

Przegląd znormalizowanych metod badania migracji z materiałów mających kontakt z wodą do spożycia

Review of standardized methods for testing migration from materials that come into contact with water intended for human consumption

Ryszard Świetlik^{*)}

Słowa kluczowe: woda do spożycia, migracja, wmywanie zanieczyszczeń, hydrauliczne materiały instalacyjne, znormalizowane metody badań.

Streszczenie

Materiały stosowane w instalacjach, służących do pobierania, uzdatniania, magazynowania lub dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, mogą w różny sposób i w różnym stopniu wpływać na jej jakość. Wymagana prawnie kontrola analityczna substancji migrujących z materiałów, używanych do budowy i serwisowania tych instalacji, powinna zapobiegać uwalnianiu do wody zanieczyszczeń w stopniu wyższym, niż jest to konieczne, z uwagi na przewidziane zastosowanie określonego materiału. Globalny rynek materiałów i wyrobów wymaga, aby nie były to dowolne metody, lecz metody ujęte w międzynarodowych normach. Aby przybliżyć tę tematykę, zwłaszcza od strony wykonawczej, dokonano przeglądu europejskich norm badań i pomiarów w zakresie oceny wpływu migracji z materiałów instalacyjnych na jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, które w ostatniej dekadzie zostały wprowadzone do zbioru Polskich Norm. Podstawowe znaczenie ma czteroczęściowa norma PN-EN 12873, dotycząca badania migracji z materiałów organicznych lub szklanych, materiałów innych niż metalowe i cementowe; żywic jonowymiennych i adsorbpcyjnych oraz z membran przeznaczonych do uzdatniania wody. Całość przeglądu uzupełnia omówienie znormalizowanych metod badania migracji z produkowanych fabrycznie wyrobów cementowych, z powierzchni powłok zawierających warstwę niklu, oraz metody oznaczania resztkowego ołowiu na powierzchni stopów miedzi.

Keywords: drinking water, water system materials, migration, contaminant leaching, standardized test methods.

Abstract

The materials used in installations for drawing, treatment, storage and distribution of water intended for human consumption may affect its quality in different ways and varying degrees. The legally required migration analytical control of substances migrating from the materials used for construction and servicing of those installations should prevent contamination of water at levels that are higher than necessary in view of the intended purpose of application of a given material. The global market for materials and products requires that these are not any test methods, but methods described by international standards. In order to bring the subject closer, especially from the practical side, the European Standards for testing and measurement in the field of assessment of the impact of migration from hydraulic installation materials on the quality of water intended for human consumption were reviewed. The standards have been introduced into the set of Polish Standards in the last decade. The basic importance can be attributed to a four-part PN-EN 12873 standard concerning migration tests from organic or glassy materials, materials other than non-metallic and non-cementitious site-applied materials; ion exchange and adsorbent resins and water treatment membranes. The review is supplemented with a discussion of standardized methods to determine the migration of substances from factory-made cementitious products, from nickel layers or coatings containing nickel as well as a test method to determine the residual lead on the surface of test specimens made from lead-containing copper alloys.

1. Wprowadzenie

Materiały użyte do wytwarzania wyrobów przeznaczonych do kontaktu z wodą do spożycia przez ludzi¹⁾ mogą w różny sposób wpływać negatywnie jej jakość. Decydujące znaczenie ma

1) Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi to woda w stanie pierwotnym lub po uzdatnieniu, przeznaczona do picia, gotowania, przygotowywania żywności bądź do innych celów domowych zarówno w obiektach publicznych, jak i prywatnych, niezależnie od jej pochodzenia i od tego, czy dostarczana jest z sieci dystrybucyjnej, cystern, lub rozlewana do butelek bądź pojemników. Termin obejmuje również wodę wykorzystywaną przez zakłady spożywcze do wytwarzania, przetwarzania, konserwowania lub wprowadzania do obrotu produktów albo substancji przeznaczonych do spożycia przez ludzi [2].

rodzaj materiału zastosowanego w poszczególnych elementach sieci dystrybucyjnej wody. Powszechnie wykorzystywane są trzy grupy materiałów²⁾: metale, tworzywa polimerowe i materiały cementowe. Europejskie sieci wodociągowe są w 4-80% wykonane z rur metalowych, w 3-90% z rur polimerowych i w 3-48% z rur mających wykładzinę cementową [21]. Od wielu lat rury z tradycyjnych materiałów są zastępowane przez rury z tworzyw

2) W dyrektywie UE 2020/2184 (DWD – *Drinking Water Directive*) [2] materiały instalacyjne zostały zaklasyfikowane do czterech grup materiałowych: materiały organiczne, metalowe, cementowe oraz emalie i materiały ceramiczne.

^{*)} Ryszard Świetlik, prof.dr hab., Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu, Katedra Inżynierii i Chemii Środowiska, 26-600 Radom, ul. Bolesława Chrobrego 27 e-mail: r.swietlik@uthrad.pl

polimerowych, głównie polichlorku winylu oraz polietylenu. Również w grupie armatury i akcesoriów hydraulicznych elementy metalowe są zastępowane elementami z tworzyw sztucznych [21]. Z tego też względu zainteresowanie problemem migracji z materiałów polimerowych jest wyraźnie większe niż z pozostałych materiałów [25, 24, 8, 4, 7]. Obecność w wodzie wodociągowej niepożądanych związków organicznych może być spowodowana dyfuzją do wody składników materiału polimerowego (np. nieprzereagowane monomery, przeciwutleniacze, katalizatory, stabilizatory, plastyfikatory, barwniki, rozpuszczalniki, wypełniacze itp.), produktów ich rozkładu oraz produktów powstających w reakcji ze składnikami wody wodociągowej. Warto podkreślić, że materiały polimerowe, wykorzystywane w systemach dystrybucji i magazynowania wody do spożycia, są również źródłem powszechnie występującego zanieczyszczenia jakim jest mikroplastik. W wodzie wodociągowej najczęściej wykrywane są mikro – i nanocząstki polichlorku winylu, poliamidu, polipropylenu, polietylenu i poli(tetraftalanu etylenu) [7]. Wyroby z tworzyw sztucznych mogą być również źródłem pierwiastków śladowych, których związki są używane jako stabilizatory [25]. Znacznie szersze spektrum pierwiastków metalicznych (arsen, bar, chrom, cynk, glin, kadm, miedź, nikiel, ołów, wanad) może być uwalnianie do wody wodociągowej z wykładzin cementowo-zaprawowych [23, 1]. Źródłem metali w wodzie wodociągowej jest również korozja metalowych elementów sieci wodociągowej. Szczególne zainteresowanie badaczy dotyczy toksycznego ołowiu, uwalnianego do wody z materiałów instalacyjnych, wykonanych ze stopów, którym kilkuprocentowy dodatek ołowiu nadaje pożądane właściwości mechaniczne [26, 6]. Lei i in. (2018) badając nowe elementy instalacyjne (rury, zawory, złączki i krany), wykonane z różnych materiałów, wykazali że natężenie migracji ołowiu maleje w szeregu: mosiądz/brąz >> miedź ~ stal nierdzewna ~ PVC. Obserwowano spadek uwalniania ołowiu wraz z wydłużeniem czasu ekspozycji i to niezależnie od agresywności stagnującego roztworu [5].

W Polsce zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, materiały i wyroby stosowane do dystrybucji wody podlegają kontroli pod kątem uwalniania niebezpiecznych substancji lub substancji, które w inny sposób negatywnie wpływają na jej jakość [20]. Zagadnienie jest na tyle istotne, że w najnowszej dyrektywie UE 2020/2184 (DWD – *Drinking Water Directive*) [2] nadano mu wyraźnie większą wagę. Nieobowiązująca już dyrektywa 98/83/WE [3] pozostawiała zapewnieniu jakości materiałów na tyle dużą elastyczność prawną, że na obszarze Unii zaistniały różne krajowe systemy zatwierdzania materiałów do kontaktu z wodą przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Aktualna DWD nakłada na państwa członkowskie obowiązek zapewnienia, że materiały, które są przeznaczone do kontaktu z wodą w instalacjach służących do pobierania, uzdatniania, magazynowania lub dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, i to niezależnie czy w nowych instalacjach czy też istniejących, gdy są one poddawane naprawie lub przebudowie:

- nie wpływają negatywnie – bezpośrednio lub pośrednio – na ochronę zdrowia ludzi;
- nie wpływają niekorzystnie na barwę, zapach lub smak wody;
- nie sprzyjają rozwojowi drobnoustrojów;
- nie uwalniają do wody zanieczyszczeń w stopniu wyższym, niż jest to konieczne z uwagi na przewidziane zastosowanie materiału.

Jednakże, realizacja nawet najbardziej trafnych regulacji prawnych nie zabezpieczy w pełni konsumentów wody, jeżeli będzie brak obiektywnych narzędzi, umożliwiających ocenę właściwości higienicznych poszczególnych elementów sieci wodociągowej. Globalny rynek towarów wymaga, aby nie były to

dowolne metody badań, lecz ujęte w międzynarodowych normach. Tylko wówczas fundamentalna zasada „badamy raz, a wynik jest uznawany wszędzie” sformułowana w Międzynarodowej Umowie o Wzajemnej Uznawalności (ang. *Mutual Recognition Arrangement*, MRA) podpisanej w Paryżu w 1999 r. [22] będzie mogła być praktycznie zrealizowana w obrocie materiałami i wyrobami wykorzystywanymi w dystrybucji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Warto podkreślić, że tylko w samej UE około 2500 firm wytwarza materiały mające kontakt z wodą do spożycia, 5000 firm wytwarza produkty mające kontakt z wodą do spożycia, a sprzedaż tego sektora działalności gospodarczej jest oceniana na 40 miliardów euro rocznie [21].

Impuls do przeprowadzenia przeglądu znormalizowanych procedur badania migracji nadało zakończenie nowelizacji czteroletniej normy europejskiej „Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją” [9, 10, 11, 12]. Żeby uczynić opracowanie bardziej kompletnym, wzięto pod uwagę także znormalizowane procedury, umożliwiające ocenę migracji z wyrobów metalowych, zwłaszcza zawierających ołów, pokrytych powłoką niklową oraz z wyrobów cementowych.

2. Przegląd znormalizowanych metod badania migracji

Najszerzy zakres badań migracji z materiałów i wyrobów mających kontakt z wodą do spożycia obejmują procedury badawcze ujęte w czterech częściach normy PN-EN 12873:

- PN-EN 12873-1:2014 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 1: Metoda badania produktów wykonywanych przez producenta z materiałów organicznych lub szklanych (porcelana/emalia) lub zawierających te składniki [9];
- PN-EN 12873-2:2022 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 2: Metoda badania materiałów innych niż metalowe i cementowe stosowanych na budowie [10];
- PN-EN 12873-3:2019 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 3: Metoda badania żywic jonowymiennych i adsorpcyjnych [11];
- PN-EN 12873-4:2022 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 4: Metoda badania membran do uzdatniania wody [12].

Wymienione normy zastąpiły normy wcześniejsze z lat 2004-2008 i zostały wdrożone do krajowego dorobku normalizacyjnego tzw. „metodą okładkową”, co oznacza, że poza stroną tytułową całość tych opracowań jest w języku angielskim. Opisane procedury badawcze można wykorzystać w celu:

- oceny materiału jako materiału referencyjnego dla wybranej grupy materiałów (na podstawie wyników badań przeprowadzonych w różnych wodach, obejmujących szeroki zakres składu wody);
- oceny materiału za pomocą badania porównawczego w celu dopuszczenia go do stosowania;
- uzyskanie danych o oddziaływaniu między lokalną wodą i określonym materiałem.

Parametrem wyznaczanym w tych badaniach jest natężenie migracji (ang. migration rate) zdefiniowane jako masa określonej substancji (migracja specyficzna) lub wszystkich substancji (migracja całkowita), uwalnianych do wody z jednego decymetra kwadratowego zwilżonej powierzchni badanej próbki w ciągu jednej doby w określonej temperaturze. Warto podkreślić, że badanie migracji przeprowadza się w warunkach modelujących

stosowanie badanych wyrobów, co jednak nie oznacza, że w pełni odzwierciedlających rzeczywiste warunki ich stosowania.

2.1. PN-EN 12873-1:2014

Procedura ujęta w pierwszej części normy „Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi” umożliwia wyznaczenie wartości natężenia migracji substancji z gotowych produktów wykonanych z materiałów zawierających tworzywa sztuczne, gumę i materiały szkliste (porcelana, emalia) [9]. Norma ma zastosowanie do produktów wykorzystywanych w transporcie i magazynowaniu wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz wody surowej używanej do jej produkcji.

Próbki do badań należy pobierać zgodnie z odpowiednią normą wyrobu lub innymi regulacjami. Przygotowanie próbek powinno zapewnić kontakt z wodą do badań całej powierzchni próbki, stykającej się z wodą podczas eksploatacji produktu. W przypadku wyrobów wykonanych z materiałów jednorodnych, dopuszcza się kontakt z wodą do badań całej próbki, łącznie z powierzchnią do tego nie przeznaczoną, ale wtedy do obliczenia wartości natężenia migracji należy użyć powierzchnię całkowitą. W normie podane są również szczegółowe wskazówki, dotyczące przygotowania próbek wybranych wyrobów: rury i węże, złączki i osprzęt, powłoki nakładane fabrycznie (z wyłączeniem materiałów szklistych), geomembrany oraz materiały szkliste. W porównaniu z uchyloną wersją PN-EN 12873, dodatkowo sformułowano wytyczne dotyczące przygotowania próbek materiałów szklistych. Zgodnie z nimi, jeżeli nie jest możliwe przetestowanie oryginalnego produktu z powłoką szklistą, należy poddać badaniu powłoki naniesione przez producenta na specjalne płytki, najlepiej wg PN-EN ISO 28764:2016-02 „Emalie szkliste i porcelanowe. Przygotowanie próbek do badań emalii na blachach stalowych, aluminiowych oraz na żeliwie” [18].

Powierzchnię próbki przeznaczoną do kontaktu z wodą należy przygotować bezpośrednio przed realizacją badania. Na wstępie przez 60 minut próbki powinny być splukiwane pod bieżącą wodą, następnym krokiem jest 24-godzinne moczenie próbek w wodzie do badań o temperaturze 23 °C, 60 °C lub 85 °C, stosownie do planowanych badań (w wodzie zimnej, wodzie ciepłej lub wodzie gorącej), potem wymagane jest ponowne 60 minutowe splukanie pod bieżącą wodą oraz 2 minutowe płukanie w wodzie do badań.

Badanie migracji powinno być prowadzone dla dwóch okresów:

- 72 h ± 1 h w wodzie o temperaturze 23 °C ± 2 °C dla wyrobów przeznaczonych do użycia/stosowania w kontakcie z zimną wodą;
- 24 h ± 1 h w wodzie o temperaturze 60 °C ± 2 °C lub 85 °C ± 2 °C dla wyrobów przeznaczonych do stosowania w kontakcie odpowiednio z wodą ciepłą lub wodą gorącą.

Przy wyborze rodzaju wody do badań (chlorowana lub wolna od chloru) należy kierować się normą wyrobu lub regulacjami prawnymi. Woda wolna od chloru powinna mieć przewodność elektryczną mniejszą niż 2 mS/m oraz stężenie całkowitego węgla organicznego (OWO) poniżej 0,2 mg/dm³. Wodę o takich właściwościach otrzymuje się metodą odwróconej osmozy, dejonizacji lub destylacji, a następnie filtrację przez złożo węgla aktywnego. Woda chlorowana powinna dodatkowo odznaczać się obecnością chloru aktywnego o stężeniu 1 mg/dm³ ± 0,2 mg/dm³ w przeliczeniu na Cl₂.

Podstawowe badanie ma na celu wyznaczenie wartości natężenia migracji substancji w zimnej wodzie. Jeżeli jednak zamierzone użycie produktu wymaga kontaktu z wodą do spożycia o wyższej temperaturze, to badanie migracji należy przeprowadzić w wodzie zimnej oraz dodatkowo wodzie ciepłej lub gorącej, zależnie od potrzeb. Sam etap badania migracji jest stosunkowo prosty. Próbkę przeznaczoną i przygotowaną do badań należy całkowicie zanurzyć w wybranej wodzie do badań, lub wypełnić tą wodą i po-

zostawić na 24 h lub 72 h, zależnie od programu temperaturowego badania. Docelowa temperatura wody powinna być osiągnięta w ciągu 1 h od rozpoczęcia badania. Badanie migracji substancji ma charakter statyczny i przebiega w trzech etapach. Po zakończeniu pierwszego okresu migracji należy wymienić wodę na świeżą i powtórzyć badanie. Podobnie należy postąpić po zakończeniu drugiego okresu migracji. Jeżeli to konieczne, to liczbę kolejnych ługowań można zwiększyć. Badanie migracji substancji wymaga również przeprowadzenia ślepej próby, polegającej na dokładnym powtórzeniu nakreślonego postępowania, ale bez próbki. Analizie chemicznej poddaje się wodę po pierwszym, drugim i trzecim okresie zasadniczego badania migracji i ślepej próby. Oznaczana może być całkowita zawartość substancji organicznej, najczęściej jako OWO, lub poszczególne związki organiczne za pomocą technik chromatograficznych lub spektralnych. Wartość natężenia migracji substancji uwalnianej w określonych warunkach badania wyznacza się wg wzoru (1):

$$M_i = \frac{c_i}{S \cdot t} \quad (1)$$

gdzie:

M_i – natężenie migracji i -tej substancji w określonych warunkach badania, mg/dm²·d,

c_i – stężenie i -tej substancji w wodzie migracyjnej pomniejszone o wartość stężenia tej substancji wyznaczoną dla ślepej próby, mg/dm³,

S – pole powierzchni badanego wyrobu stykającej się z wodą do badania, dm²,

V – objętość wody do badania, dm³,

t – czas badania migracji, d.

Wartość M_i wyznacza się dla określonego rodzaju wody (woda niechlorowana lub chlorowana) oraz określonej temperatury (woda zimna, woda ciepła lub woda gorąca). Jeżeli badanie migracji przeprowadzono dla kilku próbek tego samego produktu, to obliczenia należy wykonać dla każdego badania, a wynikiem końcowym jest średnia arytmetyczna wartości uzyskanych w tych badaniach.

2.2. PN-EN 12873-2:2022

Procedura badawcza opisana w drugiej części normy pt. „Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi”, umożliwia wyznaczenie migracji substancji z materiałów innych niż metalowe i cementowe [10]. Badaniu podlegają materiały, których właściwości fizyczne lub chemiczne zmieniają się w czasie lub po wykorzystaniu ich na budowie, takich jak powłoki, farby i kleje oraz materiały, które nie zmieniają się w taki sposób, np. smary lub środki poślizgowe.

Przebieg badania migracji jest analogiczny jak to opisano w części pierwszej tej normy, z tym że z uwagi na specyfikę materiałów przeznaczonych do badania, odmienny jest sposób przygotowania próbek do badań. Przygotowanie próbek w laboratorium powinno przebiegać według pisemnych instrukcji producenta. Odstępstwo od instrukcji jest dopuszczalne, ale wymaga wcześniejszego porozumienia pomiędzy laboratorium badawczym i producentem lub wykonawcą. Jeżeli do przygotowania próbek niezbędne jest specjalistyczne wyposażenie, wtedy próbki mogą być przygotowane przez producenta/wykonawcę, ale pod nadzorem laboratorium badawczego. Podczas transportu próbek przygotowanych poza laboratorium powinny być zachowane warunki utwardzania przewidziane instrukcją (czas, temperatura). W normie określone zostały wymagania dotyczące przygotowania próbek do badań dla trzech rodzajów materiałów:

- wykładzin z materiałów organicznych nakładanych na rury na budowie,
- substancji spajających (płynne spoiwa, kleje),

- innych materiałów używanych na budowie (np. wykładziny zbiorników, smary i uszczelnienia).

W celu jak najlepszego spełnienia wymagań, dotyczących stosunku pola powierzchni próbki przeznaczonej do kontaktu z wodą do badań, do objętości użytej wody do badań (od 5 l/dm do 40 l/dm), zaleca się nakładanie wykładzin na przeznaczone to tego rury o najmniejszej średnicy.

Próbkę przeznaczoną do badania substancji spajających, wykonuje się przez połączenie jedenastu odcinków rur z użyciem dziesięciu złączek dwukielichowych, używając spoiwo zgodnie z instrukcją producenta rur/złączek oraz producenta spoiwa, tak aby otrzymać próbkę o długości 1 m. Norma dopuszcza użycie mniejszej liczby złączek w celu zachowania długości próbki = 1 m.

Próbki do badań migracji substancji z materiałów należących do trzeciej grupy (smary, uszczelnienia) otrzymuje się poprzez całkowite pokrycie nimi specjalnych płytek, wykonanych ze stali odpornej na korozję, stali niskostopowej, szkła piaszkowanego lub betonu pokrytego zaprawą cementową.

Podobnie jak to opisano w PN-EN 12873-1:2014 [9] wymagane jest, aby przygotowanie próbek zostało zrealizowane bezpośrednio przed zasadniczym badaniem. Postępowanie obejmuje spłukanie pod bieżącą wodą, stagnację w wodzie do badań, ponowne spłukanie pod bieżącą wodą i krótkie płukanie w wodzie do badań. Szczegółowe warunki tego przygotowania próbek są analogiczne do podanych wcześniej dla gotowych produktów. Zakres badania migracji (rodzaj wody), warunki badania (temperatura, czas), przeprowadzenie ślepej próby oraz sposób obliczania wartości migracji substancji również nie różnią się od opisanych w części pierwszej tej normy. Oczywiście, z uwagi na odmienny skład chemiczny badanych materiałów, do oznaczenia substancji uwalnianych podczas ługowania niezbędny jest inny zakres analiz chemicznych.

2.3. PN-EN 12873-3:2019

W trzeciej części tej normy określono procedurę wyznaczania natężenia migracji substancji z żywic jonowymiennych, adsorpcyjnych lub hybrydowych, używanych w kontakcie z wodą przeznaczoną do spożycia przez ludzi [11]. Żyvice jonowymiennie (kationity lub anionity) są stosowane do modyfikowania składu wody (np. zmiękczenia lub dekarbonizacji). Z kolei żyvice adsorpcyjne wykorzystuje się do obniżenia w wodzie stężenia niepożądanych substancji (zwykle zanieczyszczeń organicznych), a adsorbenty hybrydowe są używane do usuwania określonych zanieczyszczeń nieorganicznych lub organicznych. Badanie migracji przeprowadza się w wodzie wolnej od chloru o przewodności elektrycznej < 2 mS/m i zawartości OWO < 0,2 mg/dm³. Podczas badania należy utrzymywać temperaturę 23 °C ± 2 °C.

Reprezentatywną próbkę żywicy należy pobrać i przygotować zgodnie z instrukcją producenta, która może obejmować przemycie określoną objętością wody i/lub określoną liczbę cykli wyczerpania i regeneracji spęczniałego jonitu. Samo badanie migracji realizuje się w kolumnie wykonanej ze szkła, PTFE lub stali nierdzewnej. Schemat aparatury zamieszczony w normie przewiduje dwie wielkości kolumny: zdolnej pomieścić 100 cm³ żywicy (wariant A) oraz 500 cm³ żywicy (wariant B), z tym, że w każdym przypadku wysokość złoża powinna być pięciokrotnie większa niż jego średnica. Zawieszinę żywicy wprowadza się stopniowo do kolumny zawierającej 100 cm³ wody do badań, tak żeby poziom wody przewyższał poziom złoża żywicy. Ścisłe upakowanie złoża należy zapewnić poprzez lekkie stukanie w ścianki kolumny. Po podłączeniu kolumny do zbiornika z wodą do badań, przez złożo przepuszcza się wodę o objętości dwudziestokrotnie większej od objętości złoża żywicy, w czasie 2 godzin, a następnie pozostawia się na 24 h bez dostępu światła. Poziom wody powinien wówczas przewyższać o 3 cm poziom złoża.

Zbieranie próbek wody migracyjnej odbywa się po ponownym uruchomieniu przepływu wody, wymagane natężenie przepływu odpowiada pięciokrotnej objętości złoża na godzinę. W wariantcie A, zbiera się pięć kolejnych porcji wody wypływającej z kolumny (każda o V = 100 cm³), które indywidualnie poddaje się analizie chemicznej. W wariantcie B, procedura zbierania próbek jest bardziej złożona. Po zebraniu trzech pierwszych indywidualnych próbek wycieku (każda o V = 500 cm³), kolumnę ponownie pozostawia się na 24 h bez dostępu światła. Zebranie drugiej serii próbek przebiega analogicznie jak serii pierwszej. Trzecią serię próbek zbiera się po kolejnym 24-godzinnym kondycjonowaniu złoża żywicy. Próbki indywidualne, należące do każdej z trzech serii, łączy się w trzy próbki ogólne, które następnie są poddawane analizie chemicznej. Wyniki oznaczania określonego analitu w próbkach wody migracyjnej powinny zostać skorygowane o jego stężenia wyznaczone w próbce ślepej.

Dla wariantu A wynikiem końcowym oznaczania substancji migrującej jest średnia arytmetyczna wyznaczonych stężeń po skorygowaniu ich wartości o wynik próby ślepej. W wariantcie B nie uśrednia się wyników oznaczeń migrującej substancji w wodzie, lecz jedynie koryguje o wartość ślepej próby. Wynik końcowy badania migracji oblicza się według wzoru (2):

$$r_i = \frac{V \cdot c_i^*}{v_z} \quad (2)$$

gdzie:

r_i – zawartość substancji migrującej w żywicy (w przeliczeniu na 1 dm³ spęczniałej żywicy), mg/dm³,

V – objętość wody migracyjnej, dm³,

v_z – objętość próbki żywicy, dm³,

c_i^* – skorygowane stężenie substancji migrującej w wodzie migracyjnej, mg/dm³.

Norma preferuje wariant B badania migracji.

2.4. PN-EN 12873-4:2022

W czwartej części normy jest opisana metoda badawcza przeznaczona do laboratoryjnej oceny wpływu elementów membran i modułów używanych w procesie uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia na jej jakość. Metoda dotyczy modułów mikrofiltracji, ultrafiltracji, nanofiltracji, odwróconej osmozy oraz elektrodializy [12].

Do badania należy używać wody oczyszczonej do 3 stopnia wg PN-EN ISO 3696:1999 „Woda stosowana w laboratoriach analitycznych. Wymagania i metody badań” [17], z tym, że przewodność elektryczna nie powinna przekraczać 1,0 mS/m. W przypadku, gdy wymagane jest badanie z wodą chlorowaną, to należy używać wody oczyszczonej, zawierającej dodatkowo aktywny chlor: 1,0 mg/dm³ ± 0,2 mg/dm³ w przeliczeniu na Cl₂. Do badania modułów przeznaczonych do elektrodializy należy używać wody oczyszczonej, zawierającej 1,0 g/dm³ ± 0,1 g/dm³ NaCl. Kryteria dla wody używanej do płukania modułów membranowych mogą być niższe: OWO < 1,0 mg/dm³ węgla i przewodność elektryczna < 50 mS/m, ale do płukania końcowego niezbędne jest użycie wody do badań. Rodzaj i sposób użycia środków czyszczących i dezynfekujących powinien być zgodny z zaleceniami producenta modułu membranowego. Próbki do badań powinny być pobrane ze zwykłych partii produkcyjnych modułów membranowych.

Typowy układ badawczy składa się z pompy, zbiornika wody do badań, manometrów, przepływomierzy, rur, łączników oraz kranów do pobierania próbek wody. Wszystkie te elementy powinny być obojętne wobec do wody do badań. Konstrukcja układu powinna umożliwiać kontrolę temperatury wody, pobieranie próbek wody przefiltrowanej oraz recyrkulację wody przefiltrowanej/filtratu przez 24 h. Zaleca się, żeby pojemność zbiornika na wodę

zasilającą umożliwiła działanie układu badawczego przez 30 min przy minimalnym zalecanym przepływie.

Badanie migracji modułu membranowego należy poprzedzić proceduralną próbą zerową. W tym celu w układzie pomiarowym należy wykorzystać obejście modułu, lub zastąpić moduł odcinkiem rury, najlepiej ze stali nierdzewnej. Po napełnieniu układu wodą do badań, uruchamia się 24-godzinną cyrkulację wody w obiegu. Skład chemiczny próbek tej wody (proceduralnych próbek ślepych) odzwierciedla wpływ materiałów użytych do budowy układu badawczego. Po opróżnieniu układu, należy go dwukrotnie przepłukać poprzez 20-minutową cyrkulację świeżych porcji wody do badań i wykonać ponownie proceduralną próbę zerową, ale ograniczoną do pojedynczego przepływu wody do badań z minimalną zalecaną prędkością. Jeżeli jednak badanie jest realizowane w urządzeniu do uzdatniania wody w którym nie dokonano żadnych modyfikacji, to próbę zerową można pominąć, a za proceduralne próbki zerowe należy uznać próbki wody do badań.

Pełny rozruch układu badawczego następuje po zamontowaniu w układzie badawczym modułu przeznaczonego do badania migracji i przeprowadzeniu procedury czyszczenia, która może obejmować: czyszczenie z użyciem powietrza, permeację/filtrację, płukanie wsteczne lub płukanie poprzeczne. Jeżeli to jest wymagane, to należy przeprowadzić również dezynfekcję. Właściwe badanie migracji można rozpocząć, jeżeli pomiary wykażą, że stężenie pozostałego środka konserwującego w wodzie produktowej spadło poniżej wartości dopuszczalnej. Do badania należy użyć objętość wody [m³] równą liczbowo połowie wartości natężenia przepływu wody przez moduł membranowy co powinno zapewnić 48-krotny przepływ wody przez urządzenie w ciągu 24 godzin. W przypadku modułów działających w przepływie stycznym (odwrócona osmoza lub elektrodializa) cyркуluje zarówno woda produktowa jak i woda odpadowa. Recyrkulacja wody produktowej przez zbiornik wody zasilającej powinna być realizowana przy przepływie zalecanym jako minimalny w trybie eksploatacyjnym. Podczas badania należy utrzymywać temperaturę układu na poziomie najwyższej wartości zalecanej przez producenta modułu membranowego, a jeżeli taka wartość nie jest podana to badanie należy przeprowadzić w temperaturze 25 °C ± 5 °C. Analizie chemicznej podlegają próbki wody produktowej po pierwszych 30 min cyrkulacji (woda odzwierciedlająca jakość wody wprowadzanej do systemu zaopatrzenia w wodę do spożycia) oraz próbki stężonego ekstraktu po 24-godzinnej recyrkulacji (możliwość oznaczenia substancji, które uwalniają się z modułu membranowego jedynie w śladowych ilościach). Ten pierwszy cykl badania migracji należy jeszcze dwukrotnie powtórzyć, za każdym razem po dwukrotnym płukaniu przeprowadzonym analogicznie jak dla próby ślepej, z tym że trzeci cykl badania migracji można zakończyć po pierwszych 30 min cyrkulacji.

Norma zaleca jednokrotne badanie modułu membranowego. Jeżeli jednak wymagane jest przeprowadzenie podwójnego badania, to należy go zrealizować równolegle na dwóch urządzeniach badawczych, lub kolejno na jednym urządzeniu, z tym że drugie badanie, podobnie jak pierwsze, powinno być poprzedzone przeprowadzeniem próby ślepej.

Natężenie migracji może być obliczone na podstawie stężenia substancji migrującej oznaczonego w wodzie produktowej z pojedynczego przepływu wg wzoru (3):

$$M_i = 0,24 \cdot c_i \cdot F_n \quad (3)$$

gdzie:

M_i – natężenie migracji i-tej substancji, µg/dm²·d,

c_i – stężenie i-tej substancji w wyciągu z pojedynczego przepływu, µg/dm³,

F_n – strumień wody produktowej przechodzącej przez membranę podczas n-tego cyklu badania, dm³/m²·h.

lub na podstawie stężenia substancji migrującej w próbkach wyciągu pobieranych po każdym cyklu 24-godzinnej recyrkulacji wg wzoru (4):

$$M_i = \frac{24 \cdot c_i \cdot V_R}{S \cdot t_R} \quad (4)$$

M_i – natężenie migracji i-tej substancji, µg/dm²·d,

c_i – stężenie i-tej substancji w zateżonym wyciągu, µg/dm³,

V_R – objętość cyrkulowanej wody do badań, dm³,

S – pole powierzchni membrany w badanym module, dm²,

t_R – czas etapu recyrkulacji (24 h).

Procedury badania migracji substancji z materiałów metalowych oraz cementowych zostały opisane w normach wprowadzonych wcześniej:

2.5. PN-EN 14944-3:2008

Norma „Wpływ wyrobów cementowych na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Metody badań. Część 3: Migracja substancji z produkowanych fabrycznie wyrobów cementowych” dotyczy takich wyrobów jak powłoki cementowe na rurach metalowych, zbiorniki, rury betonowe itp., przeznaczone do przesyłania i magazynowania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, łącznie z wodą surową ujmowaną do produkcji wody do picia [13]. W celu zapewnienia próbek reprezentatywnych dla gotowego produktu, podczas ich przygotowania należy wziąć pod uwagę procedury wykonywane w praktyce w celu utwardzania i czyszczenia powierzchni stykających się z wodą do spożycia. Wiek przygotowanej próbki powinien być zgodny z rekomendowanym przez producenta dla wyrobów gotowych do użycia. Powierzchnia aktywna w próbkach powinna spełniać wymagania dotyczące proporcji S/V, która w warunkach badania migracji nie powinna być mniejsza niż podczas eksploatacji produktu. Oczywiście tylko powierzchnia przeznaczona do kontaktowania się z wodą do spożycia powinna być ekspozowana na wodę do badań. Tam gdzie to możliwe należy użyć próbki jako naczynia badawczego, z tym że należy zapewnić objętość wody migracyjnej wystarczającą do przeprowadzenia niezbędnych analiz chemicznych.

Badanie migracji poprzedza etap kondycjonowania wstępnego w wodzie otrzymanej przez rozpuszczenie 222 mg bezwodnego CaCl₂ oraz 336 mg NaHCO₃ w 1 dm³ demineralizowanej wody. Odczyn wody pH 7,4 ± 0,1 jest ustalany poprzez nasycanie wody powietrzem lub gazowym CO₂. Wielostopniowe kondycjonowanie obejmuje kolejno: trzy 24-godzinne moczenia próbki, 72-godzinne moczenie oraz ponownie moczenie 24-godzinne. Jeżeli wymagana jest dezynfekcja próbek, wówczas końcowe 24-godzinne moczenie jest realizowane w wodzie zawierającej dodatkowo 50 mg·dm⁻³ ± 5 mg·dm⁻³ chloru aktywnego w przeliczeniu na Cl₂. Przed badaniem migracji, próbkę po dezynfekcji należy dokładnie spłukać wodą w celu usunięcia pozostałego chloru. Krytycznym parametrem etapu kondycjonowania jest pH, jeżeli woda po końcowym moczeniu (niezależnie od tego czy z chlorem czy bez chloru) charakteryzuje się pH > 9,5 badanie migracji należy przerwać.

Zasadnicze badanie migracji przeprowadza się w wodzie do badań otrzymanej przez rozpuszczenie 110 mg bezwodnego CaCl₂, 140 mg NaHCO₃ oraz 48 mg Na₂SiO₃·9H₂O w 1 dm³ demineralizowanej wody. Woda chlorowana zawiera dodatkowo 1,0 mg/dm³ aktywnego chloru w przeliczeniu na Cl₂. Norma przewiduje trzyetapowe badanie (każdy etap po 72 h) w zimnej wodzie (23 °C ± 2 °C) chlorowanej lub niechlorowanej oraz badanie trzyetapowe (każdy etap po 24 h) w podwyższonej temperaturze adresowane dla produktów przeznaczonych do kontaktu z ciepłą lub gorącą wodą niechlorowaną.

2.6. PN-EN 16058:2012

Procedura ujęta w normie „Wpływ materiałów metalowych na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Badanie dynamiczne do oceny powierzchni powłok zawierających warstwę niklu. Badanie metodą długoterminową” umożliwi ilościową ocenę wymywania niklu z powłok wewnętrznych wyrobów budowlanych przeznaczonych do kontaktu z wodą do spożycia [16]. Produkty przeznaczone do badań powinny być reprezentatywne dla produktów dostępnych na rynku, zatem jeżeli ten sam produkt pochodzi z kilku zakładów produkcyjnych (galwanicznych), należy poddać badaniu próbki z każdego zakładu.

W przypadku urządzeń końcowych na stanowisku badawczym instaluje się pięć linii testowych (każda ma zamontowaną jedną próbkę produktu) oraz jedną linię kontrolną. Zgodnie z zaleceniem poza produktami poddawany badaniom wszystkie inne elementy stanowiska badawczego mające kontakt z wodą do badań nie powinny być źródłem niklu. Nowo wybudowane stanowisko badawcze powinno być eksploatowane przez co najmniej tydzień w celu przetestowania prawidłowego działania oraz przepłukania systemu. Przed rozpoczęciem znormalizowanych badań stanowisko powinno jeszcze działać przez 26 tygodni w warunkach kontrolowanej jakości wody oraz jej temperatury i natężenia przepływu. Do badań należy używać lokalnej wody do spożycia. System zasilania powinien zapewniać przez cały okres badania ciśnienie wody co najmniej 1,5 bar i natężenie przepływu $5 \text{ dm}^3/\text{min} \pm 0,5 \text{ dm}^3/\text{min}$. Woda do badań powinna odznaczać się stężeniem niklu poniżej $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i mieć temperaturę w zakresie od $10 \text{ }^\circ\text{C}$ do $25 \text{ }^\circ\text{C}$. W trakcie badania parametry wody określone w normie PN-EN 15664-2:2010 [14] powinny być systematycznie mierzone i rejestrowane. Próbki wody przeznaczone do oznaczania niklu należy pobierać w odstępach tygodniowych, począwszy od trzeciego dnia cyklu badawczego, zawsze po 4-godzinny okres stagnacji wody w instalacji i tak aby próbkę stanowiło pierwsze $500 \text{ cm}^3 \pm 50 \text{ cm}^3$ wody. Pobrane próbki wody należy utwalić poprzez zakwaszenie do pH 2. Do oznaczenia niklu w pobranych próbkach wody należy wykorzystać metodę opisaną w PN-ISO 8288:2002 [19]. Parametrem charakteryzującym ocenę wymywania niklu z powłok wewnętrznych wyrobów przeznaczonych do kontaktu z wodą do spożycia jest stężenie niklu w wodzie po przeprowadzonym badaniu [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]. Wynik końcowy dla określonego czasu kontaktu badanego wyrobu z wodą jest podawany jako średnia arytmetyczna oraz odchylenie standardowe stężeń niklu uzyskanych dla równolegle badanych próbek po ich skorygowaniu o wynik próby ślepej.

2.7. PN-EN 16057:2012

Norma „Wpływ materiałów metalowych na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Oznaczanie resztkowego ołowiu (Pb) na powierzchni. Metoda ekstrakcyjna” opisuje metodę oznaczania ołowiu resztkowego wymywanego z wewnętrznych powierzchni produktów wykonanych ze stopów miedzi zawierających ołów i przeznaczonych do kontaktu z wodą do spożycia [15]. Powierzchniowy film ołowiany jest więc potencjalnym źródłem ołowiu w wodzie do spożycia zwłaszcza w pierwszych tygodniach kontaktu nowego produktu z wodą. Uwalnianie tej formy ołowiu ma charakter krótkoterminowy w odróżnieniu od długoterminowego uwalniania ołowiu z wnętrza stopu (najczęściej mosiądze ołowiane). Analityczna kontrola wymywanego ołowiu powinna być zatem skutecznym sposobem zapewnienia jakości wody do spożycia, szczególnie w pierwszym okresie użycia takich produktów. Metoda jest również przeznaczona do oceny efektywności usuwania powierzchniowego ołowiu w warunkach przemysłowego wytwarzania takich produktów.

Badanie prowadzi się w obustronnie zamykanych tulejkach (dł. 100 mm, $\phi_{\text{wew.}}$ 18 mm) wykonanych z badanego materiału poprzez obróbkę skrawaniem na sucho. Zgodnie z wymaganiami normy, metalowa powierzchnia wewnętrzna powinna odznaczać się średnią chropowatością $Ra = 0,8 \mu\text{m}$. Badanie rozpoczyna się od napełnienia tulejki jednostronnie zamkniętej kapslem polietylenowym 15 cm^3 roztworu ekstrakcyjnego – wodny roztwór kwasów: sulfaminowego ($10 \text{ g}/\text{dm}^3$) i tetrafluoroborowego ($10 \text{ g}/\text{dm}^3$), zamknięcia górnego otworu, i po czasie nie dłuższym niż 30 s od wprowadzenia ekstrahenta, zapoczątkowania 120-sekundowego wytrząsania. Po zakończeniu pierwszego etapu ekstrakcji, ekstrakt przenosi się do butelki polietylenowej, i realizuje kolejno pozostałe 9 etapów ekstrakcji, każdy z porcją świeżego ekstrahenta.

Stężenia ołowiu oznaczone we wszystkich roztworach po ekstrakcyjnych należy skorygować o wynik próby ślepej. Wynik końcowy oznaczania resztkowego ołowiu na powierzchni próbek wykonanych z ołowiowych stopów miedzi przedstawia się w formie wykresu zależności stężenia wyekstrahowanego ołowiu od skumulowanego czasu ekstrakcji oraz jako masę ołowiu wyekstrahowanego w pierwszych pięciu ekstrakcjach.

Niezbędną weryfikację efektywności realizowanej ekstrakcji osiąga się poprzez ekstrakcję ołowiu z powierzchni wewnętrznej tulejki wykonanej z mosiądzu ołowiowego CW614N – CuZn39Pb3. Stężenie ołowiu w pierwszym ekstrakcie powinno być $\geq 200 \text{ mg}/\text{dm}^3$, podczas, gdy w ekstraktach od 5-tego do 10-tego, stężenie ołowiu nie powinno przekraczać $10 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Inne podejście do oceny spełniania wymagań higienicznych jest preferowane dla wyrobów i materiałów, których badanie prowadzi do wyznaczenia natężenia migracji. W tych przypadkach wyznaczoną eksperymentalnie wartość natężenia migracji określonej substancji można użyć do oszacowania stężenia tej substancji w wodzie wodociągowej wg wzoru (5):

$$c_i^{\text{wod.}} = F \cdot M_i \quad (5)$$

gdzie:

$c_i^{\text{wod.}}$ – stężenie substancji w wodzie w punkcie czerpalnym u konsumenta, mg/dm^3 ,

F – współczynnik konwersji, d/dm ,

M_i – natężenie migracji wyznaczone eksperymentalnie, $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{d}$.

Współczynniki konwersji dla podstawowych produktów hydraulicznych wykonanych z materiałów polimerowych przyjmują wartości w zakresie od bliskich zeru do kilkudziesięciu d/dm : rury: 20 d/dm (ID < 80 mm), 5 d/dm (ID \geq 300 mm), akcesoria hydrauliczne (zawory, krany, wodomierze, kształtki itp.): 2 d/dm (ID < 80 mm), 0,5 d/dm (ID \geq 300 mm), pojemniki: 4 d/dm (< 10 dm^3) oraz 2 d/dm (\geq 10 dm^3), pomocnicze środki montażowe: 0,005 d/dm .

W przypadku większości substancji, dla których minimalne wartości parametryczne są podane w DWD [2] wyrób spełnia wymagania higieniczne jeżeli wyznaczone $c_i^{\text{wod.}}$ w badaniu migracji specyficznej jest mniejsze lub równe od 1/10 wartości tego parametru chemicznego.

5. Podsumowanie

Metody ekstrakcyjne wykorzystywane do badania migracji z materiałów i wyrobów mających kontakt z wodą do spożycia są typowymi metodami operacyjnymi, których wynik jest zależny od warunków prowadzenia badania. Kluczowe znaczenie ma sposób przygotowania próbki do badań, parametry wody do badań oraz temperatura, czas i warunki ekstrakcji. Dla zapewnienia porównywalności wyników uzyskiwanych w różnych laboratoriach niezbędne jest wdrożenie jednakowych i zwalidowanych metod badawczych, najlepiej metod znormalizowanych na poziomie

międzynarodowym (ISO) lub regionalnym (EN). W większości dotychczas znormalizowanych procedur badanie migracji przeprowadza się w warunkach modelujących stosowanie badanych wyrobów, co jednak nie oznacza, że w pełni odzwierciedlających rzeczywiste warunki ich stosowania. Jedynie metoda oznaczania ołowiu resztkowego wykorzystuje agresywny ekstrahent umożliwiający w krótkim czasie przeprowadzenie do roztworu „całości” ołowiu dostępnego na powierzchni materiału. Warto podkreślić, że tylko w tej normie proponowany jest sposób weryfikacji uzyskiwanych wyników poprzez niezależne oznaczanie ołowiu resztkowego w „materiale referencyjnym” – mosiądzu ołowiom CW614N-CuZn39Pb3. Brak materiałów referencyjnych odpowiednich dla pozostałych znormalizowanych metod badania natężenia migracji należy zaliczyć do istotnych mankamentów natury metrologicznej tych metod. ■

LITERATURA

- [1] Berend K, Trouwborst T. 1999. „Cement-mortar pipes as a source of aluminium”. *Journal of American Water Works Association*, 91(7): 93-100.
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U.U.E.L.2020.435.1.
- [3] Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. L 330 z 5.12.1998, s. 32.
- [4] Kowalska B., Guz L., Musz-Pomorska A., Widomski M.K. 2016. „Próba oceny wpływu rur wodociągowych z tworzyw sztucznych na wybrane właściwości organoleptyczne wody”. *Ochrona Środowiska*, 38(1): 53-56.
- [5] Lei I-L., Ng D-Q., Sable S. S., Lin Y-P. 2018. „Evaluation of lead release potential of new premise plumbing materials”. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 27971-27981.
- [6] Miyoshi T., Simazaki D., Tokuyasu M., Masuda T., Akiba M. 2022. „Metal leaching test of commercially available faucets in the Japanese market in 2016-2020”. *Journal of Water and Health*, 20(7): 1112-1125.
- [7] Mohammadi A., Dobaradaran S., Schmidt T.C., Malakootian M., Spitz J. 2022. „Emerging contaminants migration from pipes used in drinking water distribution systems: a review of the scientific literature”. *Environmental Science and Pollution Research*, 29: 75134-75160.
- [8] Musz A., Kowalska B., Widomski M. K. 2015. „Wpływ materiału rur polietylenowych na jakość wody”. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 1: 2-6
- [9] PN-EN 12873-1:2014 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 1: Metoda badania produktów wykonywanych przez producenta z materiałów organicznych lub szklanych (porcelana/emalia) lub zawierających te składniki.
- [10] PN-EN 12873-2:2022 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 2: Metoda badania materiałów innych niż metalowe i cementowe stosowanych na budowie.
- [11] PN-EN 12873-3:2019 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 3: Metoda badania żywic jonowymiennych i adsorpcyjnych.
- [12] PN-EN 12873-4:2022 Wpływ materiałów na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Wpływ spowodowany migracją. Część 4: Metoda badania membran do uzdatniania wody.
- [13] PN-EN 14944-3:2008 Wpływ wyrobów cementowych na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Metody badań. Część 3: Migracja substancji z produkowanych fabrycznie wyrobów cementowych.
- [14] PN-EN 15664-2:2010 Wpływ materiałów metalowych na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Ocena wymywania metalu na stanowisku badawczym w warunkach dynamicznych. Cz. 2: Wody do badań.
- [15] PN-EN 16057:2012 Wpływ materiałów metalowych na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Oznaczanie resztkowego ołowiu (Pb) na powierzchni. Metoda ekstrakcyjna.
- [16] PN-EN 16058:2012 Wpływ materiałów metalowych na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. Badanie dynamiczne do oceny powierzchni powłok zawierających warstwę niklu. Badanie metodą długoterminową.
- [17] PN-EN ISO 3696:1999 Woda stosowana w laboratoriach analitycznych. Wymagania i metody badań.
- [18] PN-EN ISO 28764:2016 Emalie szklane i porcelanowe. Przygotowanie próbek do badań emalii na blachach stalowych, aluminiowych oraz na żeliwie.
- [19] PN-ISO 8288:2002 Jakość wody. Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu. Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.
- [20] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. 2017 poz. 2294.
- [21] Umweltbundesamt GmbH. 2017. „Study on materials in contact with drinking water”. Final Report, dostęp: 17.11.2022. <https://www.ecocae.it/wp-content/uploads/2020/06/Study-on-materials-in-contact-with-drinking-water.pdf>
- [22] Wallard A. J. 2002. „The CIPM's Mutual Recognition Arrangement and how BIPM Assesses The Future Challenges for World Metrology”, dostęp 02.12.2022. <https://www.cenam.mx/memorias/descarga/simposio%202002/doctos/pl001.pdf>
- [23] Wąsowski J., Kowalski D., Kowalska B., Kwietniewski M., Zawilska M. 2012. „Badania zmian jakości wody w przewodach wodociągowych z wykładziną cementową”. *Ochrona Środowiska*, 34(1): 5353-58.
- [24] Whelton A. J., Nguyen T. 2013. „Contaminant Migration From Polymeric Pipes Used in Buried Potable Water Distribution Systems: A Review”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(7): 679-751.
- [25] Zhang L., Liu S., Liu W. 2014. „Investigation of organic matter migrating from polymeric pipes into drinking water under different flow manners”. *Processes Impacts, Environmental Science Processes & Impacts*, 16: 280-290.
- [26] Zietz B.P., Richter K., Laß J., Suchenwirth r., Huppmann r. 2015. „Release of metals from different sections of domestic drinking water installations”. *Water Quality Exposure and Health*, 7: 193-204.

www.sigma-not.pl

Największa baza artykułów technicznych online!