

Experimentální studie uvolňování iontů z kovových zálišků používaných v plastových rozvodech vody

Mgr. Ing. Lubomír Prokeš, Ph.D., doc. Mgr. Pavel Šťáhel, Ph.D., Mgr. Lucie Šimoníková,
Masarykova Univerzita

Ing. Zuzana Kolářová Rašková, Ph.D., Mgr. Milena Foltynová, FV-Plast s.r.o.

Kontakt: prokes@chemi.muni.cz

V příspěvku je sledováno vymývání vybraných prvků (Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Al, Fe a Mn) z kovových zálišků implementovaných v plastových rozvodech vody do destilované vody i do modelových roztoků. Jako problematická se jeví povrchová úprava obsahující nikl, který se poměrně snadno uvolňoval do testovacích roztoků.

Kvalita vody bývá často ovlivněna uvolňováním iontů kovů z kovových komponent v rozvodu vody. Klíčovou roli v tomto procesu hrají především její vlastnosti, zejména hodnota pH a také obsah některých anorganických složek [1].

V současné době jsou v ČR pro systémy rozvodů pitné a užitkové vody používány především mosazné komponenty a to v kombinaci s plastovými výrobky nebo jako jejich součást. Používání bronzí namísto mosazi (bezolvnaté či niklované) je rozšířené zejména v Německu, USA a některých přímořských zemích, kde je žádoucí vyšší odolnost rozvodů proti korozi v důsledku kontaktu se slanou vodou.

Vyhláška MZ č. 37/2001 Sb. [2] a pozdější vyhláška MZ č. 409/2005 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou [3] uvádí požadavky pro výrobu výrobků z kovových materiálů přicházejících do přímého styku s vodou: "slitiny mědi, a to mosaz a mosaz odolná vůči odzinkování jako například $\text{CuZn}_{39}\text{Pb}_3$ (CW614N), $\text{CuZn}_{40}\text{Pb}_2$ (CW617N), $\text{CuZn}_{36}\text{Pb}_2\text{As}$ (CW602N) neobsahující více než 2,2 % olova a 0,1 % arsenu". Tyto výrobky lze navíc použít jen tehdy, když rozváděná pitná voda a) má stabilní pH v rozmezí 7,0 až 9,5 (dokladem je protokol o jakosti vody z dané zásobované oblasti nebo individuálního zdroje) a b) není vůči výrobku jinak agresivní podle specifikace výrobce." [3] Aby se předešlo k migraci těžkých kovů (zejm. Pb) z mosazi do pitné vody, jako alternativní možnost se nabízí použití vhodných povrchových úprav.

Metoda

Pro kombinované tvarovky Vyhláška MZ č. 409/2005 Sb. [3] nedefinuje požadavky na výluhový test a způsob jeho hodnocení, proto byla zvolena jedna z možných metod testování migrace kovů do vodných roztoků. U vzorků poniklovaných mosazných komponent byla tloušťka pokovení 1-5 μm . Tyto vzorky (Obr. 1) byly louhovány v destilované vodě, v roztoku kyseliny dusičné o pH 5 a v 0,1 M roztoku NaCl (1 kus vzorku v 200 ml roztoku). Teplota při zkoušce byla 25 ± 2 °C, doba trvání zkoušky byla 2 týdny. Test byl záměrně zvolen při takto extrémních podmínkách, aby se lépe projevila případná rizika možného vyluhování kovů do vody a zhoršení stability vrstev.



Obr. 1. Poniklovaný mosazný záliesek.

Ve vzorcích byly stanovovány prvky nikl, měď, zinek, mangan, olovo, železo a hliník.

Podle aktuální *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* je limitní koncentrace **niklu** v pitné vodě 20 µg/l [4]. Zvýšený obsah niklu v pitné vodě může způsobit zdravotní problémy [5, 6].

Podle aktuální *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* je limitní koncentrace **mědi** v pitné vodě 2 mg/l [4]. Měděné trubky se běžně používají k rozvodu vody, koncentrace mědi ve vodě zpravidla bývá pod limitní hodnotou. V případě kyselých a agresivních vod mohou být koncentrace mědi výrazně vyšší, v těchto případech nebývají měděné trubky vhodné. Zbarvení sanitární keramiky a prádla se objevuje při koncentracích mědi nad 1 mg/l. Koncentrace mědi nad 2.5 mg/l vedou ke vzniku hořké chuti a při vyšších koncentracích se mění i barva vody [7].

Podle aktuální *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* limitní koncentrace **zinku** v pitné vodě není stanovena [4]. Vysoké koncentrace zinku, nicméně, mohou negativně působit na lidské zdraví [8, 9]. Pitná voda obsahující více zinku než 3 mg/l mívá voda opaleskující zbarvení a nabývá hořké svíravé chuti [8].

Podle aktuální *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* je limitní koncentrace **manganu** v pitné vodě 0,05 mg/l [4]. Koncentrace manganu nad 0,1 mg/l vedou ke změnám chuti vody a mangan také tmavě zbarvuje součásti potrubí, případně prádlo. Pokud dochází k oxidaci dvojmocného manganu, dochází k jeho srážení a vzniku inkrustací. Při koncentracích manganu nad cca 0,02 mg/l již může vnitřek potrubí pokrývat tmavým manganovým povlakem [10].

Podle aktuální *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* je limitní koncentrace **olova** v pitné vodě 5 µg/l (resp. 10 µg/l) [4]. Přítomnost olova v pitné vodě může negativně ovlivnit lidské zdraví [11].

Podle aktuální *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* je limitní koncentrace **hliníku** v pitné vodě 200 µg/l [4]. Soli hliníku se používají jako koagulanty při čištění vody, obsah hliníku ve vodě závisí na pH. Vysoké koncentrace hliníku mají neurotoxické účinky [12].

Podle aktuální *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* je limitní koncentrace **železa** v pitné vodě 200 µg/l [4]. Soli železa se používají jako koagulanty při čištění vody. Koncentrace železa (II) ve vodě nad 0.3 mg/l vede ke změnám turbidity a barvy, vznikají též skvrny na prádle a sanitární keramice [13].

Cín nebyl z technických důvodů stanovován. Podle aktuální *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* limitní koncentrace cínu v pitné vodě není stanovena [4]. Vzhledem k nízké toxicitě a špatné absorpci nepředstavuje cín zdravotní riziko [14].

Měření bylo provedeno optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji Thermo iCAP 6500 Duo. Roztoky byly změřeny jednak bez úpravy, jednak po okyselení (HNO_3) aby se rozpustil i zhydrolyzovaný podíl kovu.

Výsledky

V žádném z analyzovaných vzorků nebyly zjištěny koncentrace hliníku a železa nad hodnotou limitu detekce ($< \text{LOD}$). Z tohoto důvodu nejsou tyto prvky zahrnuty do tabulek.

Nikl

Na vzorcích niklových zálisků nebyly po testování velmi patrné známky koroze a poškození galvanického pokovení.

Rozdíly v koncentracích jsou patrné zejména mezi různými prostředími (destilovaná voda, kyselina dusičná o $\text{pH} = 5$, 0,1 M roztok NaCl), vliv úpravy vzorku hraje zjevně menší roli (Tab. I).

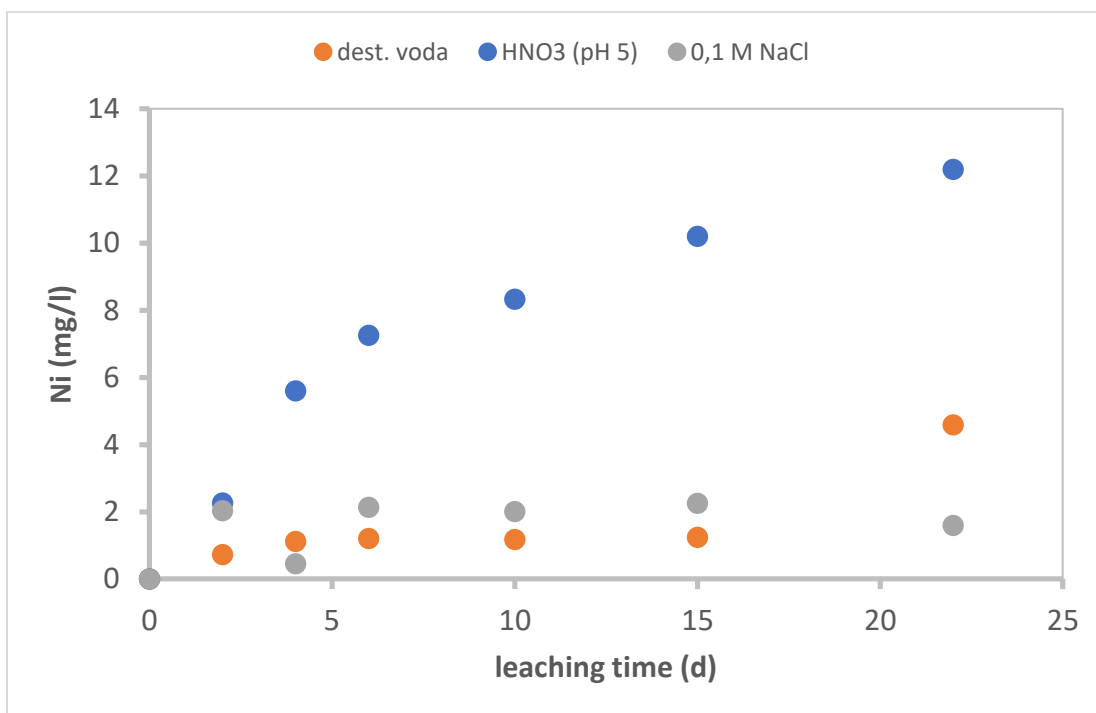
Maximální hodnoty koncentrace niklu byly zjištěny ve výluzech do roztoku HNO_3 (Tab. I). Na zjištěných výsledcích jsou závažnější poměrně vysoké koncentrace niklu, a to ve všech vzorcích, včetně výluhu do destilované vody.

Tab. I Obsahy vybraných prvků ve zkoumaných roztocích po ukončení experimentu ($x \pm s. d.$)

prostředí	úprava vzorku	Cu (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
dest, voda	okyselení	0,018 $\pm 0,002$	6,66 $\pm 0,73$	$< \text{LOD}$	0,096 $\pm 0,006$
	odstředění	0,039 $\pm 0,001$	7,58 $\pm 0,03$	0,006 $\pm 0,001$	0,137 $\pm 0,007$
HNO_3 $\text{pH} = 5$	okyselení	$< \text{LOD}$	11,66 $\pm 0,57$	$< \text{LOD}$	0,065 $\pm 0,003$
	odstředění	$< \text{LOD}$	11,67 $\pm 0,02$	0,014 $\pm 0,002$	0,068 $\pm 0,001$
0,1 M NaCl	okyselení	$< \text{LOD}$	1,993 $\pm 0,002$	$< \text{LOD}$	0,012 $\pm 0,003$
	odstředění	$< \text{LOD}$	6,54 $\pm 0,01$	$< \text{LOD}$	0,024 $\pm 0,001$

Koncentrace mědi, olova a zinku jsou naopak poměrně nízké (Tab. I.) a patrně by nemusely představovat zdravotní riziko, zejména v případě tvrdé vody, viz. [2, 3]. Koncentrace manganu byly ve všech případech pod hodnotou detekčního limitu (LOD) a v tabulce nejsou uvedeny.

Závislost množství vyluhovaného Ni na době uložení zálisku v daném médiu je zřejmá z Obr. 2 a Tab. II.



Obr. 2. Závislost množství vyluhovaného Ni na době loužení poniklovaného zálisku v daném médiu.

Tab. II. Závislost množství vyluhovaného Ni, Cu a Zn na době uložení zálisku ($x \pm s. d.$)

čas (d)	prostředí	Ni (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)
2	dest. voda	0.729 ± 0.001	0.0451 ± 0.0003	0.247 ± 0.001
4		1.121 ± 0.005	0.0275 ± 0.0002	0.076 ± 0.000
6		1.21 ± 0.01	0.0638 ± 0.0006	0.126 ± 0.000
10		1.18 ± 0.01	0.0775 ± 0.0003	0.177 ± 0.001
15		1.24 ± 0.01	0.1271 ± 0.0007	0.224 ± 0.001
22		4.593 ± 0.003	0.0552 ± 0.0003	0.068 ± 0.000
2	HNO ₃ pH = 5	2.265 ± 0.006	0.418 ± 0.003	0.4711 ± 0.0009
4		5.60 ± 0.01	0.0536 ± 0.0002	0.0777 ± 0.0004
6		7.26 ± 0.01	0.0253 ± 0.0005	0.0444 ± 0.0005
10		8.33 ± 0.02	0.0143 ± 0.0003	0.0450 ± 0.0004
15		10.21 ± 0.02	0.0058 ± 0.0001	0.0114 ± 0.0002
22		12.20 ± 0.02	0.0113 ± 0.0004	0.1465 ± 0.0003
2	0,1 M NaCl	2.036 ± 0.006	0.396 ± 0.001	2.214 ± 0.004
4		0.457 ± 0.001	0.1318 ± 0.0008	2.857 ± 0.003
6		2.137 ± 0.004	0.104 ± 0.001	2.010 ± 0.004
10		2.010 ± 0.006	0.1076 ± 0.0009	4.17 ± 0.02
15		2.256 ± 0.001	0.1131 ± 0.0003	8.63 ± 0.02
22		1.598 ± 0.001	0.250 ± 0.001	11.27 ± 0.05

Výsledky jsou v souladu s hodnotami v Tab. I. Jak vyplývá z předchozích zjištění, použití tohoto typu zálisek by mohlo být problematické, zejména v případě měkkých či agresivních vod.

Zinek

Při louhování pozinkovaných zálisek, došlo v destilované vodě a v 0,1 M roztoku NaCl ke vzniku bílé vločkovité sraženiny (Obr. 3). Sraženina se rozpustila až přidávkem kyseliny ke vzorku. Z prvků byl ve vyluzích stanovitelný pouze zinek. Okyselení vzorku vedlo k výraznému zvýšení jeho koncentrace ve vzorcích (vlivem rozpuštění sraženiny).



Obr. 3. Bílé hydrolyzní produkty na pozinkovaných záliscích po ukončení experimentu.

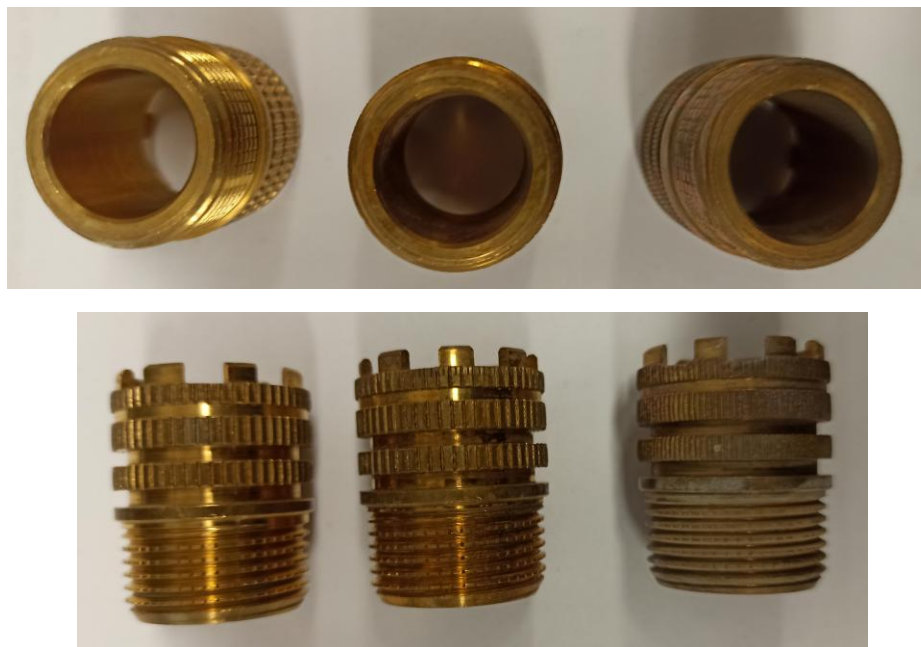
Tab. III Obsahy vybraných prvků ve zkoumaných roztocích po ukončení experimentu ($x \pm s.d.$)

prostředí	úprava vzorku	Zn (mg/l)
dest, voda	okyselení	$4,297 \pm 0,003$
	odstředění	$0,205 \pm 0,012$
HNO ₃ pH = 5	okyselení	$0,855 \pm 0,001$
	odstředění	$0,205 \pm 0,012$
0,1 M NaCl	okyselení	$0,482 \pm 0,001$
	odstředění	$0,098 \pm 0,013$

Ve všech případech došlo k poměrně masivnímu vymývání zinku (Tab. III), které může být do určité míry omezeno vznikem inkrustací na povrchu. Část prvku může být vázána v hydrolytické sraženině, která bude patrně sedimentovat a což ještě více omezí obsah volného zinku ve vodě, takže nebudou dosahovat hodnot ovlivňujících kvalitu vody, viz [8]. Koncentrace všech ostatních prvků dosahovaly hodnot pod detekčním limitem (LOD) a nebyly to tabulky zahrnuty.

Pasivovaná mosaz FMD

Při louhování FMD zálisek, nedošlo k zjevným makroskopickým změnám, pouze zálisek z 0,1 M roztoku NaCl se jeví jako mírně zašlý (patrně počínající chloridová koroze).



Obr. 4. Změny na povrchu FMD zálsků po ukončení experimentu.

Ve výluzích byly zjištěny prvky měď, nikl, mangan, olovo a zinek. V tomto případě byly stanoveny hodnoty koncentrací pouze po okyselení vzorku (Tab IV).

Tab. IV Obsahy vybraných prvků ve zkoumaných roztocích po ukončení experimentu ($x \pm s.d.$)

prostředí	Cu (mg/l)	Mn (mg/l)	Ni (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)
dest. voda	$0,225 \pm 0,001$	$0,0012 \pm 0,0001$	< LOD	$0,065 \pm 0,003$	$0,432 \pm 0,001$
HNO ₃ , pH 5	$0,246 \pm 0,001$	$0,0152 \pm 0,0004$	$0,101 \pm 0,008$	$1,806 \pm 0,007$	$25,9 \pm 0,1$
0,1 M NaCl	$0,248 \pm 0,001$	$0,0027 \pm 0,0001$	$0,041 \pm 0,003$	$0,802 \pm 0,008$	$8,69 \pm 0,01$

Koncentrace zinku jsou v roztoku zvýšené, vzhledem k tomu, že jde o koncentrace v okyseleném roztoku, reálné koncentrace mohou být výrazně nižší. Koncentrace mědi, manganu, olova a niklu jsou poměrně nízké, nikl a olovo by nemusely představovat zdravotní riziko pro tvrdé a alkalické vody, viz. [2, 3].

Závěr

Pro testování se jako relevantní jeví výsledky stanovení mědi (Cu), niklu (Ni), olova (Pb) a zinku (Zn). Hliník (Al), chrom (Cr) a železo (Fe) nebyly zjištěny v žádném z analyzovaných roztoků, mangan (Mn) byl zjištěn ve všech zkoumaných vzorcích pouze ve stopách. V případě vzorků poniklované olovnaté mosazi jsou závažující poměrně vysoká koncentrace niklu (Ni), a to ve všech vzorcích, včetně výluhu do destilované vody. Zvýšený obsah niklu v pitné vodě může způsobit, zejména při chronické expozici, celou řadu zdravotních problémů, od přecitlivělosti až po vznik rakoviny [4, 5]. Provedené experiment naznačují, že používání běžně rozšířených

součástek z poniklované mosazi v rozvodech pitné vody může, zejména v oblastech s měkkou vodou, přispívat ke zvýšení obsahu niklu v pitné vodě a tím i ke zvýšení jeho příjmu populace. Firma FV-Plast s. r. o., ve spolupráci s Přírodovědeckou fakultou MU, v současné době pracuje na nalezení alternativních úprav, které by umožnily zásadně snížit nebezpečí kontaminace pitné vody těžkými kovy.

Tento výzkum byl podpořen v rámci projektu Technologické Agentury ČR Epsilon TH4020036.

Literatura

- [1] S. Gonzalez, R. Lopez-Roldan & J.-L. Cortina, Presence of metals in drinking water distribution networks due to pipe material leaching: a review. *Toxicological & Environmental Chemistry* 95, 2013, 870-889.
- [2] *Vyhláška MZ č. 37/2001 Sb.* o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou.
- [3] *Vyhláška MZ č. 409/2005 Sb.* o hygienických požadavcích na výrobky přicházející do přímého styku s vodou.
- [4] *Směrnice Evropského parlamentu a rady (EU) 2020/2184* ze dne 16. prosince 2020 o jakosti vody určené k lidské spotřebě (přepřacované znění).
- [5] *Nickel in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, WHO, 2005,
- [6] Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. *EFSA Journal* 13, 2015, 4002.
- [7] *Copper in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, WHO, 2004.
- [8] *Zinc in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, WHO, 2003.
- [9] M. Singh Sankhla, R. Kumar, L. Prasad. Zinc impurity in drinking water and its toxic effect on human health. *Indian Internet Journal of Forensic Medicine & Toxicology* 17, 2019, 84-87.
- [10] *Manganese in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, WHO, 2011.
- [11] *Lead in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, WHO, 2011.
- [12] *Aluminium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, WHO, 2003.
- [13] *Iron in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, WHO, 2003.
- [14] *Inorganic Tin in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, WHO, 2004.