opracowanie własne).

Oszacowaną niepewność wyniku odniesiono do wymagań określonych w metodzie badawczej, wymagań określonych w przepisach prawnych.

Niepewność metod fizycznych i miareczkowych wykonano w analogiczny sposób pomijając punkt 6.1.1.

W budżecie niepewności ujęto:

- Czystość roztworu wzorcowego z certyfikatu producenta (niepewność wzorca),
- Odchylenie standardowe z kart Shewharta dla każdej wartości, dla której prowadzona była karta kontrolna,
- Dane z badań biegłości z ostatnich co najmniej pięciu lat.

6.3. WYNIKI WERYFIKACJI METOD BADAWCZYCH POTWIERDZONYCH W LABORATORIUM

W tabelach 6.4 – 6. 8 umieszczono uzyskane wartości statystyczne.

Tabela 6.4. Wartości statystyczne uzyskane dla metod fizycznych (pH, przewodność, mętność, barwa).

Parametr	pH	Przewodność	Mętność	Barwa
Zakres akredytacji metody*	4,00-10,00	84-2500 $\mu\text{S/cm}$	0,10-10,0 NTU	2,5-70 mg Pt/l
Poprawność	4,00-0,025 7,00-0,200 10,00-0,140 Kryterium $\leq 0,2$	84 $\mu\text{S/cm}$ -0,71% 718 $\mu\text{S/cm}$ -0,18% 1413 $\mu\text{S/cm}$ -0,05% 3000 $\mu\text{S/cm}$ -0,93% Kryterium $\leq 20\%$	0,10 NTU- 4,00 % 1,00 NTU- 2,80 % 10,0 NTU- 0,24 % Kryterium $\leq 25\%$	2,5 mg/l Pt -0% 15 mg/l Pt -0% 30 mg/l Pt -0% 50 mg/l Pt -0% 70 mg/l Pt -0% Kryterium $\leq 10\%$
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna (precyzja w warunkach powtarzalności)	4,00-0,184 7,00-0,180 10,00-0,117 Kryterium $\leq 0,2$	84 $\mu\text{S/cm}$ -1,60% 718 $\mu\text{S/cm}$ -0,39% 1413 $\mu\text{S/cm}$ -1,42% 3000 $\mu\text{S/cm}$ -1,74% Kryterium $\leq 20\%$	0,10 NTU- 8,67 % 1,00 NTU- 3,16 % 10,0 NTU- 0,67 % Kryterium $\leq 25\%$	2,5 mg/l Pt -0% 15 mg/l Pt -0% 30 mg/l Pt -0% 50 mg/l Pt -0% 70 mg/l Pt -0% Kryterium $\leq 10\%$
Precyzja pośrednia	4,00-0,0041 7,00-0,0028 10,00-0,0018 Kryterium $\leq 0,2$	84 $\mu\text{S/cm}$ -1,51% 718 $\mu\text{S/cm}$ -1,66% 1413 $\mu\text{S/cm}$ -1,94% 3000 $\mu\text{S/cm}$ -1,60% Kryterium $\leq 20\%$	0,10 NTU- 8,51 % 1,00 NTU- 2,56 % 10,0 NTU- 0,55 % Kryterium $\leq 25\%$	2,5 mg/l Pt -0% 15 mg/l Pt -0% 30 mg/l Pt -0% 50 mg/l Pt -0% 70 mg/l Pt -0% Kryterium $\leq 10\%$
Powtarzalność próbki rzeczywistej wody do spożycia	0,179 Kryterium $\leq 0,2$	1,07% Kryterium $\leq 20\%$	4,94% Kryterium $\leq 25\%$	0% Kryterium $\leq 10\%$
Granica wykrywalności	-	2,495 $\mu\text{S/cm}$	0,025 NTU	2,5 mg/l Pt
Granica oznaczalności	-	4,990 $\mu\text{S/cm}$ Kryterium $\leq 30\%$	0,050 NTU Kryterium $\leq 30\%$	2,5 mg/l Pt Kryterium $\leq 30\%$
Współczynnik odzysku	-	-	-	7,5 mg/l - 100% 15 mg/l - 100% 30 mg/l - 100% 65 mg/l - 100% Kryterium ≤ 90 - 110%
Niepełność rozszerzona metody bez pobierania	0,053 Kryterium $\leq 0,2$	14,9% Kryterium $\leq 20\%$	24,9% Kryterium $\leq 25\%$	22,4 % Kryterium $\leq 50\%$
Niepełność rozszerzona metody z pobraniem	0,054 Kryterium $\leq 0,2$	14,9% Kryterium $\leq 20\%$	24,9% Kryterium $\leq 25\%$	22,6% Kryterium $\leq 50\%$
Wartość parametryczna (dopuszczalna) [22].	6,5-9,5	2500	1,0 NTU	15 mg/l Pt

(opracowanie własne).

Przeprowadzono weryfikację metody oznaczania pH wody (Tabela 6.4.) i określono poprawność na poziomie 4,00, 7,00 i 10,00, która wynosiła odpowiednio 0,025, 0,200 oraz 0,140. Precyzja w warunkach powtarzalności wyliczona w całym zakresie (4,00-10,00) i wykonana na próbce rzeczywistej była mniejsza niż założone kryterium $\leq 0,2$. Precyzja pośrednia tego parametru była mniejsza niż 0,005. Na podstawie powyższych danych wyliczono niepewność rozszerzoną wynoszącą 0,053 jednostek pH – zgodne z kryterium $\leq 0,2$.

Weryfikację metody znormalizowanej dla przewodności elektrycznej właściwej wykonano w zakresie od 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Badania wykonano na certyfikowanych materiałach odniesienia o wartościach 84 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 714 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Otrzymano wyniki poprawności, precyzji w warunkach powtarzalności i precyzji pośredniej poniżej 20%. Zbadano również próbkę wody do spożycia – powtarzalność tej próbki wynosiła 1,07% i była niższa niż założone kryterium $\leq 20\%$. Określono granicę wykrywalności i oznaczalności – parametry te wynosiły odpowiednio 2,495 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 4,990 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (kryterium 30% wartości parametrycznej). Z otrzymanych wyników i niepewności certyfikowanych materiałów odniesienia wyliczono niepewność metody na poziomie 14,9%.

Metodę potwierdzono dla mętności w zakresie 0,1 -10 NTU. Poprawność mętności dla wartości 0,10 NTU wynosiła 4,00 % dla 1,00 NTU- 2,80 % i dla 10,0 NTU- 0,24 %. Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna i precyzja pośrednia największe wartości osiągnęły dla stężenie 0,1 NTU i wynosiły odpowiednio 8,67% i 8,51%. Najniższe wartości uzyskano dla mętności 10 NTU i wynosiły 0,67% i 0,55%. Powtarzalność próbki rzeczywistej wody do spożycia wyniosła 4,94% i była niższa niż założone kryterium $\leq 25\%$. Obliczono granicę wykrywalności 0,025 NTU i oznaczalności 0,050 NTU. Niepewność obliczono na poziomie 24,9%.

Barwę wykonano metodą wizualną wg normy PN-EN ISO 7887:2012 Ap1: 2015-06 Metoda D, „Jakość wody -- Badanie i oznaczanie barwy – Metoda wizualna” i zweryfikowano. Wartości barwnych wzorców trwałych nie różniły się od wzorców przygotowanych z certyfikowanego materiału odniesienia – wartość wyniosła 0%. Poprawność, powtarzalność i precyzję pośrednią wyliczono na poziomie 0% i była niższa niż założone kryterium $\leq 10\%$. Uzyskano 100% odzysk próbki rzeczywistej na poziomie 7,5 mg/l, 15 mg/l, 30 mg/l i 65 mg/l - wartość ta mieściła się w założonym kryterium wynoszącym 90 - 110%. Granice oznaczalności i wykrywalności określono na poziomie 2,5 mg/l. Niepewność metody wyniosła 22,6 %.

Tabela 6.5. Wartości statystyczne uzyskano dla metod miareczkowych (chlorki, twardość, utlenialność).

Parametr	Chlorki	Twardość	Utlenialność
Zakres akredytacji metody*	5,00-400,00 mg/l	5,00-650 mg/l	0,5-10,0mg/l
Poprawność	5,0 mg/l -4,84% 50,0 mg/l- 1,52% 250 mg/l- 0,86% 350 mg/l- 0,90% Kryterium $\leq 10\%$	5,0 mg/l -2,65% 60,0 mg/l- 0,88% 357 mg/l- 0,80% 500 mg/l- 1,52% Kryterium $\leq 10\%$	0,5 mg/l-5,17% 4,0 mg/l-2,93% 5,0 mg/l-1,10% 9,0 mg/l-2,24% Kryterium $\leq 25\%$
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna (precyzja w warunkach powtarzalności)	5,0 mg/l -3,22% 50,0 mg/l- 1,44% 250 mg/l- 1,03% 350 mg/l- 1,15% Kryterium $\leq 10\%$	5,0 mg/l -2,25% 60,0 mg/l- 0,39% 357 mg/l- 0,22% 500 mg/l- 0,30% Kryterium $\leq 10\%$	0,5 mg/l-10,14% 4,0 mg/l-3,10% 5,0 mg/l-1,33% 9,0 mg/l-1,22% Kryterium $\leq 25\%$
Precyzja pośrednia	5,0 mg/l -2,86% 50,0 mg/l- 1,24% 250 mg/l- 1,07% 350 mg/l- 0,81% Kryterium $\leq 10\%$	5,0 mg/l -4,08% 60,0 mg/l- 2,28% 357 mg/l- 0,97% 500 mg/l- 1,79% Kryterium $\leq 10\%$	0,5 mg/l-6,09% 4,0mg/l-2,53% 5,0 mg/l-2,37% 9,0 mg/l-1,50% Kryterium $\leq 25\%$
Powtarzalność próbek rzeczywistej wody do spożycia	1,02% Kryterium $\leq 10\%$	0,57% Kryterium $\leq 10\%$	3,76% Kryterium $\leq 25\%$
Granica wykrywalności	0,41 mg/l	0,32 mg/l	0,052 mg/l
Granica oznaczalności	0,82 mg/l	0,64 mg/l	0,104 mg/l
	Kryterium 30% wartości parametrycznej		
Współczynnik odzysku	5,0 mg/l -100,26% 50,0 mg/l- 100,64% 250 mg/l- 98,29% 350 mg/l- 100,28%	5,0 mg/l -99,66% 60,0 mg/l- 100,26% 357 mg/l- 101,98% 500 mg/l- 105,23%	0,5 mg/l-93,03% 4,0mg/l-98,53% 5,0 mg/l-98,24% 9,0 mg/l-101,77%
	Kryterium $\leq 90-110\%$		
Niepełność rozszerzona metody bez pobierania	7,7% Kryterium $\leq 15\%$	17,6% Kryterium $\leq 20\%$	13,9% Kryterium $\leq 50\%$
Niepełność rozszerzona metody z pobraniem	7,7% Kryterium $\leq 15\%$	17,9% Kryterium $\leq 20\%$	14,1% Kryterium $\leq 50\%$
Wartość parametryczna (dopuszczalna) [22].	250 mg/l	50-450 mg/l	5,0 mg/l

(opracowanie własne).

Weryfikacja metod miareczkowych znormalizowanych polegała na wyliczeniu poprawności, powtarzalności i precyzji pośredniej dla całego zakresu metody (Tabela 6.5.). Wartości poprawności dla chlorków wynosiły: 5,0 mg/l - 4,48 %, 50,0 mg/l - 1,52%, 250 mg/l - 0,86% i 350 mg/l - 0,90%. Powtarzalność w warunkach powtarzalności obliczono i uzyskano wartości od 3,22% dla 5,00 mg/l do 1,44% dla 50 mg/l. Najniższą precyzję pośrednią otrzymano dla wartości 5,0 mg/l. Wykonano badania na próbce rzeczywistej wody do spożycia, a powtarzalność tej próbki wynosiła 1,02%. Wszystkie obliczone wartości mieściły się w kryterium. Granicę wykrywalności dla metody potwierdzono i wyniosła 0,41 mg/l, a oznaczalności 0,82 mg/l. Wykonano badanie odzysku dla próbki rzeczywistej z dodatkiem certyfikowanego materiału odniesienia - wartości oscylowały wokół wartości 100% w całym zakresie i mieściły się w założonym kryterium 90%-110%. Rozszerzona niepewność metody wyniosła 7,7% i była niższa niż kryterium z Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody do spożycia przez ludzi.

Metodę do oznaczania twardości (sumaryczna zawartość wapnia i magnezu) zweryfikowano w zakresie od 5,00 – 650 mg/l. Wartości poprawności dla 5,00 mg/l wyniosły 2,65%, dla 60,00 mg/l – 0,88%, dla 357 mg/l -0,80% a dla wartości 500 mg/l - 1,52%. Odtwarzalność wyniosła od 2,25% dla wzorca 5,0 mg/l do 0,30% dla 500 mg/l. Precyzja pośrednia dla każdego poziomu zakresu badawczego wynosiła odpowiednio 4,08%, 2,28%, 0,97% oraz 1,79%. Powtarzalność próbki rzeczywistej wyniosła 0,57%. Określono granice wykrywalności - 0,32 mg/l i oznaczalności 0,64 mg/l dla weryfikowanej metody. Współczynnik odzysku dla całego zakresu i najwyższej dopuszczalnej wartości wynosił od 99,66% do 105,23% i mieścił się w kryterium $\leq 90-100\%$. W związku z powyższym wyliczono na poziomie 17,9 %.

Metodę analizy utlenialności potwierdzono w zakresie od 0,5 do 10,0 mg/l. Poprawność utlenialności dla wartości 0,5 mg/l wynosiła 5,17 % dla 4,00 - 2,93 % dla 5,0 mg/ - 1,10% i dla 9,0 mg/l - 2,24 %. Precyzja w warunkach powtarzalności zwierzała się w przedziale od 1,22 % dla stężenia 9,00 mg/l do 10,14% dla najniższego stężenia (0,5 mg/l). Precyzja pośrednia wykonano w różnych dniach dla niskich stężeń (0,5 mg/l) była najmniej precyzyjna i wynosiła 6,09%, przy wysokich stężeniach 9,00 mg/l uzyskano wartość 1,50% Powtarzalność próbki rzeczywistej wody do spożycia wyniosła 3,76% mieściła się w kryterium $\leq 25\%$. Obliczono granicę wykrywalności 0,052 mg/l i oznaczalności 0,104 mg/l. Otrzymano współczynnik odzysku dla 0,5 mg/l na poziomie 93,03%, dla 4,0 mg/l , dla 5,0 mg/l - 98% a dla stężenia 9,0 mg/l - 102%. Wyliczona niepewność metody wyniosła 13,9%.

Tabela. 6.6. Wartości statystyczne dla metod spektrometrycznych (jon amonowy, azotany i azotyny).

Parametr	Kryterium [22]	Azotany	Azotyny	Jon (azot)amonowy
Zakres akredytacji metody*		0,2-60,0 mg/l	0,04-0,50 mg/l	0,04-0,50 mg/l
Poprawność	≤10%	0,2mg/l-2,00% 0,5 mg/l-2,00% 1,0 mg/l-1,00% 2,0 mg/l-2,60% 4,0 mg/l-2,30% 6,0 mg/l-0,27% 8,0 mg/l-0,58% 20,0 mg/l-0,43% 50,0 mg/l-0,13%	0,040 mg/l-2,50% 0,050mg/l- 0,80% 0,060 mg/l- 2,33% 0,080mg/l- 2,25% 0,125 mg/l- 2,50% 0,150 mg/l- 0,32% 0,200 mg/l- 0,67% 0,250 mg/l- 0,10% 0,500 mg/l-0,16%	0,04 mg/l -5,00% 0,06mg/l- 2,33% 0,12 mg/l- 2,50% 0,25 mg/l- 1,92% 0,40 mg/l- 1,90% 0,60 mg/l- 0,97%
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna (precyzja w warunkach powtarzalności)	≤10%	0,2mg/l-6,45% 0,5 mg/l-4,79% 1,0 mg/l-1,32% 2,0 mg/l-1,93% 4,0 mg/l-2,63% 6,0 mg/l-0,80% 8,0 mg/l-0,99% 20,0 mg/l-1,57% 50,0 mg/l-0,29%	0,040 mg/l-4,88% 0,050mg/l- 3,60% 0,060 mg/l- 2,29% 0,080mg/l- 1,37% 0,125 mg/l- 0,44% 0,150 mg/l- 1,73% 0,200 mg/l- 0,82% 0,250 mg/l- 0,33% 0,500 mg/l-0,46%	0,04 mg/l -6,37% 0,06mg/l- 4,25% 0,12 mg/l- 2,37% 0,25 mg/l- 0,82% 0,40 mg/l- 1,82% 0,60 mg/l- 2,43%
Precyzja pośrednia	≤10%	0,3 mg/l-3,88% 6,25mg/l-2,63% 20,0 mg/l-3,28% 50,0 mg/l-2,59%	0,050mg/l-4,16% 0,250mg/l-2,17% 0,500 mg/l-2,66%	0,05 mg/l-7,07% 0,50 mg/l-2,17%
Powtarzalność próbki rzeczywistej wody do spożycia	≤10%	1,94%	3,47%	4,67%
Granica wykrywalności	-	0,025 mg/l	0,002 mg/l	0,010 mg/l
Granica oznaczalności	30% wartości parametrycznej	0,050 mg/l	0,004 mg/l	0,020 mg/l
Współczynnik zmienności metody		0,43%	5,41%	6,68%
Współczynnik korelacji krzywej wzorcowej	≥0,997	r ² -0,999	r ² -0,998	r ² -0,998
Współczynnik odzysku	90-110%	0,8 mg/l-96,8 4,0mg/l-99,5 7,2 mg/l-99,4% 20,0 mg/l-99,5% 50,0 mg/l-100,1%	0,050 mg/l-96,2% 0,125 mg/l-102,1% 0,220mg/l-99,2% 0,500 mg/l-100,3%	0,05 mg/l-99,0% 0,25 mg/l-103,3% 0,45mg/l-93,0%
Niepewność rozszerzona metody bez pobierania	Dla: NH ₄ ⁺ -40%	13,9%	9,8%	20,0%
Niepewność rozszerzona metody z pobraniem	NO ₂ -20% NO ₃ -15%	14,1%	11,8%	20,4%
Wartość parametryczna (dopuszczalna) [22].		50,0 mg/l	0,50 mg/l	0,50 mg/l

(Opracowanie własne).

Wartości poprawności uzyskane podczas weryfikacji metody spektrofotometrycznej dla azotanów (Tabela 6.6.) w zakresie 0,2mg/l do 60 mg/l wynosiły: 0,2mg/l - 2,00%, 0,5 mg/l - 2,00%, 1,0 mg/l - 1,00%, 2,0 mg/l - 2,60%, 4,0 mg/l - 2,30%, 6,0 mg/l - 0,27%, 8,0 mg/l - 0,58%, 20,0 mg/l - 0,43%, 50,0 mg/l - 0,13%, a precyzji w warunkach powtarzalności 0,2mg/l - 6,45%, 0,5 mg/l - 4,79%, 1,0 mg/l - 1,32%, 2,0 mg/l - 1,93%, 4,0 mg/l - 2,63%, 6,0 mg/l - 0,80%, 8,0 mg/l - 0,99%, 20,0 mg/l - 1,57%, 50,0 mg/l - 0,29%. Precyzję pośrednią wykonano dla najniższego stężenia i wynosiła 3,88%, dla 6,25mg/l - 2,63% dla 20 mg/l - 3,28% i dla najwyższego dopuszczalnego stężenia 50,0 mg/l - 2,59%. Wartości mieściły się w założonym kryterium wynoszącym $\leq 10\%$. Powtarzalność dla próbki rzeczywistej uzyskano na poziomie 1,94%. Określono granice oznaczalności i wykrywalności na poziomie 0,025 mg/l i 0,050 mg/l. Z krzywej wzorcowej wyliczono współczynnik zmienności metody - 0,43% i współczynnik korelacji liniowej - 0,999. Oznaczono współczynnik odzysku dla próbki rzeczywistej z dodatkiem wzorca dla 0,8 mg/l, 4,0 mg/l, 7,2 mg/l, 20 mg/l i 50 mg/l, natomiast wartość jego oscylowała wokół wartości 100%. Wyliczona niepewność metody wynosiła 13,9%.

Metodę potwierdzono dla azotanów w zakresie 0,04 - 0,50 mg/l. Poprawność wykonanych badań azotanów dla wartości 0,04 mg/l wynosiła 2,50 % dla 0,05 mg/l - 0,80 % dla 0,06 mg/l - 2,33%, dla 0,08 mg/l - 2,25 % dla 0,125 mg/l - 2,50%, dla 0,150 mg/l - 0,32 % dla 0,20 mg/l - 0,67%, dla 0,25 mg/l - 0,10 % oraz dla 0,50 mg/l - 0,16 %. Precyzja w warunkach powtarzalności mieściła się w przedziale od 0,33 % dla stężenia 0,25 mg/l do 4,99% dla najniższego stężenia (0,04 mg/l). Precyzję pośrednią wykonano w różnych dniach dla niskich stężeń (0,05 mg/l) wynosiła 4,16%, 0,25 mg/l osiągnięto wartość 2,17%, a dla wysokich stężeń (0,50 mg/l) 2,66%. Powtarzalność próbki rzeczywistej wody do spożycia wyniosła 3,47% i mieściła się w założonym kryterium $\leq 10\%$. Obliczono granicę wykrywalności 0,002 mg/l i oznaczalności 0,004 mg/l. Współczynnik zmienności metody wynosił 5,41 % z kolei współczynnik korelacji liniowej - 0,998, współczynnik odzysku dla stężeń 0,05 mg/l - 96,2%, 0,125 mg/l - 102,1%, 0,22mg/l - 99,2%, 0,50 mg/l - 100,3%. Niepewność metody wyniosła 9,8%.

Weryfikacja metody znormalizowanej dla jonu amonowego wykonano w zakresie od 0,04 - 0,50 mg/l. Badania wykonano na certyfikowanym materiale odniesienia. Przeprowadzono badania poprawności, odtwarzalności, precyzji pośredniej dla całego zakresu i wartości mieściły się w założonym kryterium $\leq 10\%$. Określono granicę wykrywalności i

oznaczalności na poziomie 0,010 mg/l i 0,020 mg/l. Obliczone wartości były niższe niż określone w wymaganiach dotyczących jakości wody do spożycia. Z krzywej wzorcowej obliczono współczynnik zmienności metody na poziomie 6,68 % i współczynnik korelacji liniowej - 0,998. Współczynnik odzysku wynosił dla wartości 0,05 mg/l, 0,25 mg/l i 0,45 mg/l odpowiednio 99%, 103% i 93%. Z otrzymanych wyników i niepewności certyfikowanych materiałów odniesienia i badań biegłości wyliczono niepewność metody na poziomie 20,0%.

Tabela. 6.7. Wartości statystyczne uzyskane dla metod spektrometrycznych (żelazo, mangan).

Parametr	Kryterium [22]	Żelazo	Mangan
Zakres akredytacji metody		40-1000 µg/l	10-300 µg/l
Poprawność	≤10%	40 µg/l – 4,00% 60 µg/l – 2,67% 100 µg/l – 2,00% 200 µg/l – 0,80% 300 µg/l – 0,47% 500 µg/l – 0,36% 1000 µg/l – 0,26%	10 µg/l – 3,40% 20 µg/l – 5,70% 40 µg/l – 1,35% 50 µg/l – 2,32% 100 µg/l – 1,78% 200 µg/l – 0,71% 300 µg/l – 1,34%
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna (precyzja w warunkach powtarzalności)	≤10%	40 µg/l – 5,84% 60 µg/l – 3,91% 100 µg/l – 1,51% 200 µg/l – 1,03% 300 µg/l – 0,97% 500 µg/l – 0,69% 1000 µg/l – 0,24%	10 µg/l – 3,76% 20 µg/l – 3,40% 40 µg/l – 7,82% 50 µg/l – 4,50% 100 µg/l – 0,93% 200 µg/l – 0,52% 300 µg/l – 0,65%
Precyzja pośrednia	≤10%	50 µg/l – 6,49% 200 µg/l – 1,07% 800 µg/l – 6,45%	10 µg/l – 5,44% 50 µg/l – 4,87% 250 µg/l – 4,00%
Powtarzalność próbek rzeczywistej wody do spożycia	≤10%	3,20%	4,90%
Granica wykrywalności	-	2,98 µg/l	1,15 µg/l
Granica oznaczalności	30% wartości parametrycznej	5,97 µg/l	2,31 µg/l
Współczynnik zmienności metody		0,60%	2,20%
Współczynnik korelacji krzywej wzorcowej	≥0,997	r ² -0,999	r ² -0,999
Współczynnik odzysku	90-110%	10% - 101% 50% - 103% 90% - 96,2% NDS - 106%	10% - 102% 50% - 97% 90% - 100% NDS - 101%
Niepewność rozszerzona metody bez pobierania	≤30%	19,1%	18,1%
Niepewność rozszerzona metody z pobraniem		19,2%	18,2%
Wartość parametryczna (dopuszczalna) [22].		200 µg/l	50 µg/l

(Opracowanie własne).

Potwierdzenie metod oznaczania żelaza i manganu wykonano w warunkach laboratoryjnych w całym zakresie (40-1000 $\mu\text{g/l}$ dla żelaza i 10 - 300 $\mu\text{g/l}$ dla manganu) (Tabela 6.7.). Uzyskano wartości poprawności dla żelaza ogólnego od 0,26% dla wysokich stężeń do 4,00% dla 40 $\mu\text{g/l}$. Z kolei poprawność w warunkach powtarzalności osiągnęła najwyższą wartość dla 40 $\mu\text{g/l}$ i wyniosła 5,84%. Precyzja pośrednia dla 50 $\mu\text{g/l}$ wyniosła 6,49%, dla 200 $\mu\text{g/l}$ - 1,07 % a dla 800 $\mu\text{g/l}$ - 6,45. Otrzymano 3,20% powtarzalności próbki rzeczywistej wody do spożycia. Granice wykrywalności określono na poziomie 2,98 $\mu\text{g/l}$, a granicę oznaczalności na poziomie 5,97 $\mu\text{g/l}$. Współczynnik zmienności metody wynosił 0,60%, a korelacji liniowej 0,999. Odzysk na poziomie 10% zakresu krzywej wzorcowej wyniósł 101%, w 50% krzywej - 103%, w 90% krzywej wzorcowej 96%, a w najwyższym dopuszczalnym stężeniu (200 $\mu\text{g/l}$) - 106%.

Poprawność wykonanych badań manganu dla wartości 10 $\mu\text{g/l}$ wyniosła 3,40 %, dla 20 $\mu\text{g/l}$ - 5,70 %, dla 40 $\mu\text{g/l}$ - 1,35%, dla 50 $\mu\text{g/l}$ - 2,32 %, dla 100 $\mu\text{g/l}$ - 1,78 %, dla 200 $\mu\text{g/l}$ - 0,71% oraz dla 300 $\mu\text{g/l}$ - 1,34 %. Precyzja w warunkach powtarzalności mieściła się w przedziale od 0,52 % - dla stężenia 200 $\mu\text{g/l}$ do 4,50% - dla stężenia 50 $\mu\text{g/l}$ i dla najniższego stężenia 10 $\mu\text{g/l}$ -3,76%. Precyzję pośrednią wykonano w różnych dniach dla niskich stężeń i otrzymano wyniki dla 10 $\mu\text{g/l}$ - 5,44%, dla stężenia 50 $\mu\text{g/l}$ - 4,87% i dla najwyższego stężenia 300 $\mu\text{g/l}$ - 4,00%. Powtarzalność próbki rzeczywistej wody do spożycia wyniosła 4,90%. Obliczono granicę wykrywalności 1,15 $\mu\text{g/l}$ i oznaczalności 2,31 $\mu\text{g/l}$. Otrzymany współczynnik odzysku wynosił około 100%. Współczynnik zmienności metody określono na poziomie 2,20 % zaś współczynnik korelacji liniowej 0,999. Niepewność metody wyniosła 18,1%.

Tabela 6.8. Wartości statystyczne uzyskane dla metod mikrobiologicznych

Parametr	Kryterium [22]	Ogólna liczba kolonii w 22 °C	Bakterie grupy coli	<i>Escherichia coli</i>	Enterokoki kałowe
Powtarzalność (wartość średnia laboratorium)	0,046 (RSD E. coli wg PN-EN ISO 9308-1:2014-12) 0,035 (dla bakterii grupy coli)	0,012	0,010	0,016	0,016
Indywidualna niepewność zliczania (wartość średnia laboratorium)	5%	2,26%	1,36%	1,74%	2,22%
Wewnętrzna niepewność zliczania	10%	1,50%	1,24%	1,33%	1,12%
Odtwarzalność wewnętrzna	0,127 (RSD E. coli wg PN-EN ISO 9308-1:2014-12) 0,114 (dla bakterii grupy coli)	0,023	0,019	0,028	0,020
Granica odtwarzalności wewnętrzna	-	0,06	0,05	0,08	0,06
Wartość parametryczna (dopuszczalna) [22].		300 jtk w kranie konsumenta	0 jtk	0 jtk	0 jtk

(Opracowanie własne).

Weryfikację stosowanych metod analitycznych w mikrobiologii wykonano dla: metody wykrywania ogólnej liczby mikroorganizmów w 22±2 °C przez 68±4h, liczby bakterii grupy coli i liczby bakterii *Escherichia coli* oraz liczby enterokoków kałowych (Tabela 6.8.). Dla ogólnej liczby bakterii średnia powtarzalność wynosiła 0,012. Indywidualna niepewność zliczania wynosiła 2,26% i była niższa niż założone kryterium 5%, precyzję w warunkach powtarzalności uzyskano na poziomie 1,50% a odtwarzalność 0,023. Obliczono granicę odtwarzalności 0,06.

Dla metod wykrawania bakterii grupy coli i *Escherichia coli* średnia powtarzalność zliczania wynosiła odpowiednio 0,010 i 0,016, a indywidualna niepewność zliczania w wynosiła odpowiednio 1,36% i 1,74%. Dwukrotne zliczanie jednej losowo wybranej płytki posianej w

różnych dniach dla oznaczenia grupy coli wyniosła 1,24%, a dla *Escherichia coli* 1,33%. Precyzja pośrednia dla metody wykrywania grupy coli i *Escherichia coli* wyniosła odpowiednio 0,19 i 0,28. Granicę odtwarzalności wyliczono dla grupy coli 0,05 i dla *Escherichia coli* 0,08.

Dla metody wykrywania enetrokoków kałowych powtarzalność wynosiła 0,016. Indywidualna niepewność zliczania wynosiła 2,22%, precyzja pośrednia zliczania wyniosła 1,12% a odtwarzalność 0,020. Granica odtwarzalności określono na poziomie 0,06.

6.4. WYNIKI BADAŃ WODY

Przedmiotem badań była profilaktyka zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego wody przeznaczonej do spożycia na podstawie przeprowadzonych badań. Badania dotyczyły jakości wody z wodociągu kaliskiego ze studni głębinowych ujęcie Warszawska -Szeroka w latach 2020-2023. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia [22] oznaczane parametry wody można podzielić na następujące wskaźniki:

- Fizyczne: temperatura wody, barwa, odczyn, przewodność, mętność,
- Chemiczne - miareczkowe: twardość, chlorki, utlenialność,
- Chemiczne - spektrofotometryczne: azotany, azotyny, jon amonowy, żelazo, mangan,
- Mikrobiologiczne: ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C, liczba bakterii grupy coli i *Escherichia coli* oraz liczba enetrokoków kałowych.

Woda do badań pobierana była zarówno ze stacji uzdatniania wody jak w poszczególnych punktach na całej długości sieci, w celu wizualizacji zmian badanych parametrów w miejscach najdalej położonych od studni. Im lepsza jakość wody pobranej ze stacji uzdatniania wody, tym w punktach najdalej oddalonych mniejsze prawdopodobieństwo pogorszenia jakości wody i przekroczeń.

6.4.1. Wyniki badań studni głębinowych

Punkty zasilane były wodą ze studni zlokalizowanych przy ulicy Warszawskiej i ulicy Szerokiej. Otrzymane wyniki badań fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych przedstawiono w Tabelach 6.5.-6.19.

a) Wyniki badań fizycznych i chemicznych (Tabela 6.9. -6.16.)

Tabela 6.9. Wyniki badań fizycznych i chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w 2020 roku.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Data pobrania 2020 rok	02.06	02.06	02.06	02.06	07.09	05.10	24.11	24.11	24.11	24.11	24.11	24.11	24.11
Miejsce pobrania	Reymonta 29	Karłowicza 4	Łódzka 19-24	Warszawska 69	Warszawska 69	Warszawska 69	Tuwima 4	Reymonta 29	Pomorska 7	Karłowicza 4	Łódzka 19-24	Chocimska 6	Warszawska 8
Parametr													
Mętność [NTU]	0,24	<0,10	0,46	0,12	0,22	0,72	0,19	0,18	0,20	0,13	0,28	0,83	0,96
Barwa [mg/l Pt]	10	10	5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	10	10
pH	7,4	7,4	7,5	7,4	7,3	7,4	7,5	7,4	7,4	7,5	7,5	7,5	7,4
Przewodność [μS/cm]	662	665	674	676	683	682	667	670	694	668	692	692	693
Temperatura [°C]	14,0	13,0	23,0	5,0	13,0	13,6	12,0	13,7	12,0	12,1	13,1	11,1	13,2
Stężenie jonu amonowego [mg/l]	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,28	0,17	<0,10	0,24	<0,10	<0,10	<0,10
Stężenia azotynów [mg/l]	-	<0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Stężenia azotanów [mg/l]	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Stężenie żelaza ogólnego [μg/l]	-	124	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Stężenie manganu [μg/l]	-	13	-	<15	<15	<15	-	-	-	-	-	-	-

(Opracowanie własne).

Wyniki badań mętności w 2020 roku z wodociągu miejskiego w Kaliszu (Tabela 6.9.) wynosiły od wartości poniżej granicy oznaczalności <0,10 do 0,96 NTU. Barwa przebadanej wody wahała się od 5 mg/l do 10 mg/l. Wartość odczynu wynosiła od 7,3 do 7,5. Najniższą wartość przewodności oznaczono 02.06.2020 roku w punkcie przy ulicy Reymonta 29 i wyniosła 662 μ S/cm, a najwyższa 694 μ S/cm (punkt pobrania przy ulicy Pomorskiej 7). Temperatura pobieranej wody wynosiła od 11,1 °C do 14,0 °C. Stężenie jonu amonowego tylko w trzech punktach było powyżej granicy oznaczania ilościowego i nie przekraczało dopuszczalnej wartości. Oznaczono stężenie azotanów i azotynów w próbce pobranej w punkcie przy ulicy Karłowicza 4 wynosiły 2,0 mg/l NO₃ i <0,04 mg/l NO₂. Stężenie żelaza oznaczone w tym punkcie wynosiło 124 μ g/l, a manganu 13 μ g/l.

Tabela 6.10. Wyniki badań fizycznych i chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w I półroczu 2021 roku.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data pobrania I półrocze 2021 rok	18.01	09.03	09.03	09.03	09.03	06.04	06.04	06.04	13.04	27.04
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Warszawska 8	Chetmska 6	Tuwima 4	Reymonta 29	Karłowicza 4	Pomorska 7	Warszawska 69
Parametr										
Mętność [NTU]	0,40	0,20	0,41	0,53	0,34	0,76	0,52	0,90	0,58	0,39
Barwa [mg/l Pt]	10	10	10	10	10	10	10	10	5	7,5
pH	7,4	7,4	7,4	7,5	7,5	7,6	7,4	7,4	7,9	7,4
Przewodność [μS/cm]	693	655	652	657	650	637	660	656	716	662
Temperatura [°C]	12,7	14,0	10,7	13,0	11,7	15,0	13,7	12,7	8,0	12,8
Stężenie jonu amonowego [mg/l]	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Stężenia azotynów [mg/l]	-	<0,04	-	-	-	-	-	-	<0,04	<0,04
Stężenie azotanów [mg/l]	-	2,0	-	-	-	-	-	-	1,9	1,7
Stężenie żelaza ogólnego [μg/l]	23	-	-	-	-	-	-	-	44	<20
Stężenie manganu [μg/l]	<15	-	-	-	-	-	-	-	<15	<15

(Opracowanie własne).

Wyniki badania wody zamieszczone w Tabeli 6.10 przedstawiają wartości mętności wody w zakresie od 0,20 do 0,90 NTU, barwa przebadanej wody wynosiła 10 mg/l w ośmiu punktach, 7,5 mg/l w jednej próbce oraz 5 mg/l w próbce pobranej w szkole przy ulicy Pomorskiej 7. Wartości pH wahały się od wartości 7,4 - 7,9, natomiast przewodność oznaczono od 655 μ S/cm do 716 μ S/cm. Temperatura wody podczas pobierania wynosiła od 8 °C do 15 °C. Stężenie jonu amonowego i azotynów było poniżej granicy oznaczalności we wszystkich pobranych próbkach. Oznaczone stężenie azotanów w wodzie wynosiło średnio 1,9 mg/l. Uzyskano wynik stężenia manganu poniżej granicy oznaczalności <15, a żelazo jedynie wykryto w dwu próbkach (ul. Warszawska 69 - 23 μ g/l) i w próbce pobranej w szkole (ul. Pomorska 7 - 44 μ g/l).

Tabela 6.11. Wyniki badań fizycznych i chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w II półroczu 2021 roku.

	11	12	13	14	15	16
Data pobrania II półroczu 2021 rok	06.09	21.09	21.09	21.09	21.09	21.09
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Warszawska 8	Chetmska 6	Pomorska 7
Parametr						
Mętność [NTU]	0,43	0,54	0,61	0,85	0,28	0,28
Barwa [mg/l Pt]	10	10	10	10	10	5
pH	7,5	7,4	7,5	7,4	7,4	7,6
Przewodność [μS/cm]	650	648	653	655	653	706
Temperatura [°C]	13,9	16,7	15,7	16,1	14,0	13,5
Stężenie jonu amonowego [mg/l]	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Stężenia azotynów [mg/l]	-	-	-	-	-	<0,04
Stężenie azotanów [mg/l]	-	-	-	-	-	1,9
Stężenie żelaza ogólnego [μg/l]	<20	-	-	-	-	44
Stężenie manganu [μg/l]	<15	-	-	-	-	<15

(Opracowanie własne).

Wyniki badań wody w drugim półroczu 2021 roku (Tabela 6.11.) dla mętności wynosiły 0,28 - 0,54 NTU, natomiast barwę oznaczono na poziomie 10 mg/l. Wartości pH wahały się w zakresie 7,4 - 7,6, a maksymalną przewodność uzyskano w punkcie mieszczącym się w szkole przy ulicy Pomorskiej 7 i wynosiła 706 μ S/cm. Średnia temperatura wody podczas pobrania wynosiła 15 °C. Nie wykryto jonu amonowego, azotynów i manganu. Stężenie azotanów oznaczono na poziomie 1,9 mg/l, a żelaza w próbce pobranej 21.09.2021 wyniosło 44 μ g/l.

Tabela 6.12. Wyniki badań fizycznych i chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w I półroczu 2022 roku

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data pobrania I półrocze 2022 rok	21.02	15.03	15.03	15.03	15.03	05.04	05.04	05.04	12.04	10.05
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Warszawska 8	Chełmska 6	Tuwima 4	Reymonta 29	Karłowicza 4	Pomorska 7	Warszawska 69
Parametr										
Mętność [NTU]	0,38	0,69	0,56	0,47	0,22	0,87	0,22	0,71	0,49	0,20
Barwa [mg/l Pt]	7,5	10	10	10	10	15	10	15	5	10
pH	7,4	7,4	7,5	7,4	7,5	7,7	7,4	7,5	7,5	7,3
Przewodność [μS/cm]	720	671	667	662	670	814	807	851	744	679
Temperatura [°C]	13,0	14,0	13,7	13,7	15,1	12,7	12,9	13,1	9,2	13,7
Stężenie jonu amonowego [mg/l]	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Stężenia azotynów [mg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,04	<0,04
Stężenia azotanów [mg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	2,54	1,50
Stężenie żelaza ogólnego [μg/l]	<20	-	-	-	-	-	-	-	40	<20
Stężenie manganu [μg/l]	<15	-	-	-	-	-	-	-	26	<15

(Opracowanie własne).

Zbadana mętność wody w I półroczu 2022 roku (Tabela 6.12.) Przedstawiała wartości od 0,20 NTU do 0,87 NTU. Barwa przebadanej wody wyniosła się od 5 mg/l do 15 mg/l. Wartość pH oznaczono na poziomie od 7,3 do 7,7. Przewodność minimalną oznaczono 15.03.2022 roku w punkcie przy ulicy Warszawskiej 8 i wyniosła 662 μ S/cm, a najwyższą 851 μ S/cm 05.04. 2022 w punkcie przy ulicy Karłowicza 7. Temperatura pobieranej wody wynosiła od 9,2 °C do 15,1 °C. Stężenie jonu amonowego i azotynów było poniżej granicy oznaczania ilościowego. Oznaczono stężenie azotanów w dwu próbkach pobranych w kwietniu i maju 2022, które wynosiło 2,54 mg/l i 1,50 mg/l. W próbce pobranej ze szkoły z ulicy Pomorskiej 7 oznaczono stężenie żelaza na poziomie 40 μ g/l, a manganu na poziomie 26 μ g/l, nie zostały przekroczone dopuszczalne wartości tych parametrów.

Tabela 6.13. Wyniki badań fizycznych i chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w II półroczu 2022 roku.

	11	12	13	14	15	16	17
Data pobrania II półroczu 2022 rok	22.08	03.10	25.10	25.10	25.10	25.10	15.11
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Warszawska 8	Chełmska 6	Tuwima 4
Parametr							
Mętność [NTU]	0,26	0,20	0,65	0,84	0,78	0,39	0,31
Barwa [mg/l Pt]	10	10	15	10	10	10	10
pH	7,1	7,3	7,6	7,6	7,5	7,6	7,4
Przewodność [μS/cm]	667	666	672	654	671	669	701
Temperatura [°C]	13,5	13,6	19,9	13,7	17,1	16,7	14,4
Stężenie jonu amonowego [mg/l]	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Stężenia azotynów [mg/l]	-	-	-	-	-	-	<0,04
Stężenia azotanów [mg/l]	-	-	-	-	-	-	1,70
Stężenie żelaza ogólnego [μg/l]	<20	<20	-	-	-	-	40
Stężenie manganu [μg/l]	<15	<15	-	-	-	-	16

(Opracowanie własne).

W wynikach badań wody pobranej w II półroczu 2022 roku (Tabela 6.13.) nie zostały przekroczone wartości dopuszczalne określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody do spożycia przez ludzi. Maksymalne stężenie mętności wynosiło 0,84 NTU w punkcie przy ulicy Chocimskiej 2. Z kolei barwa miała stałe wartości, które wynosiły 10 mg/l i jedynie w punkcie przy ulicy Łódzkiej wynik barwy badanej wody oscylował na poziomie 15 mg/l. Natomiast wartość pH w zależności od punktu pobrania wynosiła 7,1 na stacji uzdatniania wody, do 7,6 w punktach przy ulicy Łódzkiej, Chocimskiej i Chełmskiej. Najwyższą wartość przewodności elektrycznej właściwej wynoszącą 701 μ S/cm uzyskano w wodzie pobranej w szkole przy ulicy Tuwima 7. Stężenie jonu amonowego i azotynów uzyskano poniżej granicy oznaczalności, natomiast stężenie azotanów przedstawiało wartość 1,70 mg/l. Mangan i żelazo wykryto w jednej próbce pobranej w punkcie na ulicy Tuwima 4 a stężenie wynosiło odpowiednio 40 μ g/l i 16 μ g/l.

Tabela 6.14. Wyniki badań fizycznych i chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w I półroczu 2023 roku.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Data pobrania I półrocze 2023 rok	18.01	20.02	20.02	14.03	14.03	14.03	04.04	04.04.	04.04	04.04	11.04	09.05
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Chocimska 2	Warszawska 69	Chełmska 6	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Tuwima 4	Reymonta 29	Pomorska 7	Karłowicza 4	Warszawska 8	Warszawska 69
Parametr												
Mętność [NTU]	0,40	0,17	0,17	0,39	0,27	0,89	0,37	0,32	0,47	0,23	0,43	0,13
Barwa [mg/l Pt]	10	10	10	10	10	10	15	10	10	10	15	10
pH	7,4	7,3	7,3	7,4	7,4	7,5	7,5	7,4	7,3	7,5	7,4	7,4
Przewodność [μ S/cm]	693	673	673	672	676	674	650	648	672	657	670	674
Temperatura [°C]	12,7	10,0	12,6	13,6	9,0	10,7	13,7	12,7	17,7	12,0	9,6	12,6
Stężenie jonu amonowego [mg/l]	-	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Stężenia azotynów [mg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,04	-
Stężenie azotanów [mg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,91	-
Stężenie żelaza ogólnego [μ g/l]	-	15	27	<20	-	-	-	-	-	-	65	-
Stężenie manganu [μ g/l]	-	27	<15	<15	-	-	-	-	-	-	18	-

(Opracowanie własne).

W tabeli 6.14. zamieszczono wyniki badań wody z pierwszego półrocza 2023 roku. Uzyskano wyniki mętności w granicach od 0,17 NTU do 0,89 NTU. Barwa przebadanej wody wynosiła 10 mg/l i tylko w jednym punkcie w przedszkolu przy ul. Warszawskiej 8, barwa była wyższa i przyjęła wartość 15 mg/l. Średnia wartości pH wyniosła 7,4, a przewodność elektryczna właściwa 669 μ S/cm. Temperatura pobieranej próbki wody w zależności od miejsca pobrania wynosiła 9,0 °C do 17,7 °C. Wykryto, ale nie oznaczono azotynów i jonu amonowego, ponieważ stężenie było poniżej granicy oznaczalności. W próbce pobranej w przedszkolu przy ul. Warszawskiej 8 oznaczono azotany, a stężenie wyniosło 1,91 mg/l. Żelazo ogólne oznaczono w czterech próbkach a wartości stężenia wynosiły od <20 μ g/l do 65 μ g/l i nie została przekroczona wartość parametryczna wynosząca 200 μ g/l. Najwyższe stężenie manganu w przebadanych próbkach wynosiło 27 μ g/l.

Tabela 6.15. Wyniki badań fizycznych i chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w II półroczu 2023 roku.

	11	12	13	14	15	16	17	18
Data pobrania II półrocze 2023 rok	09.05	08.07	21.08	09.10	09.10	07.11	07.11	07.11
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Łódzka 19-24	Warszawska 8	Pomorska 7	Tuwima 4	Reymonta 29	Pomorska 7
Parametr								
Mętność [NTU]	0,53	0,50	0,88	0,45	0,31	0,20	0,43	0,25
Barwa [mg/l Pt]	5	7,5	5	5	5	2,5	7,5	2,5
pH	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,0	7,0	6,9
Przewodność [μS/cm]	680	692	680	674	683	665	662	675
Temperatura [°C]	23,4	21,2	20,9	22,1	16,7	16,2	17,2	20,0
Stężenie jonu amonowego [mg/l]	<0,10	<0,10	-	-	-	-	-	-
Stężenia azotynów [mg/l]	<0,04	<0,04	-	-	-	-	-	-
Stężenie azotanów [mg/l]	2,20	1,76	-	-	-	-	-	-
Stężenie żelaza ogólnego [μg/l]	<40	<40	-	-	-	-	-	-
Stężenie manganu [μg/l]	44	16	-	-	-	-	-	-

(Opracowanie własne).

W drugim półroczu 2023 roku (Tabela 6.15.) przebadano próbki wody z wodociągu miejskiego w Kaliszu - ujęcie Warszawska/Szeroka pod względem parametrów fizycznych: mętności (0,20 - 0,88 NTU), barwy (2,5-7,5 mg/l), pH (6,9-7,2), przewodności elektrycznej właściwej (662-692 μ S/cm), temperatura wody podczas pobrania wynosiła od 16,2°C do 23,4 °C. Parametry spektrofotometryczne: azotyny, jon amonowy i żelazo wartości były poniżej granicy oznaczania ilościowego. Stężenie azotanów na stacji uzdatniania wody uzyskano 2,20 mg/l, a w punkcie na ulicy Łódzkiej 1,76 mg/l. Oznaczono także mangan, jego stężenie zawierało się w przedziale (16-44 μ g/l).

Tabela 6.16. Wyniki oznaczeń miareczkowych wody pobranej w latach 2020-2023.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Data pobrania	02.06. 2020	02.11. 2021	13.04. 2021	27.04. 2021	12.04. 2022	10.05. 2022	15.11. 2022	11.04. 2023	09.05. 2023	18.07. 2023	07.11. 2023
Miejsce pobrania	Łódzka 19-24	Pomorska 7	Pomorska 7	Warszawska 69	Pomorska 7	Warszawska 69	Tuwima 4	Warszawska 8	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Tuwima 4
Parametr											
Sumaryczna zawartość wapnia i magnezu (Twardość) [mg/l]	392	296	298	276	294	274	296	296	265	334	268
Indeks nadmanganianowy (Utlenialność) [mg/l]	1,4	1,2	1,1	1,6	1,6	1,6	2,4	2,0	2,5	1,9	2,5
Stężenie chlorków [mg/l]	28,0	39,7	46,1	41,0	45,4	45,0	46,8	44,2	45,0	44,6	49,8

(Opracowanie własne).

Metodami miareczkowymi oznaczono sumaryczną zawartość wapnia i magnezu – twardość, indeks nadmanganianowy - utlenialność oraz chlorki (Tabela 6.16.). W latach 2020- 2023 przebadano 11 próbek wody. Średnie stężenie twardości w latach 2020-2023 wynosiło 299 mg/l to znaczy, że przebadana woda należała do wód średnio twardych. Utlenialność zwierzała się w przedziale od 1,1-2,5 mg/l i w żadnej badanej próbce nie została przekroczona dopuszczalna wartość wynosząca 5,0 mg/l. Zasolenie badanej wody, czyli stężenie chlorków wynosiło od 28,0 do 49,8 mg/l.

b) wyniki badań mikrobiologicznych (Tabele 6.17. -6.23.)

Tabela 6.17. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w 2020 roku.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Data pobrania 2020 rok	11.02	02.06	02.06	02.06	07.09	05.10	24.11	24.11	24.11	24.11	24.11	24.11	24.11
Miejsce pobrania	Łódzka 19-24	Reymonta 29	Karłowicza 4	Warszawska 69	Warszawska 69	Warszawska 69	Tuwima 4	Reymonta 29	Pomorska 7	Karłowicza 4	Łódzka 19-24	Chocimska 6	Warszawska 8
Parametr													
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22 °C [jtk/1 ml]	43	18	42	7	nw	13	44	30	26	35	4	9	8
Liczba enterokoków kałowych [jtk/100 ml]	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Liczba bakterii grupy coli [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Liczba <i>Escherichia coli</i> [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(Opracowanie własne).

W 2020 roku przebadano pod względem parametrów mikrobiologicznych 13 próbek wody, pobranych z wodociągu miejskiego (Tabela 6.17). Nie wykryto bakterii grupy coli, *Escherichia coli* i enterokoków kałowych. Ogólna liczba mikroorganizmów w 22±2 °C inkubowana przez 68±4h wyniosła średnio 24 jtk/1ml, a maksymalna wzrost kolonii wynosił 44 jtk w przebadanych próbkach.

Tabela 6.18. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w I półroczu 2021 roku.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data pobrania I półrocze 2021 rok	18.01	09.03	09.03	09.03	09.03	06.04	06.04	06.04	13.04	27.04
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Warszawska 8	Chelmska 6	Tuwima 4	Reymonta 29	Karłowicza 4	Pomorska 7	Warszawska 69
Parametr										
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22 °C [jtk/1 ml]	nw	10	9	15	25	35	5	100	6	nw
Liczba enterokoków kałowych [jtk/100 ml]	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0
Liczba bakterii grupy coli [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Liczba <i>Escherichia coli</i> [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(Opracowanie własne).

W tabeli 6.18 zamieszczono wyniki badań mikrobiologicznych z pierwszego półrocza 2021 roku. W dwóch próbkach pochodzących ze stacji uzdatniania wody nie wykryto mikroorganizmów tworzących kolonie w temperaturze 22 °C, w pozostałych przebadanych próbkach, ilość jednostek tworzących kolonie zawierała się w przedziale od 5-100 jtk/1ml. Z kolei nie wykryto bakterii grupy coli i *Escherichia coli* oraz enterokoków kałowych w żadnej pobranej i przebadanej próbce.

Tabela 6.19. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w II półroczu 2021 roku.

	11	12	13	14	15	16
Data pobrania II półrocze 2021 rok	06.09	21.09	21.09	21.09	21.09	02.11
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Warszawska 8	Chełmska 6	Pomorska 7
Parametr						
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22 °C [jtk/1 ml]	nw	10	42	33	6	2
Liczba enterokoków kałowych [jtk/100 ml]	-	-	-	-	-	0
Liczba bakterii grupy coli [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0
Liczba <i>Escherichia coli</i> [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0

(Opracowanie własne).

W drugim półroczu 2021 roku przebadano 6 próbek wody (Tabela 6.19). Nie wykryto enterokoków kałowych, bakterii grupy coli i *Escherichia coli*. Ogólna liczba mikroorganizmów w 22 °C wynosiła od 2 jtk/1ml w szkole przy ul. Pomorskiej do 42 jtk/1ml w szkole przy ulicy Chocimskiej i nie zostały przekroczone dopuszczalne wartości wynoszące 200 jtk/1ml w kranie konsumenta. W próbce pochodzącej ze stacji uzdatniania wody nie wykryto mikroorganizmów tworzących kolonie. Dopuszczalna wartość ogólnej liczby mikroorganizmów w wodzie wprowadzanej do sieci 100 jtk/1ml

Tabela 6.20. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w I półroczu 2022 roku.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data pobrania I półrocze 2022 rok	21.02	15.03	15.03	15.03	15.03	05.04	05.04	05.04	12.04	10.05
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Warszawska 8	Chetmska 6	Tuwima 4	Reymonta 29	Karłowicza 4	Pomorska 7	Warszawska 69
Parametr										
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22 °C [jtk/1 ml]	16	5	13	24	2	2	3	7	2	nw
Liczba enetrokoków kałowych [jtk/100 ml]	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0
Liczba bakterii grupy coli [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Liczba <i>Escherichia coli</i> [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(Opracowanie własne).

W 2022 roku od lutego do mają pobrano i przebadano w kierunku badań bakteriologicznych 10 próbek wody (Tabela 6.20). Wykryto średnio 8 mikroorganizmów w 22±2 °C. Tylko w jednej próbce na stacji uzdatniania wody na ul Warszawskiej 69 nie wykryto mikroorganizmów tworzących kolonie. Nie wykryto również w próbkach bakterii grupy coli, *Escherichia coli* i enetrokoków kałowych

Tabela 6.21. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w II półroczu 2022 roku.

	11	12	13	14	15	16	17
Data pobrania II półrocze 2022 rok	22.08	03.10	25.10	25.10	25.10	25.10	05.11
Miejsce pobrania	Warszawska 69	Warszawska 69	Łódzka 19-24	Chocimska 2	Warszawska 8	Chetmska 6	Tuwima 4
Parametr							
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22 °C [jtk/1 ml]	nw	nw	69	119	22	13	1
Liczba enterokoków kałowych [jtk/100 ml]	-	-	-	-	-	-	0
Liczba bakterii grupy coli [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0
Liczba <i>Escherichia coli</i> [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0

(Opracowanie własne).

W drugim półroczu 2022 roku (Tabela 6.21.) pobrano siedem próbek wody. Nie wykryto w próbkach bakterii grupy coli, *Escherichia coli* i enterokoków kałowych co sugeruje, że nie występowało zanieczyszczenie kałowe. Ogólna liczba mikroorganizmów badana w temperaturze 22 °C wynosiła od 1 jtk/1ml w szkole na ul. Tuwima do 119 jtk/1ml. W dwóch próbkach pochodzących ze stacji uzdatniania wody – ul, Warszawska 69 nie wykryto bakterii tworzących kolonię.

Tabela 6.22. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w I półroczu 2023 roku.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data pobrania I półrocze 2023 rok	20.02	14.03	14.03	14.03	04.04	04.04	04.04	04.04	11.04	09.05
Miejsce pobrania	Chocimska 2	Warszawska 69	Chełmska 6	Łódzka 19-24	Tuwima 4	Reymonta 29	Pomorska 7	Karłowicza 4	Warszawska 8	Warszawska 69
Parametr										
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22 °C [jtk/1 ml]	31	nw	nw	nw	58	10	23	12	4	5
Liczba enterokoków kałowych [jtk/100 ml]	0	-	-	-	-	-	-	-	0	0
Liczba bakterii grupy coli [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Liczba <i>Escherichia coli</i> [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(Opracowanie własne).

W tabeli 6.22 zamieszczono wyniki badań mikrobiologicznych z pierwszego półrocza 2023 roku. W trzech próbkach pochodzących: ze stacji uzdatniania wody (ul. Warszawska 69), z punktu przy ul. Chełmskiej 6 oraz ul. Łódzkiej 19-24 nie wykryto ogólnej liczby mikroorganizmów, w pozostałych przebadanych próbkach wartości zawierały się w przedziale od 4- 50 jtk/1ml. Nie wykryto bakterii z grupy coli i *Escherichia coli* oraz enterokoków kałowych w żadnej pobranej i przebadanej próbce.

Tabela 6.23. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w II półroczu 2023 roku

	11	12	13	14	15	16	17	18
Data pobrania 2023 rok	08.07	21.08	09.10	09.10	09.10	07.11	07.11	07.11
Miejsce pobrania	Łódzka 19-24	Łódzka 19-24	Warszawska 8	Łódzka 19-24	Pomorska 7	Tuwima 4	Reymonta 29	Pomorska 7
Parametr								
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22 °C [jtk/1 ml]	7	nw	2	nw	nw	2	4	nw
Liczba enterokoków kałowych [jtk/100 ml]	0	-	-	-	-	0	-	-
Liczba bakterii grupy coli [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0
Liczba <i>Escherichia coli</i> [jtk/100 ml]	0	0	0	0	0	0	0	0

(Opracowanie własne).

W drugim półroczu 2023 roku (Tabela 6.3) pobrano osiem próbek wody. Nie wykryto w próbkach bakterii grupy coli, *Escherichia coli* i enterokoków kałowych co sugeruje, że zanieczyszczenie kałowe nie występowało. Ogólna liczba mikroorganizmów badana w temperaturze 22 °C wynosiła od 2 jtk/1ml w szkole przy ul. Tuwima i w przedszkolu przy ul. Warszawskiej 8, przy ul. Reymonta 4 jtk/1ml do 7 jtk/1ml przy ul Łódzkiej 19-24. W czterech przebadanych próbkach nie wykryto bakterii.

7. OMÓWIENIE WYNIKÓW

7.1. WYNIKI OZNACZEŃ PARAMETRÓW FIZYCZNYCH

Parametry fizyczne

Parametry fizyczne są to podstawowe parametry oznaczane w każdej próbce pobranej wody. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 roku „W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” Dz. U. 2017 poz. 2294 są to parametry grupy A w skład których wchodzi: mętność, barwa, pH, przewodność, zapach, smak.

W 2020 roku pobrano 13 próbek wody z wodociągu publicznego w Kaliszu. Wodę pobrano ze studni Warszawska/Szeroka, które zaopatrują mieszkańców w wodę do spożycia. Jedna próbka została pobrana w ramach monitoringu przeglądowego (parametry gr B) [22], a w pozostałych 12 próbkach oznaczono parametry grupy A, uzupełnione badaniem jonu amonowego, żelaza i manganu.

7.1.1. Mętność, barwa, pH

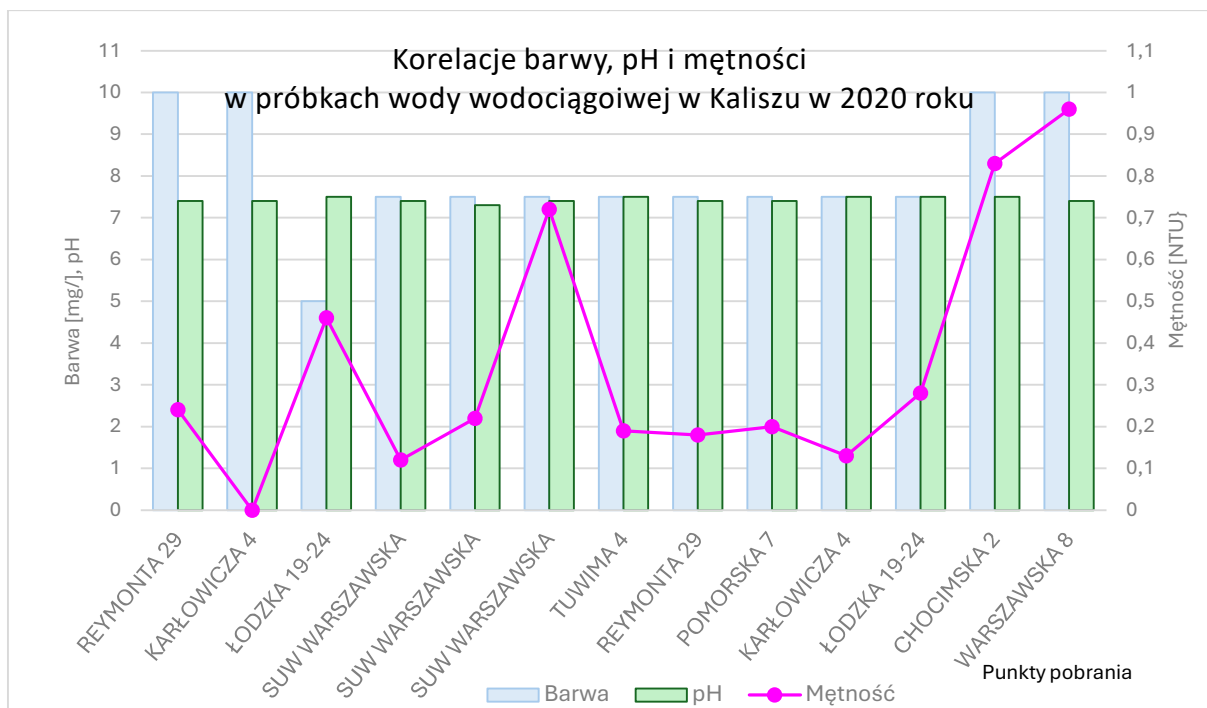
Mętność wody może świadczyć o dużej zawartości jonów żelaza lub manganu, ale również może być spowodowana zwiększoną ilością bakterii. Najwyższe dopuszczalne stężenie mętności zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 roku „W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” Dz. U. 2017 poz. 2294 wynosi 1 NTU.

Zawyżona zawartość mętności w wodzie nie stanowi bezpośredniego zagrożenia życia ludzkiego, natomiast może wskazywać na problem z uzdatnianiem wody, a co za tym idzie przyczynić się do wystąpienia chorób wodozależnych. Ponadto, zawyżona zawartość mętności przyczynia się głównie do pogorszenia wyglądu i akceptowalności wody.

Wyniki mętności w 2020 roku (Wykres 7.1.) nie wykazują przekroczonej dopuszczalnej wartości, duża mętność 0,96 NTU wystąpiła pod koniec roku w punkcie Warszawska 8 (Przedszkole) oraz 0,83 NTU na Chocimskiej (Magic Play). Na stacji uzdatniania wody oberwano najwyższą wartość 0,72 NTU w październiku.

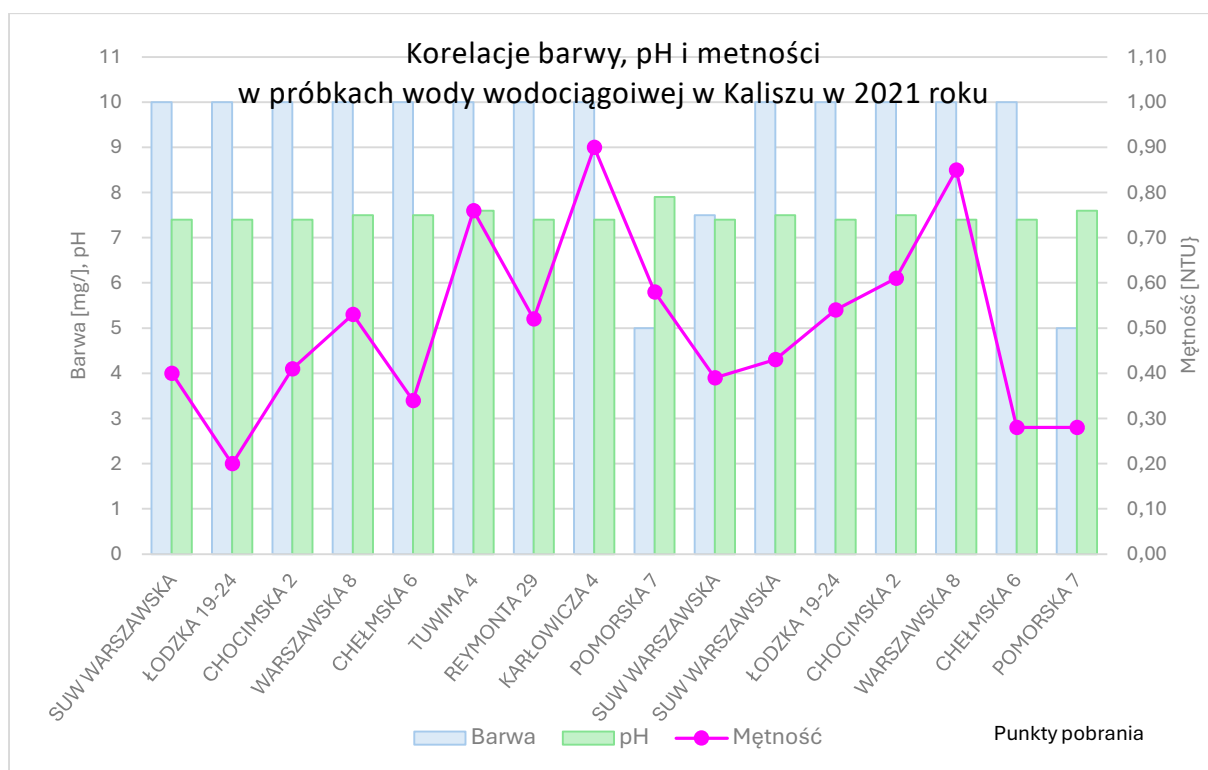
Barwa w 2020 roku nie przekroczyła najwyższej dopuszczalnej wartości wynoszącej 15 mg/l, a w badanej wodzie wahała się od 5-10 mg/l

Wartość pH była stabilna cały rok i mieściła się w granicach 7,3- 7,5.



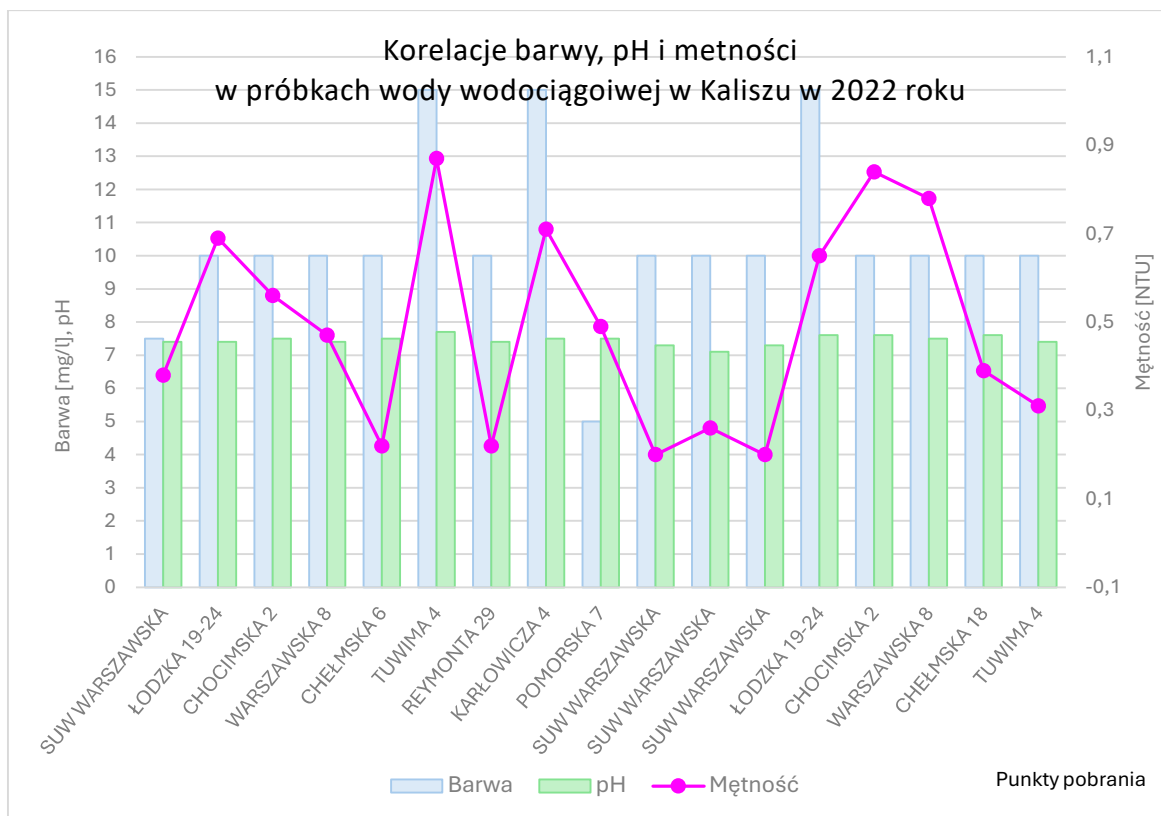
Wykres 7.1. Wyniki mętności, pH oraz barwy w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w 2020 roku (opracowanie własne w programie EXCEL).

W 2021 roku pobrano 16 próbek wody z wodociągu publicznego w Kaliszu. Trzy próbki pobrano w ramach monitoringu przeglądowego (parametry gr B) [22], a w 13 próbkach oznaczono parametry grupy A, uzupełnione badaniem jonu amonowego, żelaza i manganu oraz enterokoków kałowych. Nie zaobserwowano przekroczenia najwyższych dopuszczalnych stężeń [22] (Wykres 7.2). Wartość mętności wahała się od 0,20-0,85 NTU, barwa od 5-10 mg/l, a pH w granicach 7,4-7,9.



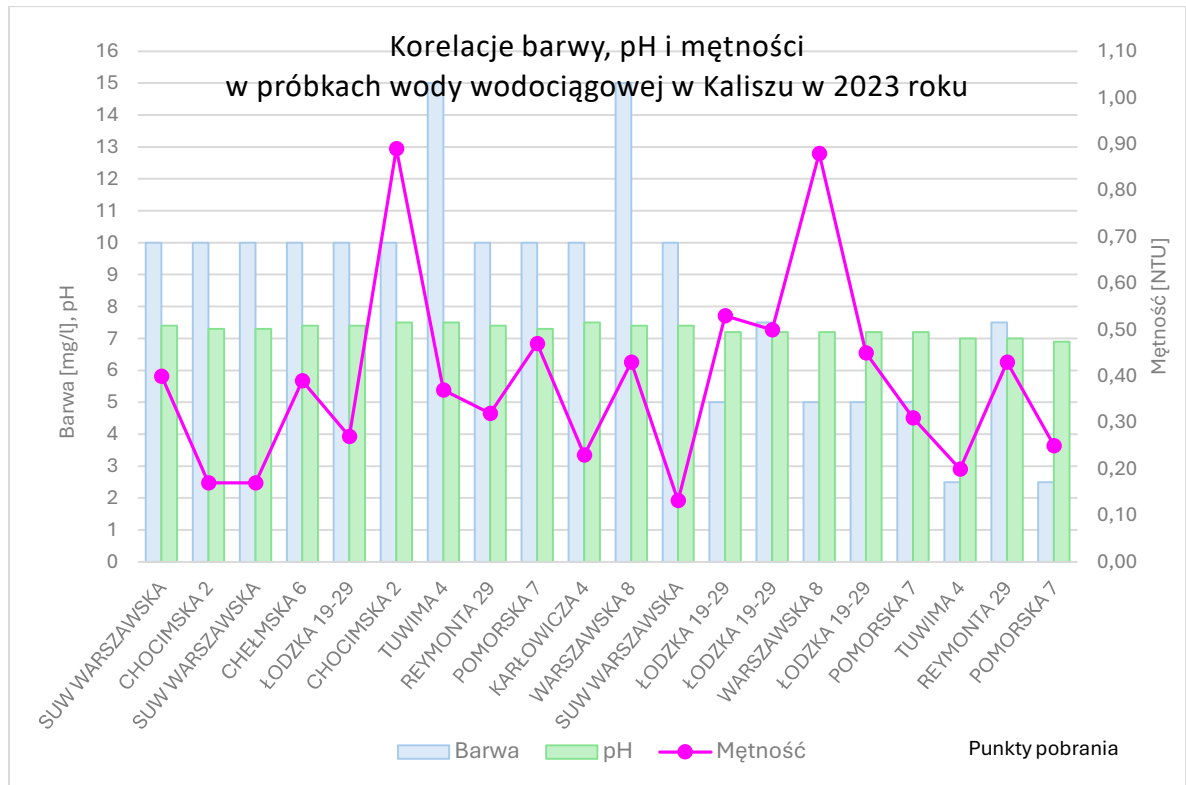
Wykres 7.2. Wyniki mętności, pH oraz barwy w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w 2021 roku (opracowanie własne w programie EXCEL).

W 2022 roku pobrano 17 próbek wody z wodociągu publicznego w Kaliszu. Wodę pobrano ze studni Warszawska/Szeroka. Trzy próbki pobrano w ramach monitoringu przeglądowego (parametry gr B) [22], a w 14 próbkach oznaczono parametry grupy A, uzupełnione badaniem jonu amonowego, żelaza i manganu. W 2022 (Wykres 7.3.) i 2023 (Wykres 7.4.) również nie zaobserwowano przekroczeń dopuszczalnych wartości parametrów fizycznych. Uzyskano wartości mętności od 0,20-0,84 NTU w 2022, barwy od 5-15 mg/l, a pH w granicach 7,1-7,7 w 2022 roku. W 2023 te parametry wynosiły odpowiednio: 0,17-0,89 NTU, pH 6,9-7,5 i barwa 2,5-15 mg/l.



Wykres 7.3. Wyniki mętności, pH oraz barwy w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w 2022 roku (opracowanie własne w programie EXCEL).

W 2023 roku pobrano 18 próbek wody z wodociągu publicznego w Kaliszu. Pięć próbek obejmowało, monitoring przeglądowy (parametry gr B) [22], a w 13 próbkach oznaczono parametry grupy A, uzupełnione badaniem jonu amonowego, żelaza i manganu.



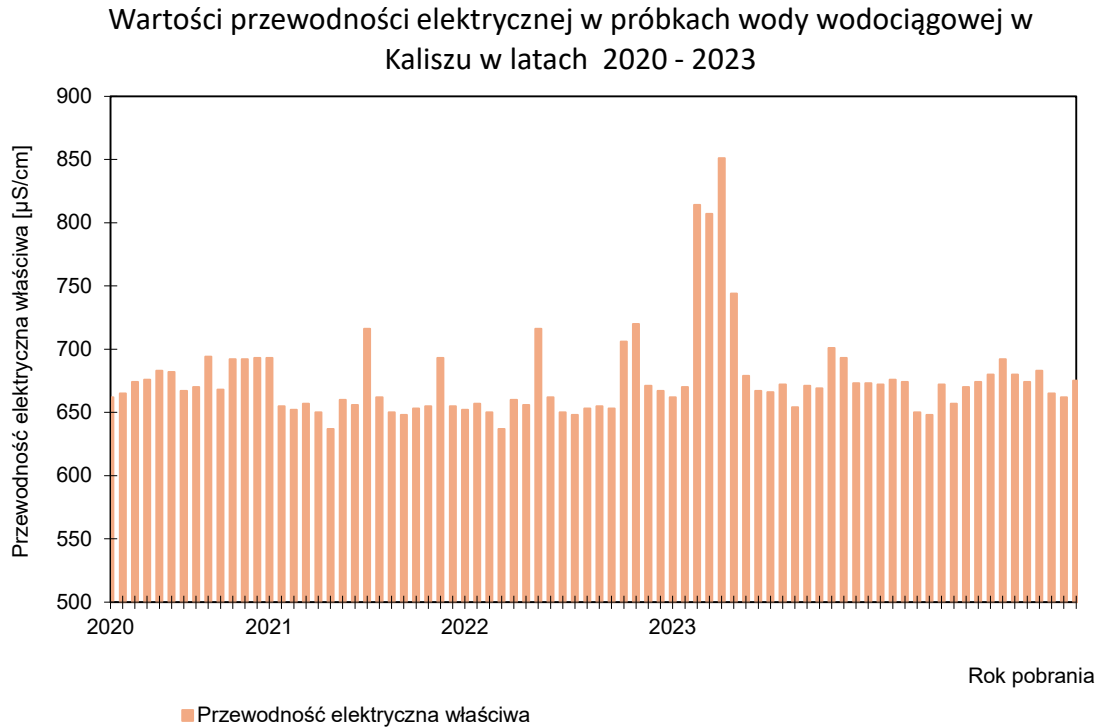
Wykres 7.4. Wyniki mętności, pH oraz barwy w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w 2023 roku (opracowanie własne w programie EXCEL).

Porównując te trzy parametry można stwierdzić, że przez okres 4 lat jakość wody jest dobra, a zbadane parametry fizyczne stabilne i bez przekroczeń wartości dopuszczalnych.

7.1.2. Przewodność elektryczna właściwa, temperatura wody w trakcie pobrania.

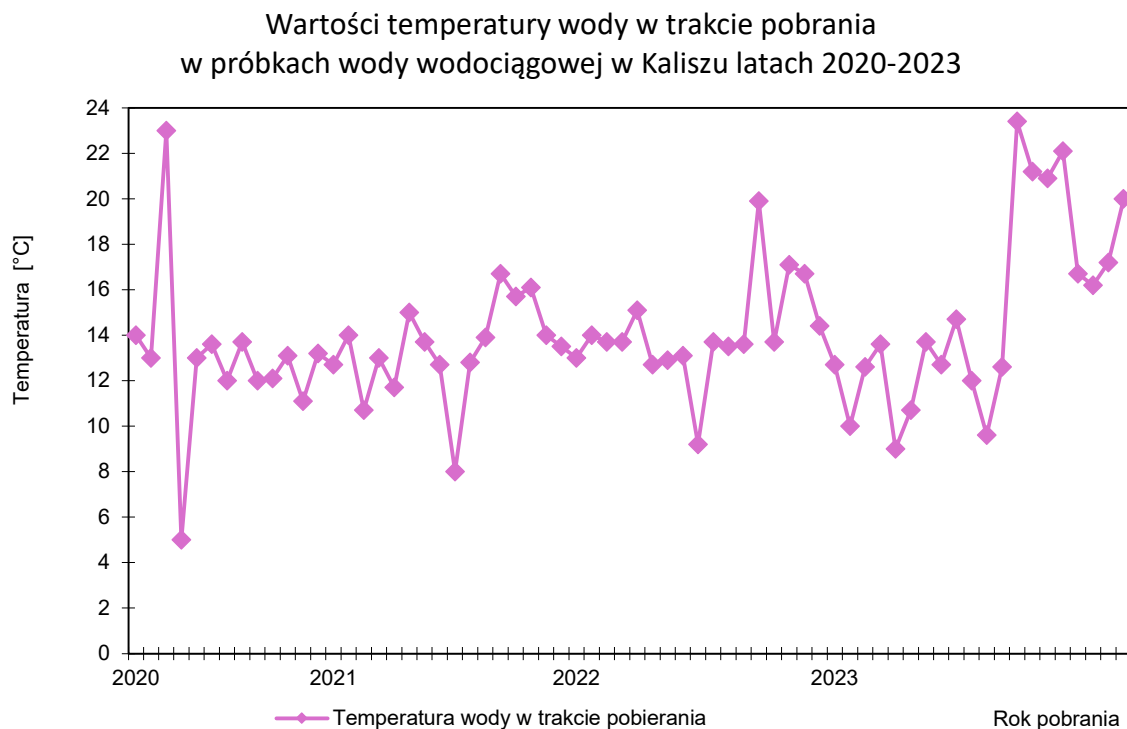
Przewodność elektryczna właściwa jest charakterystyczną właściwością wody związaną z obecnością jonów. Jest wywołana obecnością rozpuszczonych w wodzie soli oraz amoniaku i dwutlenku węgla. Przewodność elektryczna jest wskaźnikiem informującym o stopniu mineralizacji wody. Na podstawie przewodnictwa można określić stopień zanieczyszczenia wody, nagła zmiana przewodnictwa świadczy o przedostaniu się do wody zanieczyszczeń nieorganicznych.

Uzyskano wartości przewodności elektrycznej właściwej (Wykres 7.5.) w badanych próbkach od 637 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w 2022 do 851 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w 2023, to świadczy o tym, że woda pochodząca ze studni głębinowej ma stabilny skład minerałów. Wartość dopuszczalna dla tego parametru wynosi 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i nie została przekroczona w żadnej badanej próbce.



Wykres 7.5. Wartości przewodności elektrycznej w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020 – 2023 (opracowanie własne w programie EXCEL).

Temperatura wody badana podczas pobierania próbek, musi być stabilna a jej wartość nie powinna się wahać więcej niż $0,1^{\circ}\text{C}$, to zapobiega pobraniu wody z zastojów w rurach wodociągowych. Wyższa temperatura może powodować rozwój mikroorganizmów. Maksymalna temperatura wody wynosiła $23,4^{\circ}\text{C}$ w 2023 roku w Ośrodku Sportu Rehabilitacji i Rekreacji (Wykres 7.6.), gdzie zlokalizowany jest basen sportowy i zawsze temperatura pobieranej wody wynosi około 20°C . Najniższe wartości obserwujemy na stacji uzdatniania wody i wartości te zwiernają się w przedziale $4 - 12^{\circ}\text{C}$.



Wykres 7.6. Wartości temperatury wody w trakcie pobrania w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu latach 2020-2023 (opracowanie własne w programie EXCEL).

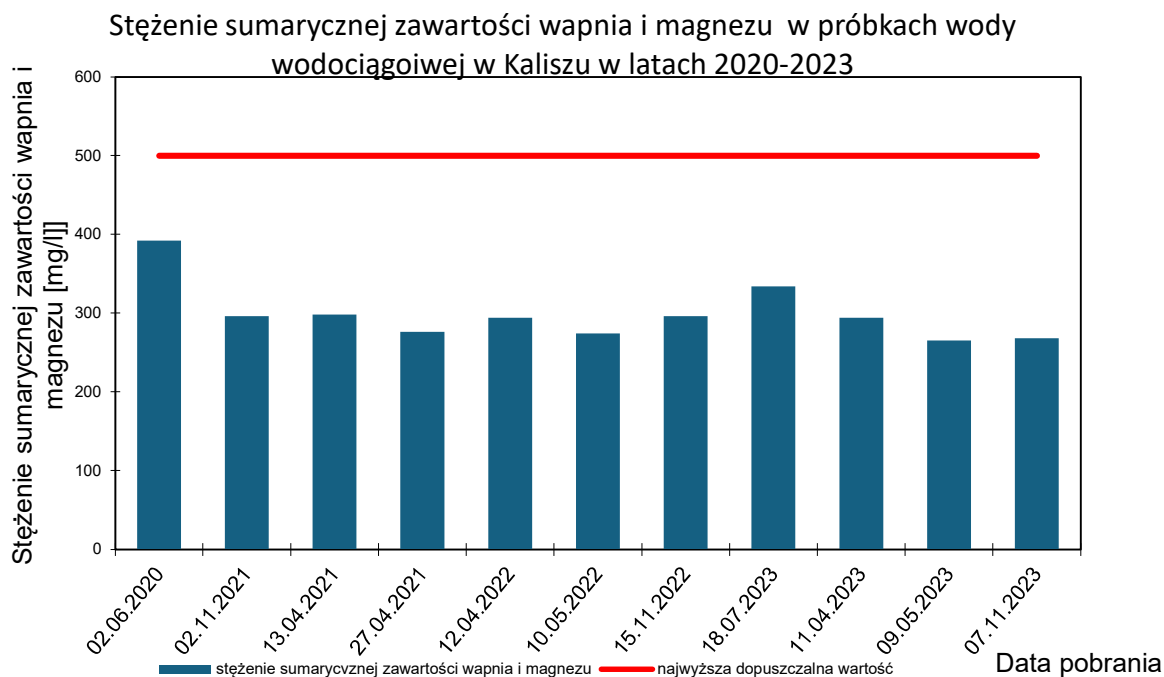
7.2. WYNIKI OZNACZEŃ PARAMETRÓW CHEMICZNYCH

7.2.1. Parametry chemiczne –miareczkowe (twardość, utlenialność, chlorki)

Wyniki oznaczeń miareczkowych wody pobranej ze studni zlokalizowanych na ulicy Warszawskiej i ulicy Szerokiej w latach 2020-2023 przedstawiono w tabeli 6.16.

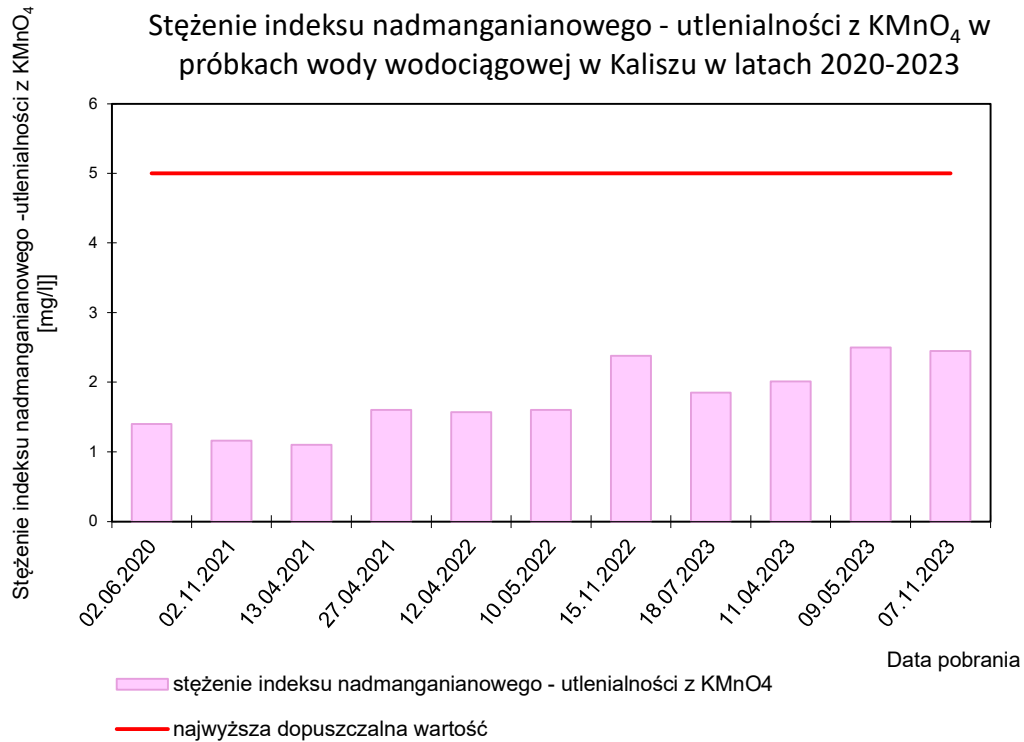
Twardość wody, czyli sumaryczna zawartość wapnia i magnezu jest parametrem charakterystycznym dla danego ujęcia wody i niezmiennym. W gospodarstwach domowych wysoka twardość powoduje wzrost zużycia środków myjących i detergentów oraz tworzenie się kamienia kotłowego. Zbyt niska twardość wody, czyli wody miękkie powodują problemy układu kostnego i mięśniowego. Dopuszczalna wartość: 60 – 500 mg CaCO₃/l [22]

W badanych próbkach wody w latach 2020-2023 (Wykres 7.7.) wartość tego parametru wynosiła średnio 300 mg CaCO₃/l co świadczy, że przebadana woda należała do średnio twardych.



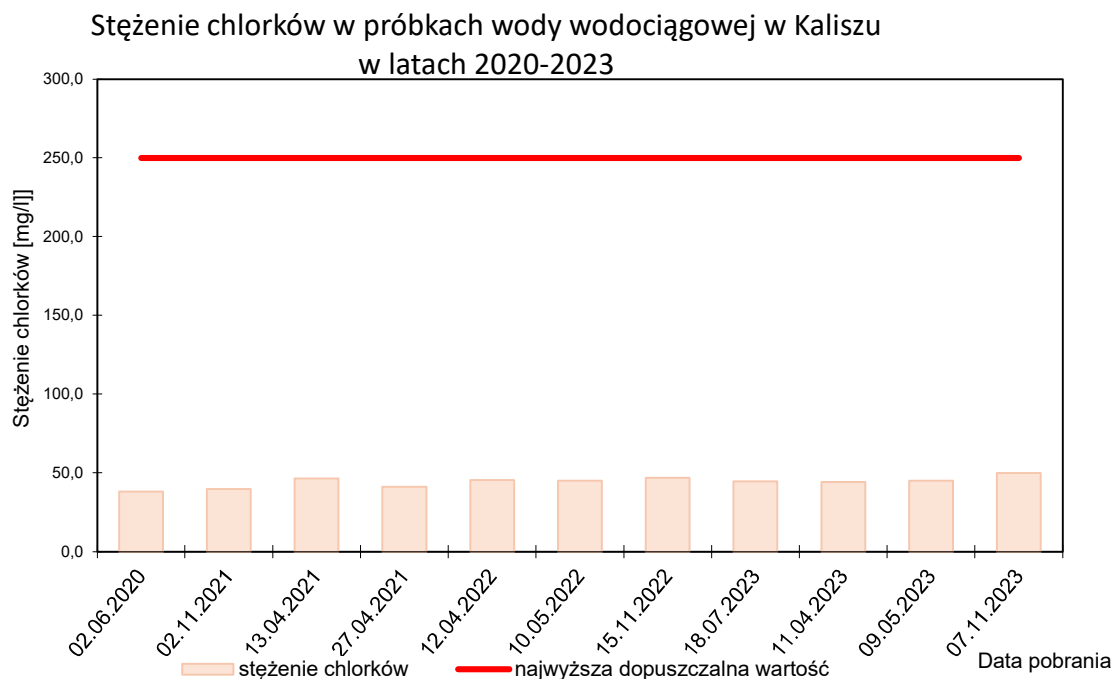
Wykres 7.7. Stężenie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu - twardości w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023 (opracowanie własne w programie EXCEL).

Utlenialność z KMnO_4 , czyli stężenie indeksu nadmanganianowego jest wskaźnikiem zawartości w wodzie substancji organicznych. Wysoką utlenialność wód może powodować obecność w nich związków organicznych pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego. W przypadku wody zanieczyszczonej związkami organicznymi pochodzenia zwierzęcego, podwyższonej utlenialności towarzyszą zwiększone ilości chlorków i związków azotowych. Gdy utlenialność spowodowana jest związkami organicznymi pochodzenia roślinnego, woda ma zwiększoną barwę pochodzącą ze związków humusowych. W badanych próbkach wody (Wykres 7.8.) nie została przekroczona najwyższa dopuszczalna wartość stężenia indeksu nadmanganianowego – 5 mg/l, najwyższe wyniki otrzymano w listopadzie 2022 i listopadzie 2023 i wynosiły odpowiednio 2,38 mg/l i 2,45 mg/l.



Wykres 7.8. Stężenie indeksu nadmanganianowego- utlenialności z KMnO_4 w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023 (opracowanie własne w programie EXCEL).

Stężenie chlorków wraz z przewodnością elektryczną właściwą są wskaźnikami zasolenia wód. Chlorki występujące w badanych próbkach (Wykres 7.9.) są w ilościach stałych, co świadczy, że woda nie ulega zanieczyszczeniu. Ich wartość wynosi od 38,0 do 49,8 mg/l.



Wykres 7.9. Stężenie chlorków w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023 (opracowanie własne w programie EXCEL).

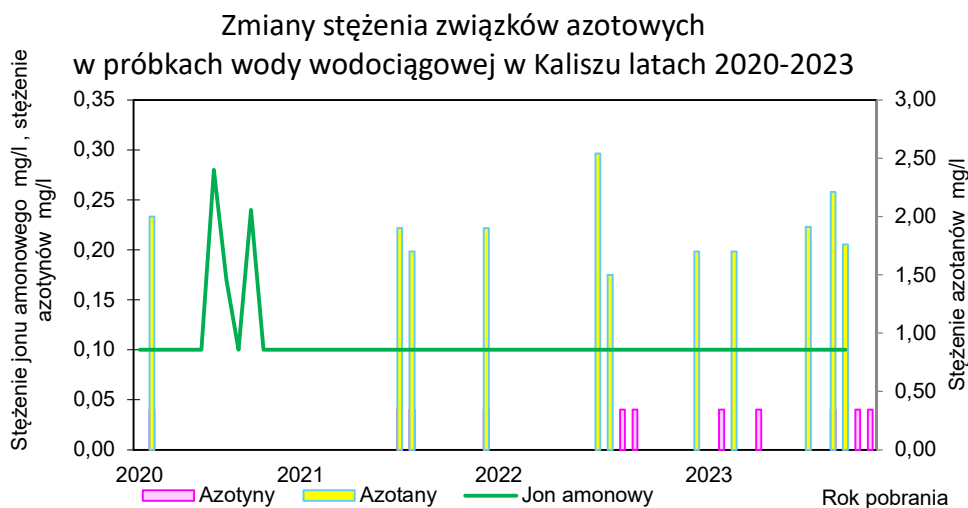
7.2.2. Wyniki oznaczeń parametrów chemicznych- spektrofotometrycznych

Wyniki oznaczeń chemicznych wody pobranej z wodociągu publicznego w Kaliszu ze studni zlokalizowanych na ulicy Warszawskiej i ulicy Szerokiej w latach 2020-2023. przedstawiono w tabelach 6.17 - 6.23.

Stężenia związków azotowych w wodzie do spożycia jest niebezpieczne dla zdrowia ludzi. Wysokie stężenia jonu amonowego lub azotynów świadczy o świeżym zanieczyszczeniu wody. Związki te przekształcają się w trwałą formę azotanów i są szczególnie niebezpieczne dla naszego zdrowia. Azotany spożywane w formie roślinnej i jako woda są prawdopodobnym czynnikiem rakotwórczym. Niebezpieczne są dla noworodków i niemowląt do szóstego miesiąca życia ze względu na tworzenie methemoglobiny, która powoduje niedotlenienie organizmu, sinicę, omdlenia, letarg a nawet śmierć [5].

Najwyższe dopuszczalne stężenie jonu amonowego zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 roku „W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” Dz. U. 2017 poz. 2294 wynosi 0,50 mg/l, azotynów– 0,50 mg/l a azotanów 50,0 mg/l [22].

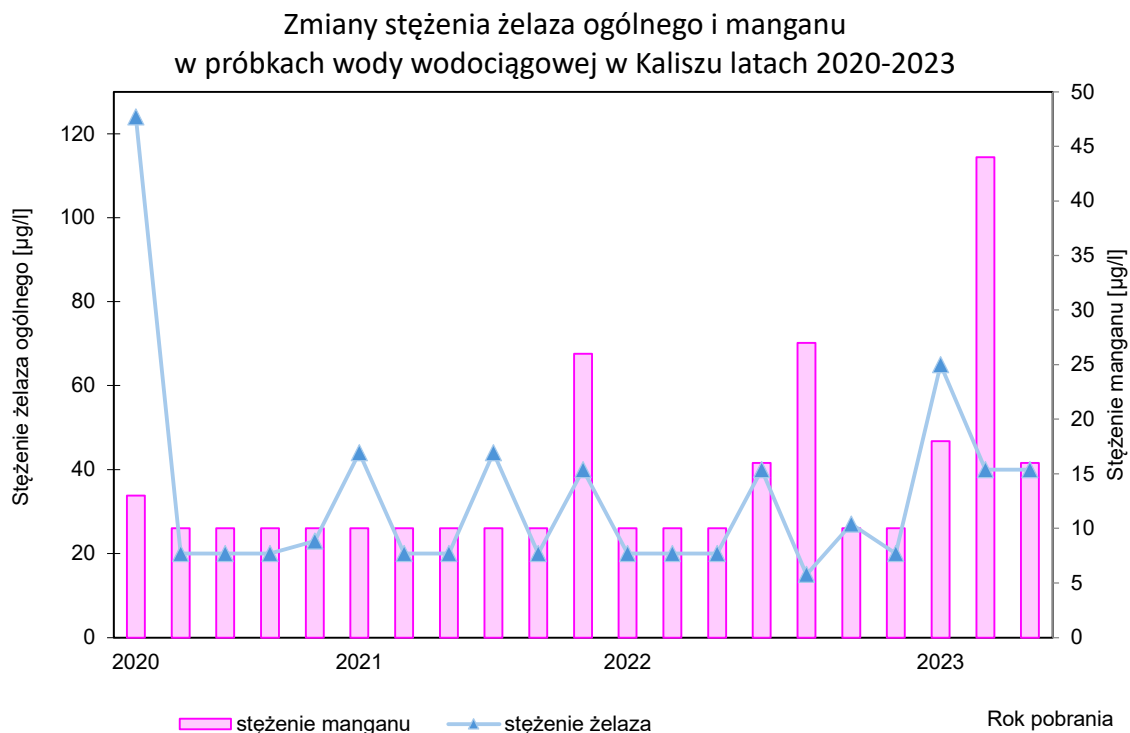
W wodzie pobranej z wodociągu w Kaliszu w latach 2020-2023 (Wykres 7.10.), nie odnotowano przekroczeń wartości parametrycznej. Stężenie jonu amonowego oraz azotynów były poniżej granicy oznaczalności, natomiast stężenie azotanów oscylowało wokół wartości 2,0 mg/l i w żadnej przebadanej próbce powyższe parametry nie zostały przekroczone.



Wykres 7.10. Zmiany stężenia związków azotowych w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023 (opracowanie własne w programie EXCEL).

Mangan i żelazo są jednymi z najbardziej rozpowszechnionych metali i zazwyczaj występują w wodzie razem. Zawartość obu pierwiastków w większych stężeniach jest odpowiedzialna za brudzenie urządzeń sanitarnych i prania, a także skutkuje zmianami barwy i mętności oraz wywołuje niepożądany smak i zapach wody. Wysoka zawartość żelaza i manganu sprzyja wzrostom bakterii, tworzących maziste osady pokrywające przewody wodociągowe. Dopuszczalne wartości: manganu – 50 $\mu\text{g/l}$, żelaza – 200 $\mu\text{g/l}$ [22].

W przebadanych próbkach wody wodociągowej w latach 2020 -2023 (Wykres 7.11.) nie odnotowano przekroczeń wartości dopuszczalnej żelaza i manganu. Uzyskano wartości stężenia żelaza ogólnego w próbkach wody poniżej granicy oznaczalności do 124 mg/l w próbce pobranej na sieci w punkcie zlokalizowanym przy ul. Karłowicza w 2020 roku, w pozostałych przebadanych próbkach stężenia żelaza wynosiły 20-60 $\mu\text{g/l}$. Najwyższe stężenie manganu uzyskano na poziomie 44 $\mu\text{g/l}$ w wodzie podawanej do sieci w punkcie zlokalizowanym przy ulicy Łódzkiej 19-24 w 2023 roku, w pozostałych przebadanych próbkach stężenie wynosiło od 10 $\mu\text{g/l}$ do 25 $\mu\text{g/l}$.



Wykres 7.11. Zmiany stężenia żelaza ogólnego i manganu w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023 (opracowanie własne w programie EXCEL).

7.3 WYNIKI OZNACZEŃ PARAMETRÓW MIKROBIOLOGICZNYCH

Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C – to parametr mikrobiologiczny, wskaźnikowy uznawany jako najbardziej przydatny w ocenie jakości wody. Badanie dostarcza informacji itp. o skuteczności procesów uzdatniania wody (w tym koagulacja, filtracja, dezynfekcja wody). Uzyskujemy również informacje dotyczącą występowania biofilmu w instalacjach wodociągowych, czystości sanitarnej systemu dystrybucji wody, liczbie organizmów namnażających się w wodzie oraz obecności zanieczyszczeń zewnętrznych mogących mieć kontakt z wodą (itp. gleba, osady).

Zalecana liczba mikroorganizmów w temperaturze 22°C w 1 ml w wodzie wprowadzanej do sieci wynosi do 100 jtk, natomiast w kranie u konsumenta do 200 jtk w 1 ml. System wodociągowy charakteryzuje się określonym składem jakościowym i ilościowym mikroflory. Skład ten ulega zmianą w zależności od pory roku. Wzrost parametru poza wartość parametryczną może świadczyć o niekorzystnej zmianie mikrobiologicznej wody na ujęciu, nieprawidłowej dezynfekcji wody lub zanieczyszczeniu na

Bakterie grupy coli mogą służyć:

- jako wskaźnik kałowego zanieczyszczenia wody;
- do oceny czystości sanitarnej systemu dystrybucji wody;
- do oceny obecności biofilmu w instalacjach wodociągowych.

Obecność bakterii grupy coli w wodzie poddanej dezynfekcji może świadczyć o odradzaniu się mikroorganizmów i tworzeniu biofilmu. Dopuszczalna wartość parametru wynosi 0 jtk w 100 ml wody [22,35].

W wodzie z wodociągu kaliskiego nie odnotowano bakterii grupy coli, *Escherichia coli* i enterokoków kałowych w żadnej pobranej próbce wody latach 2020-2023.

W latach 2020-2023 pobrano 64 próbki z wodociągu publicznego w Kaliszu – studnie Warszawska-Szeroka, w tym 12 próbek pobrano w ramach monitoringu przeglądowego (parametry grupy B) - wg Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 roku „W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” Dz. U. 2017 poz. 2294. Dodatkowo w 10 pobranych próbkach monitorowano stężenia żelaza ogólnego i manganu. Zgodnie z wytycznymi Ministra Zdrowia oznaczono również takie parametry jak: metale ciężkie (Bor, Glin, Chrom, Nikiel, Miedź, Arsen, Selen, Srebro, Kadm, Antymon, Ołów i Rtęć), 1,2- dichloroetan, trichloroeten i tetrachloroeten, Benzo(a)piren, suma WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne), Benzen, Heptachlor, Aldryne, Epoksyd heptachloru oraz sumę pestycydów. W wymienionych parametrach nie zanotowano przekroczeń wartości parametrycznych.

DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Badania prezentowane w pracy pokazują fragment części systemu zarządzania jakością w laboratorium badawczym, które świadczy usługi zarówno dla klienta wewnętrznego (powiatowe, wojewódzkie, graniczne stacje sanitarno-epidemiologiczne) i klienta zewnętrznego (zakłady produkcyjne, firmy lub klienci indywidualni). W każdym laboratorium świadczącym usługi dla klientów musi istnieć wdrożony system zarządzania jakością związany z wyborem metody, walidacją, weryfikacją i potwierdzeniem tej metody. Wszystkie metody badawcze przed zastosowaniem są zwalidowane i/lub zweryfikowane. Laboratorium usługowe nie musi posiadać akredytacji Polskiego Centrum Akredytacji (PCA), jedynie musi uzyskać zatwierdzenie właściwego państwowego powiatowego lub państwowego granicznego inspektora sanitarnego. Oprócz zatwierdzenia laboratorium i wdrożenia systemu każde laboratorium musi potwierdzać ważność wyników i zapewnić spójność pomiarową.

Spójność pomiarowa to nie tylko wartości pomiaru, ale w zakresie kalibracji obejmuje także aspekty związane z samym przyrządem pomiarowym (wzorcowanie, legalizacja), wzorcami odniesienia (certyfikowane materiały odniesienia) oraz powiązаныmi podstawowymi wielkościami fizycznymi (walidacje/ weryfikacje).

Inaczej wyglądają badania naukowe, laboratoria naukowe wprowadzające nowe eksperymentalne metody nie muszą dokonywać walidacji/ weryfikacji czy zapewnić spójność pomiarową. Nieznaczna obróbka statystyczna jest wystarczająca - testy np.: U Manna – Whitneya, Chi-Kwadrat czy współczynnika kappa Cohena

Mortimore, Pandeya i pozostali ocenili powtarzalność przy użyciu prostego współczynnika kappa Cohena (κ) dla dwupoziomowych zmiennych kategoriycznych, ważonego współczynnika kappa Cohena (κ_w) dla zmiennych kategoriycznych wyższego rzędu oraz współczynnika korelacji wewnątrzklasowej dla zmiennych ciągłych. Wartości kappa wahają się od -1,0 do 1,0, przy czym ≤ 0 oznacza brak zgodności, 0,01-0,20 - niewielką zgodność, 0,21-0,40 - uczciwą zgodność, 0,41-0,60 - umiarkowaną zgodność, 0,61-0,80 - znaczną, a 0,81-1,00 - niemal doskonałą zgodność. Ważona statystyka kappa porównuje zaobserwowaną zgodność z wyższymi wartościami z odpowiedziami o wyższej niezgodności. Współczynnik wewnątrzklasowy porównuje powtarzalność pomiarów ciągłych wykonywanych wielokrotnie na tym samym przedmiocie. Wartości $\leq 0,5$ wskazują

VI Dyskusja Wyników Badań

na słabą powtarzalność, wartości między 0,5-0,75 wskazują na umiarkowaną powtarzalność, 0,75-0,9 wskazują na dobrą powtarzalność, a $\geq 0,90$ wskazują na doskonałą powtarzalność. Aby ocenić stabilność powtarzalności pozycji w czasie i w niezależnych ramach próbkowania, porównano miary zgodności uzyskane w pierwszym badaniu powtarzalności z tymi uzyskanymi w nowej próbie [65].

Celem badań wykonywanych przez Zawadzkiego, Magiere i Strzyszczyk było zbadanie współzależności pomiędzy wartością X a zawartością zanieczyszczeń przy pomocy kilku komplementarnych metod statystycznych: analizy przy użyciu współczynników korelacji Pearsona dla dużej ilości próbek i współczynników korelacji rang Spearman'a, regresji krokowej, testu niezależności „chi-kwadrat”. Zastosowanie kilku metod statystycznych pozwala lepiej zrozumieć badaną zależność. Porównywano wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona oraz współczynnika korelacji rang Spearmana, które wskazały, że w zakresie stosowanej dokładności korelacje są liniowe. Podobnych wniosków dostarczyły wyniki regresji krokowej wstecznej - otrzymano liniowy model regresji wielokrotnej wyjaśniający prawie 80% zmienności [66].

Na podstawie przeglądowych badań wody (06.2020-12.2023) z wodociągu Miejskiego w Kaliszu, ujęcie Warszawska/Szeroka nie stwierdzono przekroczeń wartości parametrycznych zamieszczonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dn. 07.12. 2017 r. w sprawie jakości wody do spożycia przez ludzi. (Dz.U. 2017 poz. 2294) [22]. Badany wodociąg jest jednym z niewielu wodociągów w Polsce, który incydentalnie rejestruje niewielkie przekroczenia. Zwykle są to przekroczenia stężenia żelaza, które w krótkim czasie można usunąć oraz przekroczenia bakteriologiczne - ogólnej liczby bakterii w 22 °C, które poprzez chlorowanie wody również można wyeliminować. Miejskie wodociągi często dysponują własnymi laboratoriami, które monitorują jakość wody pitnej oraz podejmują działania w przypadku wykrycia jakichkolwiek nieprawidłowości. Dzięki temu są w stanie szybko reagować na zanieczyszczenia, awarie czy inne problemy, które mogą wpłynąć na zdrowie mieszkańców. Wodociągi gminne zlecają badania laboratoriom usługowym i w razie przekroczeń wartości parametrycznych reagują po uzyskaniu wyników lub informacji telefonicznej lub mailowej.

Zgodnie z raportem Głównego Inspektoratu Sanitarnego o stanie sanitarnym kraju w 2023 roku, Wielkopolska jest na drugim miejscu pod względem ilości wodociągów z

VI Dyskusja Wyników Badań

produkcją wody powyżej 1000 m³ na dobę, a opisywany Wodociąg należy do takich wodociągów zatem jest jednym z ważniejszych instytucji dystrybuujących wodę dla mieszkańców miasta [80].

W przeprowadzonych badaniach nie zostały przekroczone wartości związków azotowych (azotanów (III) i (V) oraz jonu amonowego). Maksymalna wartość azotanów wynosiła 2,54 mg/l w 2022 roku. Nie wykryto azotanów (III) i jonu amonowego -wartość poniżej granicy wykrywalności. Takie wyniki występują rzadko i niewiele przedsiębiorstw wodociągowych ma tak dobrej jakości wodę. Na podstawie badań w Gminie Gogolin sporadyczne występowały przekroczenia wartości parametrycznych. Dotyczyły one następujących wskaźników: azotu azotanowego – maksymalnie 50% wartości parametrycznej w miejscowości Obrowiec i 20% w Choruli, w Kamieniu Śląskim zarejestrowano przekroczenie siarczanów a Górażdżach żelaza [67]. W wodociągu wiejskim Tłokinia Wielka gmina Opatówek były przekroczone azotany stężenie okresowo przekraczało wartość parametryczną [4, 22].

Twardość wody w badanym wodociągu wynosiła 360 mg/l i woda należała do średnio twardych. Twardość jest stałym parametrem charakterystycznym dla danego regionu lub studni. Np. na terenie gminy Gogolin występują ujęcia, w których twardość wynosi około 160 mg/l (sama miejscowość Gogolin) ale również takie, gdzie woda jest bardzo twarda powyżej zalecane wartości parametrycznej powyżej 600 mg/l (Odrowąż i Obrowiec) [67].

Jakość wody w Polsce jest nadzorowana przez Inspekcję Sanitarną i niewiele jest publikacji na temat jej jakości. Takie dane nie są udostępniane. Dane ogólne dostępne na stronie Głównego Inspektoratu Sanitarnego zawierają informacje o ilości wodociągów, strukturze wodociągowej, ocenie jakości wody dostarczanej przez wodociągi oraz analizie przekroczeń fizycznych, chemicznych i mikrobiologicznych z podziałem na województwa. Dokładniejszych danych nie ma. Inaczej wygląda sprawa na świecie, gdzie są prowadzone wieloletnie badania i ukazuje się wiele publikacji w tym temacie.

W Pakistanie przeprowadzono badania biorąc pod uwagę właściwości fizykochemiczne wody pitnej, a także obecność różnych patogennych mikroorganizmów, Głównym źródłem zanieczyszczeń są ścieki (kał), które są w dużej mierze odprowadzane do systemów zaopatrzenia w wodę pitną. Drugim źródłem zanieczyszczeń jest usuwanie

VI Dyskusja Wyników Badań

toksycznych chemikaliów ze ścieków przemysłowych, pestycydów i nawozów ze źródeł rolniczych do zbiorników wodnych. Działalność człowieka powoduje choroby przenoszone drogą wodną, które stanowią około 80% wszystkich chorób i są odpowiedzialne za 33% zgonów. Zanieczyszczenie wody występuje, gdy mikroorganizmy i toksyczne chemikalia z odpadów domowych i przemysłu albo wchodzi w kontakt ze zbiornikami wodnymi, albo spływają lub przedostają się do wód gruntowych lub zasobów słodkiej wody. Zanieczyszczenie odchodami zwierząt i ludzi wskazuje na obecność bakterii coli [68]. Parametry fizykochemiczne dotyczące jakości wody w Islamabadzie i Faisalabadzie wskazały, że zasadowość, twardość i całkowita zawartość rozpuszczonych substancji stałych we wszystkich próbkach mieściły się w bezpiecznych granicach zalecanych przez Pakistański Urząd ds. Standardów i Kontroli Jakości (PSQCA). Jednak bakterie coli i *E. coli* wykryto we wszystkich próbkach wody, więc uznano ją za niezdatną do picia, zgodnie z zaleceniami WHO [68]. Podobne doświadczenia związane z jakością wody mają mieszkańcy miasta Hawassa w Etiopii. Woda pod względem parametrów fizycznych spełnia wytyczne krajowe jak i WHO, jednak temperatura, której wartość jest powyżej 20 °C powoduje rozwój bakterii kałowych i zagrożenia zdrowotne dla konsumentów [69]. W Beludżystanie woda jest silnie zanieczyszczona bakteriami coli, metalami ciężkimi i pestycydami. Działalność człowieka, taka jak niewłaściwa utylizacja ścieków komunalnych i przemysłowych oraz niekontrolowane stosowanie środków agrochemicznych w rolnictwie, to główne czynniki przyczyniające się do pogorszenia jakości wody [68].

W trzech głównych miastach Pakistanu tj. Sukkur, Hajdarabad i Karaczi, badania wykazały, że woda jest niebezpieczna do picia z powodu zanieczyszczeń mikrobiologicznych i chemicznych. Wytyczne dotyczące wody pitnej WHO i krajowe normy dotyczące wody pitnej dla Pakistanu NSDWQ zalecają, aby *E. coli* lub termotolerancyjne bakterie coli nie były wykrywalne w żadnej wodzie przeznaczonej bezpośrednio do picia. Jednakże w próbkach pobranych z wody pitnej miasta Badin wykryto bakterie coli w postaci całkowitej i kałowej, a próbki wody uznano za niezdatne do picia [68]. Na obszarach wiejskich i miejskich Pakistanu systematycznie zgłaszane są przypadki chorób przenoszonych drogą wodną, takich jak dur brzuszny, czerwonka, cholera i zapalenie wątroby [68]. Kilka badań przeprowadzonych w Pakistanie wykazało problemy zdrowotne spowodowane złą jakością wody pitnej. Na przykład stwierdzono, że stężenie azotanów (NO_3) przekraczało

VI Dyskusja Wyników Badań

dopuszczalne limity, powodując zespół niebieskiego dziecka u dzieci karmionych butelką [68]. W wodach gruntowych w basenie Shengli na użytkach zielonych Xilin Go w Chinach występują znacznie przekroczone stężenia azotanów, co może prowadzić do rakotwórczych zagrożeń dla zdrowia dzieci, dorosłych kobiet i dorosłych mężczyzn [70]. W południowo-zachodnim Teheranie stolicy Iranu przekroczone normy azotanów odnotowano w 33% przebadanych próbek wody wodociągowej [71].

Choroby układu krążenia mogą być spowodowane niedoborem podstawowych kationów, takich jak wapń (Ca) i magnez (Mg). Podstawowym i ważnym elementem mioglobiny i hemoglobiny oraz wielu innych enzymów jest żelazo (Fe). Wyższy poziom Fe w organizmie powoduje również wiele problemów zdrowotnych, takich jak osłabienie tkanki sercowo-naczyniowej, ośrodkowego układu nerwowego, nerek i wątroby, problemy z krwią, wymioty i biegunka [68]. Zgodnie ze standardami WHO stopień twardości wody wodociągowej jest umiarkowanie miękką w mieście Hawassa (Etiopia), co nie jest szkodliwe dla konsumentów [69]. Z wodą o wysokiej twardości borykają się mieszkańcy Teheranu [76].

Podsumowując przeprowadzone badania w Wodociągu Kalisz ujęcie Warszawska/Szeroka nie wykazały przekroczeń parametrów mikrobiologicznych, chemicznych i fizycznych. Jednak jest wiele miejsc na świecie, jak i w kraju, gdzie te wartości parametryczne są przekroczone. Należy zdać sobie sprawę, że zagrożenia mikrobiologiczne są bardzo niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego a podwyższone wartości powodują choroby przenoszone drogą wodną. Parametry fizyczne choćby temperatura czy odczyn przyczynia się do rozwoju mikroorganizmów. A podstawowe parametry chemiczne żelazo, mangan czy związki azotowe powodują zagrożenie rakiem. Dlatego tak ważna jest świadomość społeczeństwa, dbałość o źródła wody pitnej jak i środowisko a zwłaszcza o zasoby wody słodkiej. Kontrola powinna obejmować ochronę źródeł przed zanieczyszczeniem, modernizację linii dystrybucji wody pitnej ich konserwację i modernizację. A najważniejszym jest podnoszenie świadomości i edukacja społeczeństwa, aby zwrócić uwagę na znaczenie bezpiecznej wody pitnej.

WNIOSKI

1. Metodologiczne podejście do metody badawczej, potwierdzenie jej przydatności w laboratorium daje pewność, że metoda jest pewna a wyniki są powtarzalne.
2. Wdrożony system jakości badań i potwierdzanie ważności wyników eliminuje błędy spowodowane niewłaściwym wykonaniem badania, błędami przypadkowymi, czy błędami stałymi.
3. Potwierdzenie ważności wyników badań poprzez czynny okresowy udział w badaniach biegłości potwierdza kompetencje laboratorium.
4. Obliczana niepewność gwarantuje, że wynik badania jest w przedziale obliczonej niepewności z 95% prawdopodobieństwem.
5. Badania wody z wodociągu miejskiego w Kaliszu potwierdzają dobrą jakość wody wprowadzanej do sieci wodociągowej jak i w kranach konsumentów.
6. W latach 2020-2023 pobrano 64 próbki wody z czego w 52 próbkach oznaczono parametry grupy A (mętność, barwę, pH, przewodność i parametry mikrobiologiczne ogólna liczba bakterii, grupa coli i *Escherichia coli*) i 12 próbek monitoringu przeglądowego.
7. Podczas czteroletnich badań nie zaobserwowano przekroczeń parametrów mikrobiologicznych, które dyskwalifikują wodę jako wodę do spożycia przez ludzi.
8. Nie wykryto bakterii gr coli i *Escherichia coli* oraz enterokoków kałowych parametrów świadczących o zanieczyszczeniu środowiskowym lub kałowym.
9. Podstawowe badania fizyczne również nie wykazały przekroczeń tych parametrów (barwy, mętności, pH, przewodności).
10. Wartości mętności przez okres czterech lat zawierały się w przedziale od 0,20 NTU do 0,96 NTU.
11. Barwa przez okres badań wynosiła średnio 10 mg/l Pt.
12. Odczyn badanych próbek wynosił od 6,9- 7,9.
13. Przewodność elektryczna właściwa badanej wody wynosiła średnio 680 $\mu\text{S}/\text{cm}$ co świadczy o stałym składzie minerałów.
14. Twardość wody, czyli sumaryczna zawartość wapnia i magnezu wynosiła od 265 mg/l do 392 mg/l co świadczy o stałym składzie wody.
15. Badana woda była średnio twarda.

16. Zasolenie wody, czyli zawartość chlorków wynosiła od 38,0 mg/l do 49,8 mg/l.
17. Utlenialność w latach 2020-2023 wynosiła od 1,1- 2,5 mg/l co potwierdza barak zanieczyszczeń organicznych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.
18. Zawartość związków azotowych - azotanów, niebezpiecznych dla organizmu człowieka była znacznie poniżej dopuszczalnej wartości (50 mg/l) i wynosiła od 1,5 mg/l do 2,5 mg/l.
19. Nie wykryto azotynów i jonu amonowego, który świadczyłby o świeżym zanieczyszczeniu związkami azotowymi. Takie zanieczyszczenie nie występowało.
20. Żelazo i mangan które zwykle występują razem wykryto w ilościach odpowiednio 40-124 µg/l i 13-44 µg/l. W żadnym z przebadanych punktów nie zostały przekroczone dopuszczalne wartości tych parametrów.

STRESZCZENIE

Zakres pracy obejmował zastosowanie metodologicznych założeń w profilaktyce zapewniania bezpieczeństwa zdrowotnego wody. Głównym celem pracy była weryfikacja i walidacja metody oznaczania azotynów w procesie badawczym zgodnie z wdrożonym systemem jakości oraz zastosowanie metodologicznych założeń w profilaktyce zapewniania bezpieczeństwa zdrowotnego wody. Zgodnie z wytycznymi Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [Dz.U. 2017 poz. 2294], przeprowadzono analizę fizyczną, chemiczną i mikrobiologiczną wody przeznaczonej do spożycia, z wybranych punktów odbioru wody pitnej. Oznaczono parametry fizyczne takie jak mętność, barwa, pH, przewodność elektryczna właściwa i temperaturę wody podczas pobierania. Przebadane parametry chemiczne obejmowały między innymi: stężenie chlorków, indeksu manganianowego (VII) (utlenialność z KMnO_4), sumarycznej zawartości wapnia i magnezu (twardość), azotanów, azotynów, azotu amonowego NH_4^+ , żelaza ogólnego i manganu. Analizę przeprowadzono również w kierunku parametrów mikrobiologicznych. Oznaczono ogólną liczbę bakterii w 22°C , liczbę bakterii z grupy coli i *Escherichia coli* oraz enterokoki kałowe.

Potwierdzone metody badawcze i ich przydatność w danej jednostce badawczej dały pewność, że metoda jest pewna a wyniki są powtarzalne. Błędy spowodowane niewłaściwym wykonaniem badania, błędy przypadkowe, czy błędy stałe wyeliminowano poprzez wdrożony system jakości badań i potwierdzanie ważności wyników. Ważność wyników badań potwierdzono poprzez udział w badaniach biegłości. Obliczona niepewność gwarantuje, że wynik badania jest w przedziale z 95% prawdopodobieństwem.

W okresie 4 letniego monitoringu weryfikowano jakość wody do spożycia pobraną z wodociągu miejskiego w Kaliszu w latach 2020-2023. Pobrano 64 próbki wody z czego w 52 próbkach oznaczono parametry grupy A (mętność, barwę, pH, przewodność i parametry mikrobiologiczne ogólna liczba bakterii, grupa coli i *Escherichia coli*) i 12 próbek monitoringu przeglądowego. Podczas czteroletnich badań nie zaobserwowano przekroczeń parametrów mikrobiologicznych, które dyskwalifikują wodę jako wodę do spożycia przez ludzi. Nie wykryto bakterii gr coli i *Escherichia coli* oraz enterokoków kałowych parametrów świadczących o zanieczyszczeniu środowiskowym lub kałowym. Podstawowe badania fizyczne również nie wykazały przekroczeń tych parametrów (barwy, mętności, pH,

przewodności). Twardość wody, czyli sumaryczna zawartość wapnia i magnezu wynosiła od 265 mg/l do 392 mg/l co świadczy o stałym składzie wody. Badana woda była średnio twarda. Zasolenie wody, czyli zawartość chlorków wynosiła od 38,0 mg/l do 49,8 mg/l. Zawartość związków azotowych - azotanów, niebezpiecznych dla organizmu człowieka była znacznie poniżej dopuszczalnej wartości (50 mg/l) i wynosiła od 1,5 mg/l do 2,5 mg/l. Zanieczyszczenie spowodowane obecnością azotanów i jonu amonowego nie występowało. Żelazo i mangan wykryto w ilościach odpowiednio 40-124 µg/l i 13-44 µg/l. W żadnym z przebadanych punktów nie zostały przekroczone dopuszczalne wartości tych parametrów. Przeprowadzone procedury badawcze wykazały dobrą jakość wody w kranach mieszkańców Kalisza zaopatrywanych ze studni zlokalizowanych na ulicy Warszawskiej i Szerokiej wodociągu miejskiego.

SUMMARY

The scope of the work included the application of methodological assumptions in the prevention of ensuring the health safety of water. The main objective of the work was the verification and validation of the method of nitrite determination in the research process in accordance with the implemented quality system and the application of methodological assumptions in the prevention of ensuring the health safety of water. In accordance with the guidelines of the Decree of the Minister of Health of December 7, 2017 on the quality of water intended for human consumption [Journal of Laws 2017 item 2294], physical, chemical and microbiological analysis of water intended for consumption was carried out from selected drinking water collection points. Physical parameters such as turbidity, color, pH, specific electrical conductivity and water temperature at intake were determined. Chemical parameters examined included chloride concentration, manganate index (VII) (oxidizability with KMnO_4), total calcium and magnesium (hardness), nitrate, nitrite, ammonia nitrogen NH_4^+ , total iron and manganese, among others. Analysis was also carried out for microbiological parameters. The total bacterial count at 22°C, coliform and *Escherichia coli* counts, and fecal enterococci were determined.

Confirmed test methods and their suitability in the test unit have given confidence that the method is reliable and the results are reproducible. Errors caused by improper test execution, accidental errors, or permanent errors were eliminated through the implemented test quality system and confirmation of the validity of the results. The validity of test results has been confirmed through participation in proficiency tests. The calculated uncertainty guarantees that the test result is within the range with 95% probability.

During the 4-year monitoring period, the quality of drinking water collected from the municipal water supply system in Kalisz from 2020 to 2023 was verified. 64 water samples were collected, of which 52 samples were determined group A parameters (turbidity, color, pH, conductivity and microbiological parameters total bacterial count, coliform group and *Escherichia coli*) and 12 review monitoring samples. During the four-year study, no exceedances of microbiological parameters that disqualify water as water for human consumption were observed. The *gr coli* and *Escherichia coli* bacteria and fecal enterococci parameters indicative of environmental or fecal contamination were not detected. Basic

physical tests also showed no exceedances of these parameters (color, turbidity, pH, conductivity). The hardness of the water, i.e. the sum of calcium and magnesium, ranged from 265 mg/l to 392 mg/l, indicating a constant water composition. The water tested was moderately hard. The salinity of the water, i.e. the chloride content, ranged from 38.0 mg/l to 49.8 mg/l. The content of nitrogen compounds - nitrates, dangerous for the human body was well below the permissible value (50 mg/l) and ranged from 1.5 mg/l to 2.5 mg/l. Pollution due to the presence of nitrite and ammonium ion was not present. Iron and manganese were detected in amounts of 40-124 µg/l and 13-44 µg/l, respectively. The permissible values of these parameters were not exceeded at any of the tested points. The testing procedures carried out showed good water quality in the taps of Kalisz residents supplied from wells located on Warszawska and Szeroka Streets of the municipal water supply system.

PIŚMIENNICTWO

- [1] Molski M., *Chemia piękna. Tom 1*, Warszawa, 2021 (ISBN 978-83-01-21573-6)
- [2] Mengstie Y., Desta W., Alemayehu E., *Assessment of Drinking Water Quality in Urban Water Supply Systems: The Case of Hawassa City, Ethiopia.*, *International Journal of Analytical Chemistry* Volume 2023, Issue 1
- [3] Chełmicki W., *Woda: zasoby, degradacja, ochrona*, Warszawa, 2012 (ISBN 978-83-01-13557-7)
- [4] Kubisiak-Banaszkiewicz L., Żukiewicz-Sobczak W., Starek-Wójcicka A., „*Analysis of Water Intended for Drinking in Terms of the Content of Nitrogen Compounds (Ammonium Nitrogen, Nitrates (III) and (V))*”, *Farm Machinery and Processes Management in Sustainable Agriculture (FMPMSA 2024)*.
- [5] Ustawa z 7 czerwca 2001 r, o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków, Dz.U. 72, poz. 747 art. 2 pkt 18 :2001
- [6] Ustawa z 20 lipca 2017 r, Prawo wodne. art. 16 pkt 70
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródlanych i wód stołowych, Dz.U. 120 poz.1256, 2004 rok
- [8] Ustawa z 25 sierpnia 2006 r o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz.U. z 2017 r poz. 149 i 60)
- [9] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych (Dz.U. 85 poz. 466, 2011 r Załącznik 4)
- [10] Jarosz M., Rychlik E., Szponar L., Wierzejska R., *Normy żywienia dla populacji Polski- Woda i elektrolity*, Instytut Żywnienia i Żywności, W-wa, 2017 (238-247) *Jarosz M. (2017) Normy żywienia dla populacji polskiej – nowelizacja. Instytut Żywności i Żywnienia* (ISBN 978-83-86060-89-4)
- [11] Nissensohn M., López-Ufano M., Castro-Quezada I., Serra-Majem L; *Assessment of beverage intake and hydration status*, *Nutr Hosp.* 2015 Feb 26:31 Suppl 3:62-9
- [12] Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K., *Tabele składu i wartości odżywczej żywności*, wyd. 2, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2017. (ISBN: 978-83-2006-258-8)

- [13] Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K.,
Wartość odżywcza wybranych produktów spożywczych i typowych potraw
Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2022.(ISBN 978-83-2005-586-3)
- [14] Skotnicka M., Rohde D., Kłobukowski F. Zapotrzebowanie na wodę i ocena jej pobrania
wśród osób starszych. Żywnienie a środowisko. Wydawnictwo Wyższej Szkoły
zarządzania, Gdańsk 2016.
- [15] Salas Salvadór J., Maraver Eizaguirre F, Rodríguez-Mañás L., Saenz de
Pipaón M, Vitoria Miñana I., Moreno Aznar L., The importance of water
consumption in health and disease prevention: the current situation], Nutr
Hosp. 2020
- [16] EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA), Scientific opinion on
dietary reference values for water, EFSA Journal, 2010, 8, 3, 1459.
- [17] Brzozowska A., Gawęcki J., Woda w żywieniu i jej źródła. Wydawnictwo Uniwersytetu
Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań 2015.(ISBN 978-83-7160-774-5)
- [18] Chouraqui JP., Children's water intake and hydration: a public health issue Nutr
Rev. 2023 Apr 11;81(5):610-624
- [19] Popkin B., D’Anci K. Rosenberg I., Water, hydration and health. Nutr. Rev. 2010; 68 (8):
439-458
- [20] Belval L., Hosokawa J., J Casa D., Adams W., Practical Hydration Solutions for Sports,
Nutrients. 2019 Jul 9;11(7):1550
- [21] Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16
December 2020 on the quality of water intended for human consumption (recast)
- [22] Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody
przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. 2017 r. poz. 2294).
- [23] Ustawa z dnia 14 marca 1985 r. o Państwowej Inspekcji Sanitarnej. Dz.U. 1985 nr 12
poz. 49
- [24] Norma Europejska PN-EN 15975-2:2013-12, Bezpieczeństwo zaopatrzenia w wodę do
spożycia — Wytyczne dotyczące zarządzania kryzysowego i ryzyka — Część 2:
Zarządzanie ryzykiem.
- [25] Kamińska A., Strzemieczna A., Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi.
Kompedium., Warszawa: Główny Inspektorat Sanitarny, .2018, str. 17 (ISBN 978-33-
950847-0-6)

- [26] Parafińska K, Marcinkowski JT., Zimoch I. Identyfikacja zdarzeń niebezpiecznych i zagrożeń w systemach zaopatrzenia w wodę. *Problemy Higieny i Epidemiologii* 2015, 96(2): 349-356.
- [27] Mulik B, Parafińska K, Zimoch I, Marcinkowski J. Zagrożenia zdrowotne związane z wodą przeznaczoną do spożycia w krajach o wysokim stopniu rozwoju. Część 2. Europa. *Technologia wody, bezpieczeństwo zdrowotne wody* 2015: 3(41); 58-65
- [28] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum, 24 April 2017, Guideline
- [29] Gromiec M, Pawłowski L. (red). Monografie nr 164, Zanieczyszczenia wód w Polsce. Stan, przyczyny, skutki. Raport. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Komitetu Inżynierii Środowiska, Lublin 2019; 40-55
- [30] Alberts B., Morgan D., Hopkin K., Robinson K., Peter Walter *Podstawy Biologii Komórki* Część 1-2, PWN, Warszawa 2024 (ISBN 978-83-01-23717-2)
- [31] Szewczyk EM. (red.). *Diagnostyka bakteriologiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.(ISBN 978-83-01-20550-8)
- [32] Nieradko-Iwanicka B. Higiena wody. Znaczenie wody dla życia. Bilans wodny człowieka. Odwodnienie. Przewodnienie. Zaopatrywanie ludności w wodę pitną. Uzdatnianie wody. Badanie bakteriologiczne wody pitnej. Badanie cech fizykochemicznych wody. Katedra i Zakład Higieny Uniwersytetu Medycznego w Lublinie, 2007; s. 3-17.
- [33] Matuszewska R, Krogulska B, Maziarka D. Bakterie grupy coli w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. GIS, Warszawa, 2018; s. 8-15.
- [34] Grzyb J, Frączek K, Chmiel MJ. Zagrożenia mikrobiologiczne wód podziemnych w strefie oddziaływania składowiska opadów komunalnych, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Katedra Mikrobiologii. w: *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, 2015; 15;1 [49]: 47-58.
- [35] Matuszewska R, Krogulska B, Maziarka D. Zakład Bezpieczeństwa Zdrowotnego Środowiska Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego - Państwowego Zakładu Higieny. Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Warszawa, 2018; s. 1-48. (portal gov.pl)
- [36] Polska Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02, Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))

- [37] Księga Systemu Zarządzania. Rozdział 7 – „Realizacja procesów badawczych” – Powiatowej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Kaliszu - dokumenty wewnętrzne PSSE w Kaliszu
- [38] Polska Norma PN-EN ISO 9000:2015-10, Systemy zarządzania jakością - Podstawy i terminologia. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [39] PKN-ISO/IEC Guide 99:2010M, Międzynarodowy słownik metrologii - Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM). (([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#)))
- [40] Dobecki P., Zapewnienie jakości analiz analitycznych, Instytut Medycyny Pracy, Łódź 2004.(ISBN: 8388261142)
- [41] Namieśnik J., Konieczka P., Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2017 (ISBN 978-83-204-3255-8).
- [42] Instrukcja ogólna – 03 Systemu Zarządzania Jakością PSSE w Kaliszu – „Walidacja/weryfikacja mikrobiologicznych metod badawczych”
- [43] Kondracki J., Geografia regionalna Polski, PWN, W-wa, 2002. (ISBN 83-01-13897-1)
- [44] Richling A., Solona J., Macias A., Regionalna geografia fizyczna Polski, Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań, 2021. (ISBN 978-83-7986-381-5)
- [45] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 27 czerwca 2006 r. w sprawie przebiegu granic obszarów dorzeczy, regionów wodnych oraz zlewni (Dz. U. z 2006 r. Nr 126, poz. 878)
- [46] Polska Norma PN-ISO 5667-5:2017-10/Ap1:2019-07, Jakość wody. Pobieranie próbek – Część 5: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wody do picia ze stacji uzdatniania i z systemów dystrybucji. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [47] Protokół kontroli PSSE w Kaliszu nr ON-HK.9020.1.21.2023, Ocena stanu sanitarnego urządzenia wodociągowego Załącznik nr ON-HK.9020.1.21.2023 z 11.04.2023.- dokumenty wewnętrzne PSSE w Kaliszu
- [48] Polska Norma PN-77/C-24584, Woda i ścieki - Pomiar temperatury. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [49] Polska Europejska PN-EN ISO 10523:2012, Jakość wody - Oznaczanie pH. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [50] Polska Norma PN-EN 27888:1999, Jakość wody. Oznaczanie przewodności właściwej. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))

- [51] Polska Norma PN-EN ISO 7027:2003, Jakość wody. Oznaczanie mętności. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [52] Polska Norma PN-EN ISO 7887:2012 Ap1: 2015-06 Metoda D, Jakość wody -- Badanie i oznaczanie barwy – Metoda wizualna.
- [53] Polska Norma PN-ISO 9297:1994, Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra). ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [54] Polska Norma PN-ISO 6059:1999, Jakość wody. Oznaczanie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu. Metoda miareczkowa z EDTA. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [55] Polska Norma PN-EN ISO 8467:2001, Jakość wody. Oznaczanie indeksu nadmanganianowego. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [56] Polska Norma PN-82/C-04576.08, Woda i ścieki. Badanie zawartości i związków azotu. Oznaczanie azotu azotanowego metodą kolorymetryczną z salicylanem sodowym. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [57] Polska Norma PN-EN 26777:1999, Jakość wody. Oznaczanie azotynów. Metoda absorpcyjnej spektrometrii cząsteczkowej. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [58] Polska Norma PN-ISO 7150-1:2002, Jakość wody. Oznaczanie azotu amonowego. Część 1: Manualna metoda spektrometryczna. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [59] Polska Norma PN-ISO 6332:2001+Ap1:2016-06, Jakość wody -- Oznaczanie żelaza -- Metoda spektrometryczna z 1,10-fenantroliną. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [60] Polska Norma PN-92/C-04590/03, Woda i ścieki. Badanie zawartości manganu. Oznaczenie manganu metodą formaldoksylową. Oznaczanie żelaza. Metoda spektrofotometryczna z 1,10 fenantroliną. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [61] Polska Norma PN-EN ISO 6222:2004, Jakość wody. Określenie ilościowe mikroorganizmów zdolnych do wzrostu. Określenie ogólnej liczby kolonii metodą posiewu wgłębnego. ([Polskie Normy | Polski Komitet Normalizacyjny](#))

- [62] Polska Norma PN-EN ISO 9308-1:2014-12/A1:2017-04, Jakość wody. Oznaczenie ilościowe *Escherichia Coli* i grupy bakterii coli. Część 1: Metoda filtracji membranowej do badania wód o małej ilości mikroflory towarzyszącej. ([Polskie Normy](#) | [Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [63] Polska Norma PN-EN ISO 7899-2:2004, Jakość wody. Wykrywanie i oznaczenie ilościowe enterokoków kałowych. Część 2: Metoda filtracji. ([Polskie Normy](#) | [Polski Komitet Normalizacyjny](#))
- [64] Instrukcja ogólna – 04 Systemu Zarządzania Jakością PSSE w Kaliszu – „Walidacja/weryfikacja fizykochemicznych metod badawczych” - dokumenty wewnętrzne PSSE w Kaliszu
- [65] Mortimore A., Pandeya N., Olsen C., Whiteman D. “Repeatability of Repeatability- the stability of self-reported melanoma risk factors in two independent samples” *Australian and New Zealand Public Health*, Volume 45, Issue 5 Pages 469-473, 2021
- [66] Zawadzki J., Magiera T., Strzyszczyk Z., “ Correlation and Regression Analysis of Heavy Metal Content and Magnetic Susceptibility in Soils from Upper Silesian Industrial Region” *Archives of Environmental Protection* vol. 30 no. 2 pp. 71 – 82, 2004
- [67] Czerniawska-Kusza I., Estimation of the quality of ground waters provided for the water – supply system in the area of Gogolin commune, *archives of environmental protection*, 200 pp.71- 80, 2000.
- [68] Daud M. K., Nafees M., Ali S., Rizwan M., *Drinking Water Quality Status and Contamination in Pakistan*, BioMed Reserch International, 2017.
- [69] Mengstie Y, Desta W, Alemayehu E, *Assessment of Drinking Water Quality in Urban Water Supply Systems: The Case of Hawassa City, Ethiopia*, *International Journal of Analytical Chemistry*, 2023.
- [70] Wang Z, Jin J., Liu W., *Occurrence and Health Risk Assessment of Fluoride and Nitrate in the Groundwater of the Xilin Gol Grassland in the Inner Mongolian Plateau: A Case Study of the Shengli Basin, China*, *Journal of Chemistry*, 2024
- [71] Badihi A, Jahangiri-rad M., Mahmoudkhani R., *Water quality indices appraisal and health risk assessment of nitrate, mercury and lead in water distribution network: A case study of Robat Karim in Tehran, Iran*, *Environmental Quality Management*, 2022.

STRONY INTERNETOWE

- [72] GUS Analizy statystyczne, Wskaźniki zielonej gospodarki w Polsce 2022, Warszawa, Białystok 2022; <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko/wskazniki-zielonej-gospodarki-w-polsce-2022,5,6.html>
- [73] Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum World Health Organization, Genewa 2017. Dostęp: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950> (data wejścia 26.03.2024)
- [74] Stan sanitarny kraju za rok 2020, Główny Inspektor Sanitarny. Warszawa, 2021 (Raport - Stan Sanitarny Kraju - Główny Inspektorat Sanitarny - Portal Gov.pl) (Data wejścia 23.03.2023)
- [75] Charakterystyka województwa wielkopolskiego, Poznan.wioś.Gov.pl (data wejścia 4.09.2024)
- [76] Galuba M., Pancewicz M., Kaliski węzeł wodny i zarządzanie wodami, Materiały informacyjno-edukacyjne. Wydział Ochrony Środowiska, Rolnictwa i Gospodarki Komunalnej UM w Kaliszu, Kalisz, 2005 (KALISKI WĘZEŁ WODNY I ZARZĄDZANIE WODAMI - PDF Free Download)
- [77] www.mapa.targeo.pl (data wejścia 20.07.2024)
- [78] Dane publiczne IMGW pl. Rocznik meteorologiczny 2023 Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej - Państwowy Instytut Badawczy, 2023 Warszawa
https://danepubliczne.imgw.pl/data/dane_pomiarowo_obserwacyjne/Roczniki/Rocznik%20meteorologiczny/Rocznik%20Meteorologiczny%202023.pdf
- [79] wodociąg-kalisz.pl,
[http://Wodociągi-Kalisz/Jakość_wody/Ujęcia_wody_\(wodociagi-kalisz.pl\)](http://Wodociągi-Kalisz/Jakość_wody/Ujęcia_wody_(wodociagi-kalisz.pl)) (data wejścia 26.03.2024).
- [80] Raport o stanie Sanitarnym kraju w 2023 roku, Główny Inspektorat Sanitarny 2024 (Raport - Stan Sanitarny Kraju - Główny Inspektorat Sanitarny - Portal Gov.pl)

SPIS TABEL

Tabela 1.1.	Bilans wody w organizmie.....	12
Tabela 1.2.	Normy zapotrzebowania na wodę dla poszczególnych grup wiekowych na poziomie wystarczającego spożycia (AI).....	13
Tabela 2.1.	Zalecane do badania parametry grupy B z Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 7 grudnia 2017 roku „W sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” Dz.U. 2017 poz. 2294.....	21
Tabela 2.2.	Schemat badań wody w zakresie substancji promieniotwórczych.....	22
Tabela 2.3.	Zagrożenia mikrobiologiczne, chemiczne i fizyczne, które można znaleźć w wodzie pitnej, biofilmie w rurach i w systemach dystrybucji.....	25
Tabela 4.1.	Wartości krytyczne testu Q-Dixona dla wartości odbiegających.....	45
Tabela 4.2.	Wartości krytyczne rozkładu t-Studenta (w zależności od P i liczby stopni swobody f)	46
Tabela 6.1.	Wyznaczenie zakresu weryfikacji w warunkach laboratoryjnych.....	90
Tabela 6.2.	Przygotowanie stężeń roztworów wzorcowych do sporządzenia krzywej wzorcowej.....	92
Tabela 6.3.	Wartości odzysku zależne od oznaczanego stężenia.....	108
Tabela 6.4.	Wartości statystyczne uzyskane w Laboratorium Badania Wody w PSSE w Kaliszu dla metod fizycznych (pH, przewodność, mętność, barwa).....	111
Tabela 6.5.	Wartości statystyczne uzyskane w Laboratorium Badania Wody w PSSE w Kaliszu dla metod miareczkowych (chlorki, twardość, utlenialność).....	113
Tabela 6.6.	Wartości statystyczne uzyskane w Laboratorium Badania Wody w PSSE w Kaliszu dla metod spektrometrycznych (jon amonowy, azotany i azotyny).....	115
Tabela 6.7.	Wartości statystyczne uzyskane w Laboratorium Badania Wody w PSSE w Kaliszu dla metod spektrometrycznych (żelazo, mangan).....	117
Tabela 6.8.	Wartości statystyczne uzyskane w Laboratorium Badania Wody w PSSE w Kaliszu dla metod mikrobiologicznych.....	119
Tabela 6.9.	Wyniki badań fizycznych i chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w 2020 roku.....	121
Tabela 6.10.	Wyniki badań fizycznych chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w I półroczu 2021 roku.....	122
Tabela 6.11.	Wyniki badań fizycznych chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w II półroczu 2021 roku.....	123

Tabela 6.12. Wyniki badań fizycznych chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w I półroczu 2022 roku.....	124
Tabela 6.13. Wyniki badań fizycznych chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w II półroczu 2022 roku.....	125
Tabela 6.14. Wyniki badań fizycznych chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w I półroczu 2023 roku.....	126
Tabela 6.15. Wyniki badań fizycznych chemicznych (spektrofotometrycznych) wody w II półroczu 2023 roku.....	127
Tabela 6.16. Wyniki oznaczeń miareczkowych wody pobranej w latach 2020-2023.....	128
Tabela 6.17. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w 2020 roku.....	129
Tabela 6.18. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w I półroczu 2021 roku.....	129
Tabela 6.19. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w II półroczu 2021 roku.....	130
Tabela 6.20. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w I półroczu 2022 roku.....	131
Tabela 6.21. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w II półroczu 2022 roku.....	131
Tabela 6.22. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w I półroczu 2023 roku.....	132
Tabela 6.23. Wyniki badań mikrobiologicznych wody w II półroczu 2023 roku.....	133

SPIS WYKRESÓW

Wykres 5.1. Średnia miesięczna temperatura powietrza w Polsce i w Kaliszu w 2023 roku.....	64
Wykres 5.2. Średnio miesięczna suma opadów w 2023 roku w Polsce i w Kaliszu.....	65
Wykres 6.1. Zależność stężenia azotynów od absorbancji.....	93
Wykres 6.2. Zależność stężenia azotanów od absorbancji.....	94
Wykres 6.3. Zależność stężenia jonów amonowych od absorbancji.....	95
Wykres 6.4. Zależność stężenia żelaza ogólnego od absorbancji.....	96
Wykres 6.5. Zależność stężenia manganu od absorbancji.....	97
Wykres 7.1. Wyniki mętności, pH oraz barwy w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w 2020 roku.....	135
Wykres 7.2. Wyniki mętności, pH oraz barwy w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w 2021 roku.....	136
Wykres 7.3. Wyniki mętności, pH oraz barwy w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w 2022 roku.	137
Wykres 7.4. Wyniki mętności, pH oraz barwy w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w 2023 roku.	138
Wykres 7.5. Wartości przewodności elektrycznej w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020 – 2023.....	139
Wykres 7.6. Wartości temperatury wody w trakcie pobrania w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu latach 2020-2023.....	140
Wykres 7.7. Stężenie sumarycznej zawartości wapnia i magnezu - twardości w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023.....	141
Wykres 7.8 Stężenie indeksu nadmanganianowego- utlenialności z $KMnO_4$ w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023.....	142
Wykres 7.9 Stężenie chlorków w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023.....	143
Wykres 7.10.Zmiany stężenia związków azotowych w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023.....	144
Wykres 7.11.Zmiany stężenia żelaza ogólnego i manganu w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020-2023.....	145
Wykres 7.12.Zmiany ogólnej liczby mikroorganizmów w 22 °C w próbkach wody wodociągowej w Kaliszu w latach 2020 – 2023.....	146

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1.1.	Wzór strukturalny wody z rozmieszczeniem ładunków i kątem.....	7
Rysunek 1.2.	Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane cząsteczki wody.....	7
Rysunek 4.1.	Wartości krytyczne rozkładu F (w zależności od stopni swobody f_1 i f_2) $\alpha=0,05$	46
Rysunek 4.2.	Wartości krytyczne rozkładu F (w zależności od stopni swobody f_1 i f_2) $\alpha=0,01$	47
Rysunek 5.1.	Podział fizycznogeograficzny Polski wg Jerzego Kondrackiego.....	61
Rysunek 5.2.	Mapa województwa Wielkopolskiego z zaznaczonym miastem Kalisz...	62
Rysunek 5.3.	Średnioroczna temperatura powietrza w 2023 roku na terenie Polski z zaznaczonym miastem Kalisz.....	63
Rysunek 5.4.	Roczne sumy opadów atmosferycznych w 2023 roku na terenie Polski z zaznaczonym miastem Kalisz	64
Rysunek 5.5.	Mapa punktów pobierania wody z wodociągu miejskiego miasta Kalisza wraz z zaznaczonymi i opisanymi punktami.....	70
Rysunek 6.1.	Test jednorodności wariancji zakresu krzywej wzorcowej (opracowanie własne w programie EXEL).....	98
Rysunek 6.2.	Wyznaczanie współczynników krzywej wzorcowej (opracowanie własne w programie EXEL).....	100
Rysunek 6.3.	Szacowanie granicy wykrywalności i oznaczalności metody badawczej (opracowanie własne w programie EXEL).....	101
Rysunek 6.4.	Karta kontrolna Shewharta strona 1 (opracowanie własne w programie EXEL).....	103
Rysunek 6.5.	Karta kontrolna Shewharta strona 2 (opracowanie własne w programie EXEL).....	103
Rysunek 6.6.	Szacowanie poprawności metody badawczej (opracowanie własne w programie EXEL).....	104
Rysunek 6.7.	Szacowanie precyzji w warunkach powtarzalności (opracowanie własne w programie EXEL).....	105
Rysunek 6.8.	Szacowanie precyzji pośredniej metody badawczej (opracowanie własne w programie EXEL).....	106
Rysunek 6.9.	Szacowanie współczynnika odzysku (opracowanie własne w programie EXEL).....	107
Rysunek 6.10.	Szacowanie niepewności złożonej badawczej (opracowanie własne w programie EXEL).....	109
Rysunek 6.11.	Protokół z walidacji / weryfikacji metody badawczej.....	110

SPIS WZORÓW

4.1. – równanie regresji liniowej.....	39
4.2. – równanie korelacji liniowej.....	39
4.3. - obliczenia współczynnika nachylenia krzywej wzorcowej.....	40
4.4. - odchylenia standardowego współczynnika nachylenia S_b	40
4.5. - przedział ufności dla współczynnika nachylenia Δb	40
4.6.- obliczenia doświadczalnej wartości rozkładu t-Studenta.....	40
4.7. - obliczenia współczynnika przesunięcia krzywej wzorcowej.....	41
4.8. - odchylenie standardowe współczynnika przesunięcia.....	41
4.9. - przedział ufności dla współczynnika przesunięcia.....	41
4.10. - wartość doświadczalna rozkładu t-Studenta dla współczynnika przesunięcia...	42
4.11. - resztowe odchylenie standardowe.....	42
4.12. - odchylenie standardowe.....	42
4.13. - współczynnik zmienności krzywej wzorcowej.....	43
4.14. - właściwy dobór zakresu roboczego, jednorodność wariancji dla najniższego (pierwszy wzorzec) i najwyższego (ostatni wzorzec wybranego zakresu roboczego).....	43
4.15. - sprawdzenie jednorodności precyzji skrajnych wzorców.....	43
4.16. - sprawdzenie jednorodności wariancji skrajnych wzorców.....	43
4.17. - odchylenie standardowe próby ślepej lub analiz próbki o niskim stężeniu.....	44
4.18. - granica wykrywalności.....	44
4.19. - granica oznaczalności.....	44
4.20. - test Dixona dla 3-7 danych	44
4.21. - test Dixona dla 8-12 danych.....	44
4.22. - test Dixona dla > 12 danych.....	44
4.23. - obliczenia wariancji z dwu serii	45
4.24. - test F-Snedecora w celu statystycznego upewnienia się o jednorodności wariancji.....	46
4.25. - obliczenia współczynnika zmienności.....	46
4.26. - test F-Snedecora w celu statystycznego upewnienia się o jednorodności współczynnika zmienności.....	46
4.27. - oceny istotności różnicy między wynikami uzyskanymi dwoma metodami lub istotności różnic dwóch wartości średnich.....	47
4.28. - średnia arytmetyczna.....	48
4.29. - poprawno.....	48
4.30. - odchylenie standardowe precyzji w warunkach powtarzalności dla serii.....	49
4.31. - współczynnik zmienności precyzji w warunkach powtarzalności dla serii.....	49

4.32. - średniej arytmetycznej precyzji pośredniej dla serii.....	50
4.33. - odchylenie standardowe precyzji pośredniej dla serii.....	50
4.34. - współczynnik zmienności precyzji pośredniej dla serii.....	50
4.35. - współczynnik odzysku.....	50
4.36. - niepewność standardowa z wartości średniej wyników i/lub odchylenia standardowego średniej.....	52
4.37. - złożona niepewność standardowa z zewnętrznych dokumentów, świadectw	52
4.38. - niepewność rozszerzona z uwzględnieniem współczynnika rozszerzenia.....	52
4.39. - niepewność prawdopodobieństwa, że wartość wielkości pomiarowej leży w przedziale od a- do a+ wynosi 50%.....	54
4.40. - niepewność prawdopodobieństwa, że wartość wielkości pomiarowej leży w przedziale od a- do a+ wynosi 68%.....	54
4.41. - niepewność prawdopodobieństwa, że wartość wielkości pomiarowej leży w przedziale od a- do a+ wynosi 100% przy rozkładzie równomiernym (prostokątnym).....	54
4.42 - niepewność prawdopodobieństwa, że wartość wielkości pomiarowej niekoniecznie leży w środku przedziału od a- do a+ wynosi 100% i ponadto brak jest informacji na temat rozkładu możliwych wartości wielkości.....	54
4.43. - niepewność prawdopodobieństwa, że wartość wielkości pomiarowej leży w przedziale od a- do a+ wynosi 100% przy rozkładzie symetrycznym (trójkątnym).....	54
4.44. - niepewność standardowa zależy od specyficznych źródeł niepewności.....	55
4.45. - złożona niepewność standardowa pomiaru jest kombinacją niepewności składowych.....	55
4.46. - niepewność względna.....	55
4.47. - niepewność rozszerzona.....	55
5.1. - całkowity widmowy współczynnik osłabienia.....	73
5.2. - rzeczywiste stężenie roztworu azotanu srebra w molach na litr.....	75
5.3. - stężenie chlorków w miligramach na litr.....	75
5.4. - twardość ogólna w miligramach na litr.....	76
5.5. - indeks nadmanganianowy, wyrażony w miligramach tlenu na litr.....	78
5.6. - współczynnik przeliczeniowy.....	78