

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”

TOM 20

WODY POWIERZCHNIOWE I PODZIEMNE

pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Ewy Szatyłowicz



Białystok 2016

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

TOM 20

WODY POWIERZCHNIOWE I PODZIEMNE

MONOGRAFIE

TOM 20

*Patronat
Rektora Politechniki Białostockiej
prof. dr hab. inż. Lecha Dzieńsi*

*Wydział Budownictwa
i Inżynierii Środowiska
Politechniki Białostockiej*



*Honorowy Patronat
Prezydenta
Miasta Białegostoku*

**Publikacja dofinansowana przez
Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej w Białymstoku**



Wojewódzki Fundusz
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej
w Białymstoku

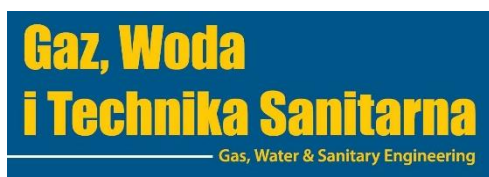
www.wfosigw.bialystok.pl

Serdecznie dziękujemy za pomoc w organizacji uroczystości
i wydaniu niniejszej publikacji.

Patronaty medialne:



POLSKI
instalator



INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM

TOM 20

WODY POWIERZCHNIOWE I PODZIEMNE

**pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Ewy Szatyłowicz**

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Białystok 2016

Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Ewa Szatyłowicz

Zespół redakcyjny:

Iwona Skoczko – Redaktor Naczelny
Janina Piekutin – Redaktor Naczelny
Ewa Szatyłowicz – skład monografii

Redakcja językowa: Autorzy**Recenzenci monografii:**

dr hab. inż. Mariusz Dudziak
dr inż. Anna Siemieniuk

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski – Politechnika Białostocka
prof. Aleksey Ternovtsev – Kijowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury
prof. Dmitry Spitsov – Moskiewski Państwowy Uniwersytet Budownictwa
prof. Javier Bayo – Uniwersytet Techniczny Cartagena
dr hab. inż. Mariusz Dudziak – Politechnika Śląska
dr hab. Aneta Dorota Petelska – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. Izabella Jastrzębska – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. Zenon Łotowski – Uniwersytet w Białymstoku
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK – Politechnika Koszalińska
dr hab. inż. Urszula Filipkowska, prof. UWM – Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Sławomir Obidziński – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Janina Piekutin – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Joanna Szczykowska – Politechnika Białostocka
dr inż. Katarzyna Gładyszewska-Fiedoruk – Politechnika Białostocka
dr inż. Anna Siemieniuk – Politechnika Białostocka
dr inż. Elżbieta Grygorczuk-Petersons – Politechnika Białostocka
dr inż. Dariusz Andraka – Politechnika Białostocka
dr inż. Jacek Leszczyński – Politechnika Białostocka

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2016

ISBN 978-83-62582-87-7

Publikacja nie może być w jakikolwiek sposób powielana i rozpowszechniana bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Polskie Zrzeszenie Techników i Inżynierów Sanitarnych Oddział w Białymstoku
ul. M. C. Skłodowskiej 2, 15-950 Białystok
Tel.: 85 744 31 00
e-mail: konferencjapzits@gmail.com
www.pzits.bialystok.pl

SPIS TREŚCI

Wykorzystanie indeksu Carlsona do oceny stanu troficznego wód	9
inż. Marta Łazowska, dr n. tech. Joanna Szczykowska	
Porównanie jakości mikrobiologicznej wody wodociągowej i konsumenckiej	40
Piotr Jachimowicz, Przemysław Kacprzyk, Sebastian Niestępski, Adriana Osińska	
Dynamika populacyjna ramienicy pospolitej (<i>Chara vulgaris</i> L.) – gatunku o dużym znaczeniu w funkcjonowaniu płytkich ekosystemów wodnych	63
mgr inż. Luiza Dawidowicz	
Analiza emisji zanieczyszczeń z kanalizacji deszczowej do odbiornika na przykładzie osiedla mieszkaniowego w Łodzi	100
mgr inż. Błażej Dziedziela	
Mała retencja, jako skuteczne, lecz niedoceniane narzędzie ograniczające skutki susz i powodzi	127
Anna Frąckiewicz, Marcin Maksymiec, Weronika Maksymiec	
Ocena stanu troficznego wód na terenach rolniczych	150
inż. Aleksandra Grabek, dr inż. Anna Siemieniuk	
Obecność związków farmaceutycznych w środowisku wodnym.....	179
Aleksandra Kociuba, dr hab. inż. Mariusz Dudziak	
Usuwanie wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych w sekwencyjnych układach oczyszczania ścieków	201
mgr inż. Edyta Kudlek, prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz, dr hab. inż. Mariusz Dudziak	
Infrastruktura wodna na obszarach Natura 2000 w zlewni rzeki Radwi – studium przypadków	227
dr hab. inż., prof. nadzw. Mirosław Wiatkowski, inż. Paweł Tomczyk	
Analiza zmian stanu jakości wód rzeki Brdy	265
dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz, dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz inż. Paulina Wójtowicz, inż. Emilia Zamojska	

Możliwości wykorzystania aktywowanego tlenku glinu jako adsorbentu w uzdatnianiu wody	292
mgr inż. Ewa Szatyłowicz, dr hab. inż. Iwona Skoczko	
Zagrożenia wód substancjami ropopochodnymi	310
dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz, dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz	
inż. Emilia Zamojska, inż. Paulina Wójtowicz	
Zastosowanie węgla aktywnego na stacjach uzdatniania wody w Polsce - przegląd wybranych układów technologicznych	331
Piotr Zawadzki, dr hab. inż. Mariusz Dudziak	

inż. Marta Łazowska¹⁾, dr n. tech. Joanna Szczykowska²⁾
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45E, 15-531 Białystok
¹⁾martalazowska@o2.pl, ²⁾j.szczykowska@pb.edu.pl

Wykorzystanie indeksu Carlsona do oceny stanu troficznego wód

Using of Carlson's index for estimate of water trophic state

Słowa kluczowe: zbiorniki małej retencji, stan troficzny, indeks Carlsona

Keywords: *low-retention reservoir, trophic state, Carlson's index*

Streszczenie: Głównym zagadnieniem opisywanym w pracy był proces eutrofizacji zachodzący w trzech zbiornikach retencyjnych - na cieku Krasna Rzeczka, w gminie Michałowo oraz o nazwie Turośń, położonych na terenie województwa podlaskiego. Podstawą oceny stanu troficznego wód zbiorników był indeks TSI oparty o koncentrację chlorofilu „a” oraz stężenie fosforu ogólnego. Analizie poddano również oddzielnie stężenie fosforu ogólnego i azotu ogólnego w celu określenia wpływu zlewni na procesy eutrofizacji w zbiornikach. Badania prowadzono w latach 2014-2015 w miesiącach: grudzień, kwiecień, czerwiec i listopad. Próbkę wody ze zbiorników pobierano w trzech punktach pomiarowych wyznaczonych wzdłuż linii brzegowej akwenów, zgodnie z kierunkiem przepływu wody przez obiekty. W trakcie badań, największą koncentracją chlorofilu "a" w zbiornikach odznaczały się pomiary letnie, osiągające wartości w granicach 79,00-134,03µg/dm³. Stężenia azotu ogólnego mieściły się w granicach I klasy jakości wód, nie przekraczając tym samym 5 mgTKN/dm³, natomiast stężenia fosforu ogólnego odznaczały się wartościami pozaklasowymi. Indeks Carlsona oparty o koncentrację chlorofilu „a” wskazywał na zmienne stany troficzne wód w trakcie poszczególnych okresów badawczych, przy czym najmniej zeutrofizowanym obiektem okazał się zbiornik na Krasnej Rzeczce, natomiast najbardziej zeutrofizowanym - zbiornik Turośń. Z kolei indeks oparty o stężenie fosforu ogólnego w trakcie całego okresu

badawczego osiągał dla wszystkich zbiorników wartości TSI przewyższające wartość graniczną stanu hipertroficznego wód.

1. Wstęp

Jednym z najbardziej brzemiennych i odczuwalnych w skutkach zachwiał działania ekosystemów wodnych, szczególnie wód powierzchniowych stojących, jest proces eutrofizacji. Eutrofizacja, określana jest jako wieloetapowy cykl wzbogacania się wód w składniki pokarmowe, które prowadzą do masowego rozwoju roślin wodnych, skutkiem czego jest nadmierny wzrost produkcji pierwotnej oraz w konsekwencji pogorszenie jakości wód i ograniczenie możliwości ich wykorzystania [1].

Analiza trofii ekosystemów wód powierzchniowych jest istotnym zagadnieniem wielu prac badawczych. Priorytetowym działaniem w tej kwestii jest pozyskiwanie uniwersalnych wskaźników służących określeniu w jak najbardziej dokładnym stopniu stanu troficznego wód. Metody, które pozwalają na tę ocenę opierają się na podstawie wskaźników tradycyjnych, do których zaliczamy: koncentrację chlorofilu „a”, stężenie azotu ogólnego i fosforu ogólnego, warunki tlenowe oraz widzialność krążka Secchiego, lub na podstawie indeksów eutrofizacji, które opierają się o założenia statystyczne między substancjami odżywczymi a wytwarzaną biomasą roślinną. Ocena trofii wód za pomocą metod wykorzystujących wskaźniki zagregowane jest bardziej spójna i sprecyzowana na podejście do analizy trofii ekosystemów słodko- i słonowodnych [2]. Do bardzo popularnych i stosowanych na szeroką skalę indeksów zaliczamy te stworzone przez Roberta Carlsona. Są to liczbowe wskaźniki stosunkowo proste w użyciu i interpretacji

bazujące na stężeniu chlorofilu „a”, przejrzystości wody zmierzonej krążkiem Secchiego oraz stężeniu fosforu całkowitego. Każdy z tych wskaźników może być stosowany indywidualnie podczas oceny stopnia trofii wód, jednak najważniejszym wśród nich jest koncentracja chlorofilu „a” będąca szczegółowym wskaźnikiem biomasy glonów. Indeksy Carlsona przyjmują wartości od 0 do 100 i złożone są z wzorów liczbowych dla: chlorofilu „a”, fosforu ogólnego oraz widzialności krążka Secchiego a także posiadają zestawienie pozwalające na sklasyfikowania stanu troficznego analizowanego ekosystemu wodnego [3, 4, 5].

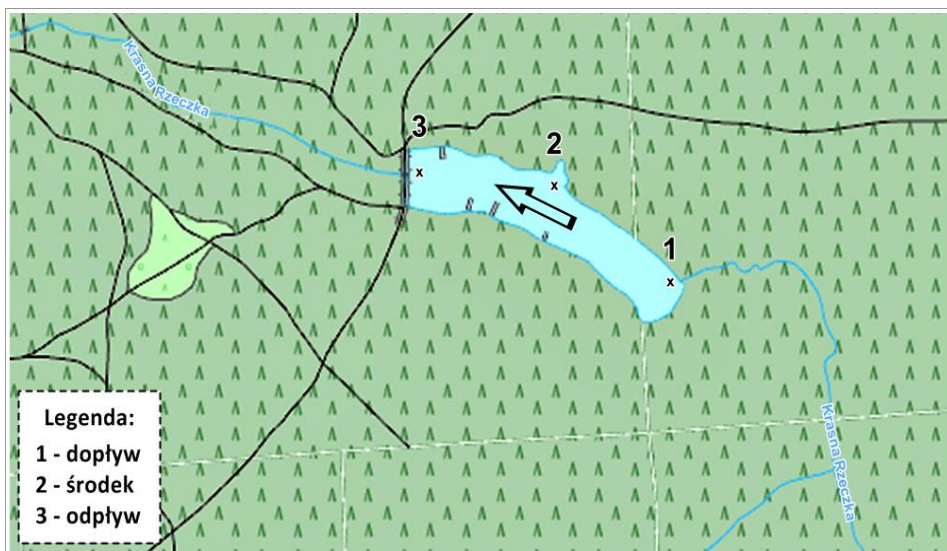
Proces eutrofizacji odgrywa szczególną rolę w przypadku sztucznych zbiorników małej retencji. Zbiorniki retencyjne są to tworzone przez człowieka niewielkie obiekty wodne, których istnienie jest ściśle związane ze zwiększeniem zasobów wodnych oraz zaspokojeniem potrzeb ludności [6, 7]. Większość z nich charakteryzuje się niewielką głębokością i powierzchnią oraz stosunkowo szybkim procesem wymiany wody, co prowadzi do niewykształcenia się lub intensywnego ubożenia stratyfikacji termiczno - gęstościowej wody, większej podatności akwenu na degradację oraz szybszego rozwoju eutrofizacji [8].

Ze względu na istotę procesu eutrofizacji zbiorników retencyjnych, w niniejszej pracy przedmiotem badań jest analiza mechanizmu eutrofizacji stagnujących ekosystemów wodnych w oparciu o indeks wskaźnikowy Carlsona wykorzystujący stężenie chlorofilu „a” i fosforu ogólnego. Dodatkowo oznaczeniu poddano oddzielnie stężenie azotu i fosforu ogólnego w celu określenia wpływu zlewni na obiekty wodne. Jako podmiot badań wybrane zostały trzy, różniące się między sobą pod względem parametrów, otoczenia i wykorzystania zbiorniki małej retencji występujące na terenie województwa podlaskiego, mianowicie zbiornik:

na cieku Krasna Rzeczka, położony w gminie Michałowo oraz o nazwie Turośń.

2. Teren i metodyka badań

Zbiornik na Krasnej Rzecze - położony w gminie Supraśl na 25+427 km cieku Krasna Rzeczka. Otoczenie akwenu posiada charakter typowo leśny z domieszkami terenów bagiennych. Jego wody przeznaczone są głównie na cele przeciwpożarowe a także niektóre rekreacyjne, jak np. wędkarstwo. Zlewnia zbiornika obejmuje obszar 458000 m², natomiast sam zbiornik posiada powierzchnię 30500 m². Objętość akwenu przy średniej głębokości wynoszącej 1,69 m osiąga 45400 m³ [9,10]. Mapę zbiornika z rozmieszczeniem wyznaczonych punktów pomiarowych oraz kierunkiem przepływu wody przez zbiornik przedstawia rysunek 1 zamieszczony poniżej.



Rysunek 1. Mapa zbiornika na Krasnej Rzecze z rozmieszczeniem punktów pomiarowych oraz kierunkiem przepływu wody przez zbiornik

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: [10]

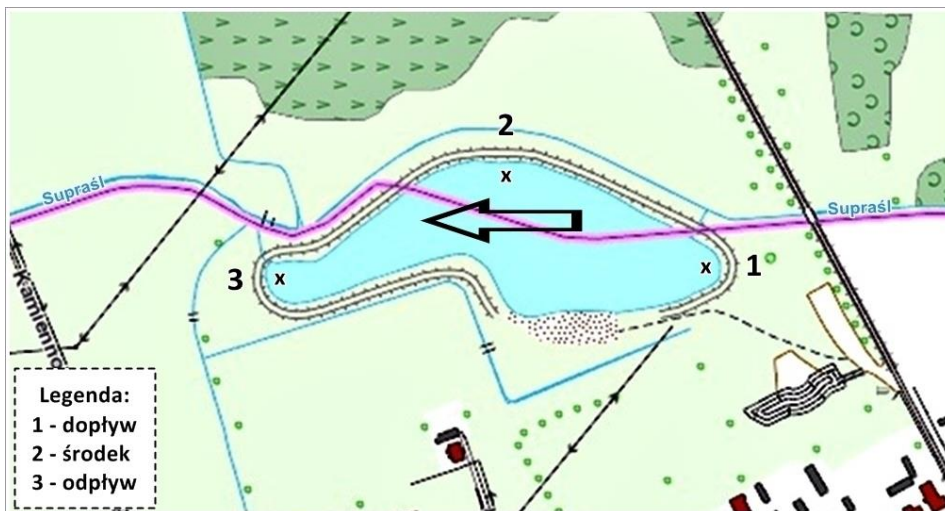
Pierwszy punkt pomiarowy na zbiorniku wyznaczono w niewielkiej odległości od miejsca dopływu rzeki do akwenu. Tereny otaczające pierwszy punkt pobierania próbek wody pokrywa głównie las, natomiast na brzegach zbiornika można zaobserwować również występowanie roślinności turzycowej oraz szuwarowej, np. Pałki wodnej (*Typha L.*).

Drugi punkt pomiarowy wyznaczono w środkowej części zbiornika, przed zwężeniem prowadzącym do zatoki, w której przepływ i dynamika ruchu wody ulega spowolnieniu tworząc zastoiska. Podobnie jak w przypadku pierwszego punktu, brzegi zbiornika porywa las oraz roślinność turzycowata. Zaobserwowano również występowanie roślinności wodnej pływającej takiej jak Rzęsa drobna (*Lemna minor*).

Trzeci punkt pomiarowy na zbiorniku wyznaczono w niewielkiej odległości od piaszczysto-żwirowej drogi przebiegającej pomiędzy rzeką a zbiornikiem. Znajduje się tutaj betonowy obiekt służący jako pomost a także odbiornik wody z akwenu do cieku. Brzegi zbiornika w tym miejscu pokrywa głównie trawa, jednak występują tutaj również sporadycznie pojedyncze drzewa czy też kępy roślinności wodnej.

Zbiornik w Michałowie - położony w gminie Michałowo na 94+235 km rzeki Supraśl. Akwen ten nie występuje bezpośrednio na cieku, jednak połączony jest z nim za pomocą budowli hydrotechnicznych służących jako źródło i ujście rzeki. Otoczenie zbiornika jest zróżnicowane i możemy wyróżnić tutaj tereny leśne, użytki zielone oraz tereny zabudowane, natomiast wykorzystanie jego wód jest ściśle określone i są to cele rekreacyjno - wypoczynkowe. Zlewnia zbiornika zajmuje powierzchnię 396700 m², natomiast sam zbiornik posiada powierzchnię 21900 m². Objętość akwenu przy średniej głębokości wynoszącej 1,88 m osiąga 41000 m³ [10, 11]. Mapę zbiornika

z rozmieszczeniem wyznaczonych punktów pomiarowych oraz kierunkiem przepływu wody przez akwen przedstawia rysunek 2 zamieszczony poniżej.



Rysunek 2. Mapa zbiornika w Michalowie z rozmieszczeniem punktów pomiarowych oraz kierunkiem przepływu wody przez zbiornik

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: [10]

Pierwszy punkt pomiarowy na zbiorniku wyznaczono po stronie szerszego końca akwenu. Obok miejsca pobierania próbek wody znajduje się betonowy wlot wyposażony w kraty, który umożliwia wymianę wód zbiornika z wodami rzeki Supraśl, ponieważ ciek ten nie przepływa bezpośrednio przez zalew. Brzegi akwenu w obrębie pierwszego punktu pomiarowego pokrywa głównie trawa oraz odkryte porą letnią przy niższych stanach wody pasy piasku, na których znajdują się gabiony.

Drugi punkt pomiarowy wyznaczono w środkowej części zbiornika, naprzeciwko części zalewu przeznaczonej na cele rekreacyjne. W pobliżu punktu pobierania próbek wody znajduje się przepływająca rzeka Supraśl a niedaleko za nią pobliski las. Podobnie jak w przypadku pierwszego punktu, brzegi akwenu otoczone są trawą, jedynie w okresie letnim pomiędzy tonią wodną a roślinnością trawiastą pojawiają się pasy

piasku. Nie występują tutaj gabiony, natomiast na niewielkim obszarze w obrębie omawianego punktu zaobserwowano występowanie wysokiej roślinności wodnej.

Trzeci punkt pomiarowy na zbiorniku wyznaczono z kolei na węższym końcu akwenu. Zarówno okolice dopływu jak i odpływu wody ze zbiornika posiadają brzegi otoczone trawą a podczas okresu letniego oddzielone są pasem piasku. Posiadają również obiekty hydrotechniczne w postaci wlotów wyposażonych w kraty, które zabezpieczone są gabionami. Różnicę stanowi jednak rozbudowa tych budowli, ponieważ w przypadku miejsca trzeciego punktu pobierania próbek wody, oprócz wlotu z kratami znajduje się ogrodzona stacja wyposażona w pompy.

Zbiornik Turośń - położony w gminie Turośń Kościelna na 11+870 km rzeki Turośnianka. Akwen otaczają tereny typowo rolnicze oraz zabudowane. Wody wykorzystywane są głównie w celach retencyjnych oraz na potrzeby rolnictwa. Zlewnia zbiornika zajmuje powierzchnię 916500 m², natomiast sam zbiornik posiada 82000 m². Objętość akwenu przy średniej głębokości wynoszącej 1,50 m osiąga 94500 m³ [12, 13]. Mapę zbiornika z rozmieszczeniem wyznaczonych punktów pomiarowych oraz kierunkiem przepływu wody przez zbiornik przedstawia rysunek 3 zamieszczony poniżej.



Rysunek 3. Mapa zbiornika Turośń z rozmieszczeniem punktów pomiarowych oraz kierunkiem przepływu wody przez zbiornik

Źródło: Opracowanie własne na podstawie: [13]

Pierwszy punkt pomiarowy na zbiorniku wyznaczono w niewielkiej odległości od mostu występującego na rzece Turośnianka, który jest miejscem rozszerzenia się koryta rzeki i początkiem analizowanego obiektu wodnego. Brzegi zbiornika w obrębie pierwszego punktu pobierania próbek wody pokryte są głównie trawą, natomiast dalsze tereny zajmowane są w większości przez tereny mieszkalne.

Drugi punkt pomiarowy zbiornika wyznaczono w środkowej części obiektu. W miejscu środkowego punktu pobieranie próbek wody zaobserwowane zostało duże podobieństwo w stosunku do pierwszego punktu pod względem otoczenia oraz brzegów otaczających zbiornik. Obszary sąsiadujące z miejscem odpływu zajmowane są przez tereny mieszkalne, z kolei brzegi akwenu pokryte są głównie trawą, jednak zaobserwowano tutaj występowanie roślinności w, np. Ponikla błotnego (*Eleocharis palustris*).

Trzeci punkt pomiarowy na zbiorniku wyznaczono w niewielkiej odległości od budowli hydrotechnicznej, służącej jako odbiornik wody

z akwenu do rzeki Turośnianka. Obiekt zlokalizowany na granicy zbiornik - ciek wyposażony jest w wylot z kratami, schody zanurzone częściowo pod powierzchnią wody, pompy i wodowskazy. W obrębie jazu piętrzącego linia brzegowa zbiornika wyłożona jest gabionami, jednak występują tutaj również tereny pokryte trawą. Jest to jedyne miejsce, w którym zostały zaobserwowane wydeptane przez ludzi ścieżki a także wypas koni i innych zwierząt hodowlanych.

Przeprowadzone analityczne prace badawcze wykonywano w laboratoriach Katedry Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska na Politechnice Białostockiej. Pobieranie próbek wody i ich oznaczanie dokonywano zgodnie z obowiązującymi normami [7].

Azot ogólny - oznaczano metodą Kjeldahla, która polega na zmineralizowaniu azotowych związków organicznych w stężonym kwasie siarkowym (VI) oraz perhydrol w wysokiej temperaturze. Próbkę wody przelewano do kolb mineralizacyjnych a następnie wrzucano do nich 3 szklane kuleczki i dolewano odpowiedniej ilości kwasu siarkowego (VI). Kolby szczelnie zamykano i mineralizowano pod dygestorium do momentu pojawienia się białych dymów w środku kolb, po czym dodawano perhydrol, zamykano ponownie kolby i wstawiano je do ponownej mineralizacji na okres 5 minut. Po zakończeniu mineralizacji próby pozostawiano do ostygnięcia. Następnie przelewano je do kolb miarowych i uzupełniano wodą destylowaną do końcowej objętości 100 cm³. Uzyskany roztwór przelewano do kuwet a następnie zobojętniano wodorotlenkiem potasu o stężeniu 12,0 N. Kolejno dodawano trzy krople stabilizatora mineralnego, alkoholu poliwinylowego oraz 1 cm³ odczynnika Nesslera, próby mieszano. Odczekiwano dwuminutowy czas

reakcji i mierzono absorbancję w spektrofotometrze HACH DR/4000V przy długości fali 460 nm [14, 15].

Stężenie azotu ogólnego w mgTKN/dm³ obliczano według wzoru 1 przedstawionego poniżej [14]:

$$mgLTKN = \frac{(75 \cdot A)}{(B \cdot C)} \quad (1)$$

gdzie:

A – jest to wartość odczytana ze spektrofotometru [mg/dm³],

B – jest to ilość próbki wody pobranej do badań [cm³],

C – jest to ilość próbki wody pobranej do analizy [cm³].

Fosfor ogólny - oznaczano metodą spektrofotometryczną z użyciem molibdenianu amonu oraz odczynnika PhosVer 3 po mineralizacji w kwasie siarkowym (VI). Na początku dokonywano mineralizacji fosforu ogólnego. Próbkę przelewano do kolb mineralizacyjnych, do których następnie dodawano kwasu siarkowego (VI) oraz odczynnika Potassium Persulfate (siarczan (VI) potasu), próbki wymieszano. Kolby zawierające roztwory wstawiano do reaktora o temperaturze 105°C na 30 minut. Po upływie wyznaczonego czasu kolby wyjmowano i studzono w celu przeprowadzania dalszych oznaczeń na spektrofotometrze. Do ostudzonych próbek dodawano po 2 cm³ 1 N roztworu wodorotlenku sodu i dokładnie mieszano. Kolejno wsypywano odczynnik PhosVer 3, ponownie mieszano i odstawiano na siedmiominutowy czas reakcji. Po upływie wyznaczonego czasu zawartość fosforu ogólnego mierzono w spektrofotometrze HACH/DR 4000V przy długości fali 680 nm [14,15].

Stężenie fosforu ogólnego w mgPog/dm³ obliczano według wzoru 2 przedstawionego poniżej [14]:

$$mgLPog = \frac{A}{3,0661875708} \quad (2)$$

gdzie:

A – jest to wartość odczytana ze spektrofotometru [mg/dm³].

Chlorofil „a” - do jego oznaczenia wykorzystano metodę ekstrakcyjno-spektrofotometryczną. W badaniu można wyróżniono trzy etapy: przefiltrowanie sestonu występującego w próbkach wody przez sączi z włókna szklanego, ekstrakcję chlorofilu za pomocą acetonu oraz pomiar absorbancji na spektrofotometrze [16].

Pierwszy etap, czyli zagęszczenie sestonu rozpoczynał się przefiltrowaniem odpowiedniej objętości próbki wody przez sącze z włókna szklanego. Kolejno sączi suszono i mrozono w ujemnej temperaturze przez co najmniej 24 godziny.

Po upływie określonego czasu mrożenia sączi z fitoplanktonem przenoszono do probówek zawierających aceton i dokładnie macerowano tak, aby osadzony na sączku podczas filtracji chlorofil mógł przenieść się ilościowo do roztworu acetonu. Wyekstrahowany chlorofil należało oddzielić od pozostałości sączka. W tym celu otrzymany roztwór odwirowywano w wirówce MPW-350 przez 4 minuty przy 4000 obr/min [16].

Ostatni etap polegał na tym, że po upływie określonego czasu wirowania otrzymany klarowny roztwór acetonu z chlorofilem przelewano do kuwet kwarcowych i przy pomocy spektrofotometru Spectroquant Pharo 300 mierzono absorbancję próbek przy długości fali 664 nm i 750 nm. Po zmierzeniu absorbancji przy pierwszych długościach fal, do roztworu dodawano kilka kropel 0,1 M roztworu kwasu solnego w celu wyeliminowania ewentualnej mętności próby. Roztwór mieszano i pozostawiano na półtoraminutowy czas reakcji. Po upływie określonego

czasu ponownie dokonywano pomiarów absorbancji przy długości fali 665 nm i 750 nm. Odczytywane ze spektrofotometru wartości dla odpowiednich długości fal w celu obliczenia zawartości chlorofilu podstawiano do wzorów 3 i 4 przedstawionych poniżej [16]:

$$(Chla)_{ex} = 26,7 \cdot [(A_1 - A_2) - (A_3 - A_4)] \quad (3)$$

$$(Chla)_w = (Chla)_{ex} \cdot \frac{V_{ex}}{V_w} \cdot 1000 \quad (4)$$

gdzie:

26,7 – jest to współczynnik przeliczeniowy,

A₁ – jest to wartość absorbancji przy długości fali 664 nm przed dodaniem HCl,

A₂ – jest to wartość absorbancji przy długości fali 750 nm przed dodaniem HCl,

A₃ – jest to wartość absorbancji przy długości fali 665 nm po dodaniu HCl,

A₄ – jest to wartość absorbancji przy długości fali 750 nm po dodaniu HCl,

V_{ex} – jest to objętość roztworu acetonowego [dm³],

V_w – jest to objętość próbki wody [dm³].

Indeks Carlsona - w celu oceny żyzności analizowanych wód wykorzystano Indeks Troficzności Carlsona oparty na stężeniu chlorofilu „a” i fosforu ogólnego. W badaniach pominięto opracowanie indeksu TSI na podstawie widzialności krążka Secchiego, ze względu na niewielką głębokość analizowanych zbiorników. Wyniki uzyskane z wykonywanych obliczeń dla stężeń chlorofilu „a” (wzór 4) i stężeń fosforu ogólnego (wzór 2) i zostały wykorzystane do obliczenia stopnia żyzności wód według Carlsona, przy użyciu wzorów 5 i 6 przedstawionych poniżej. Otrzymane

wartości były kolejno dopasowywane pod zestawienie przedstawione w tabeli 1, pozwalające na ocenę stanu troficznego zbiorników [3].

$$TSI(CHL) = 9,81 \cdot \ln(CHL) + 30,6 \quad (5)$$

$$TSI(TP) = 14,42 \cdot \ln(TP) + 4,15 \quad (6)$$

gdzie:

CHL – jest to zawartość chlorofilu „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$],

TP – jest to zawartość fosforu ogólnego [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$],

A – jest to ilość próbki wody pobranej do analizy [cm^3].

Tabela 1. Stany troficzne oraz odpowiadające im wartości TSI według Carlsona

Stan troficzny	TSI
Oligotrofia	< 40
Mezotrofia	40 - 50
Eutrofia	50 - 70
Hipereutrofia	> 70

Zródło: [3]

3. Wyniki badań i dyskusja

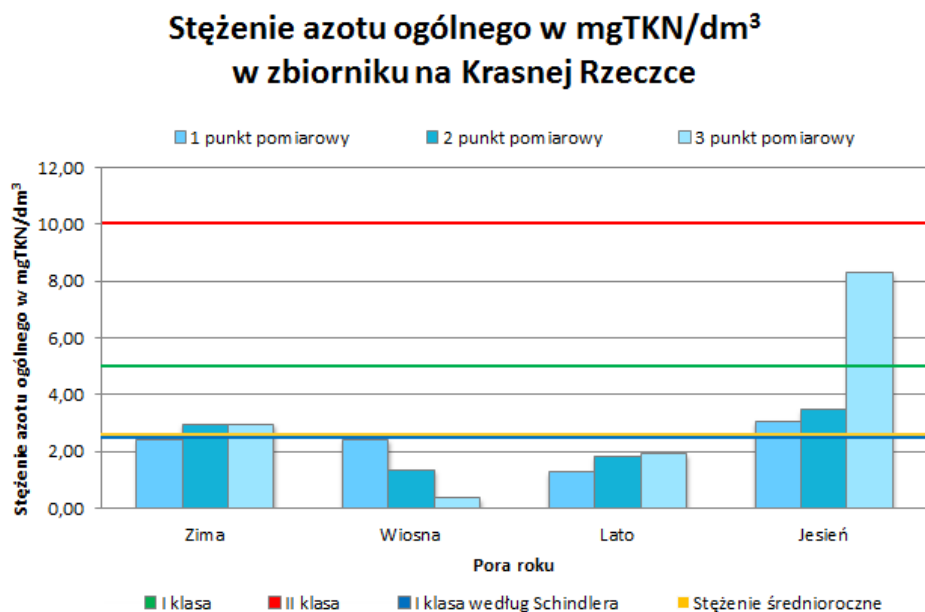
W ramach badań przeanalizowano łącznie 36 próbek wody, natomiast suma jednostkowych odczytów wskaźników eutrofizacji wynosiła 135. Otrzymane wartości oznaczania azotu i fosforu ogólnego, chlorofilu „a”, indeksu Carlsona (TSI) dla analizowanych zbiorników przedstawiono na rysunkach 4-15, natomiast średnioroczne wartości analizowanych parametrów zamieszczono w tabeli 2 przedstawionej poniżej.

Tabela 2. Średnioroczne wartości analizowanych parametrów dla zbiorników

Analizowany parametr	Jednostka	Zbiornik		
		Krasna Rzeczką	Michałowó	Turośń
Azot ogólny	mgTKN/dm ³	2,56	2,77	4,80
Fosfor ogólny	mgPog/dm ³	5,36	4,71	9,06
Chlorofil „a”	µg/dm ³	26,21	54,60	41,28
TSI(CHL)	-	53,18	65,44	57,15
TSI(TP)	-	124,34	124,02	135,27

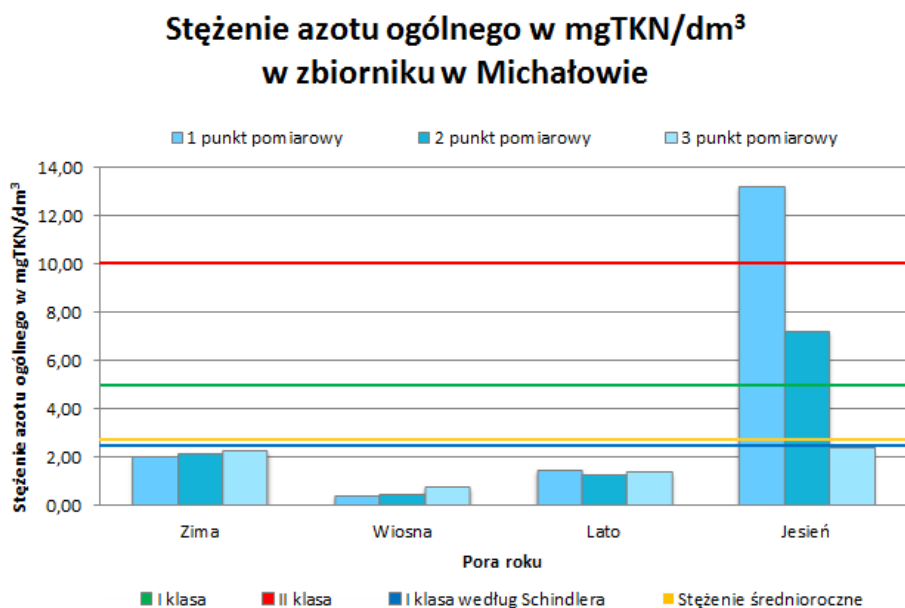
Źródło: Opracowanie własne

Azot ogólny - spośród analizowanych zbiorników, akwenem, który charakteryzował się najniższym średnim stężeniem azotu ogólnego w wodzie był zbiornik położony na Krasnej Rzecze, dla którego średnioroczna wartość tego wskaźnika wyniosła 2,56 mgTKN/dm³ (tabela 2). Z kolei najwyższym średnim stężeniem charakteryzował się zbiornik Turośń, dla którego średnia całoroczna wartość osiągnęła 4,80 mgTKN/dm³ (tabela 2). W przypadku zbiornika znajdującego się w Michałowie, całoroczna średnia wartość stężenia azotu ogólnego wynosiła 2,77 mgTKN/dm³ (tabela 2), przy czym od najniższej wartości była większa o 0,21 mgTKN/dm³, a od najwyższej jej stężenie było mniejsze o 2,03 mgTKN/dm³.



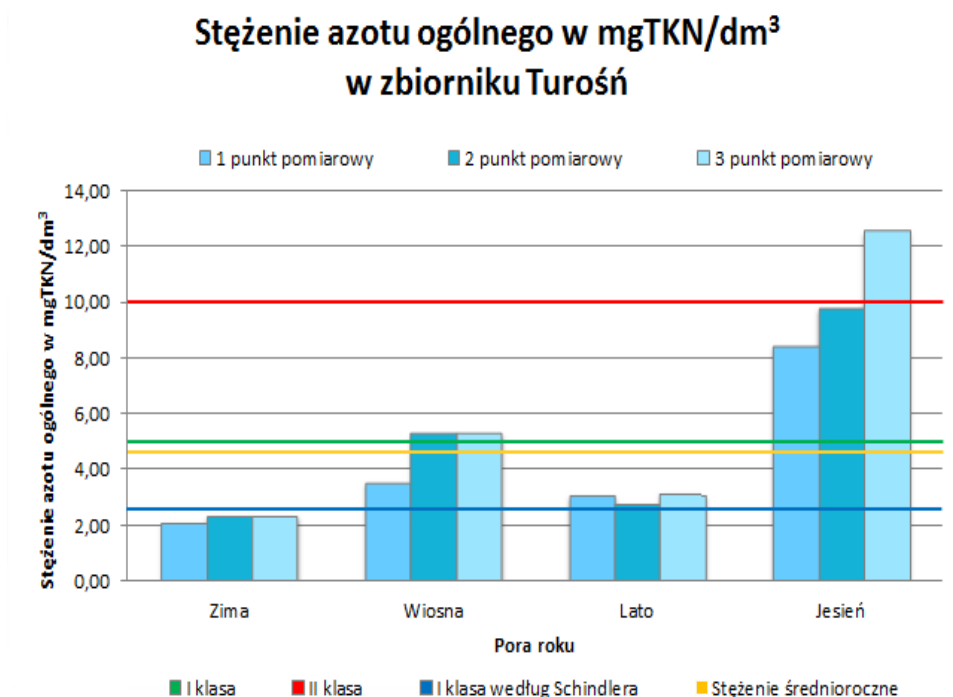
Rysunek 4. Stężenie azotu ogólnego w mgTKN/dm³ w zbiorniku na Krasnej Rzeczce

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5. Stężenie azotu ogólnego w mg TKN/dm³ w zbiorniku w Michałowie

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 6. Stężenie azotu ogólnego w mgTKN/dm³ w zbiorniku Turośń

Źródło: Opracowanie własne

Azot ogólny jako pierwszy z analizowanych w pracy parametrów, charakteryzował się podczas całego okresu badawczego podobnym rozkładem stężeń we wszystkich analizowanych obiektach retencyjnych, przy czym największe podobieństwa wykazywał zbiornik położony na Krasnej Rzeczce (rysunek 4) ze zbiornikiem zlokalizowanym w Michałowie (rysunek 5).

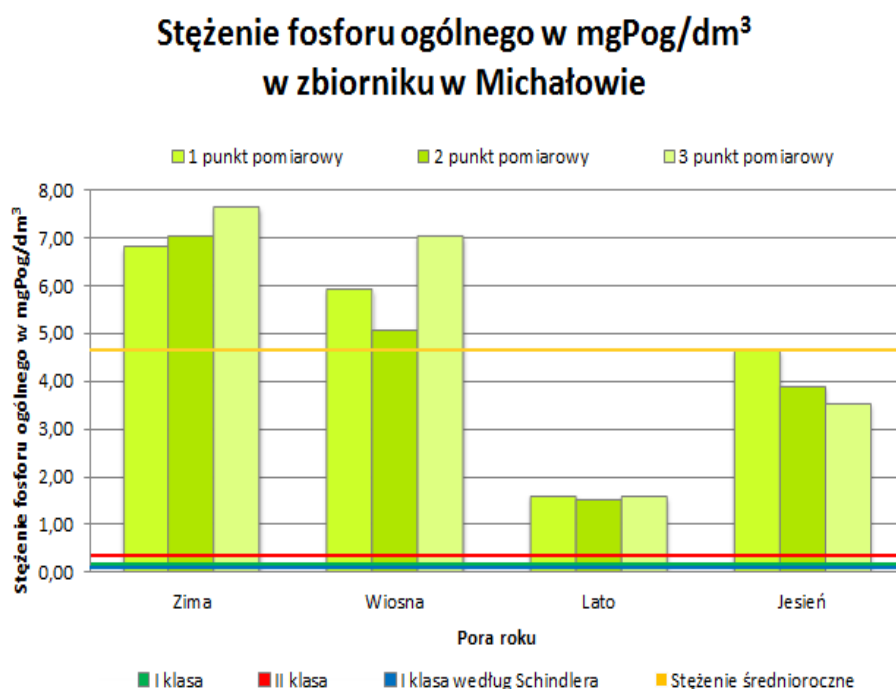
Stężenie omawianego parametru było jedynym wskaźnikiem jakości wód, którego stosunkowo niskie i jednocześnie podobne wartości otrzymane podczas analiz pobranych próbek wody, w ponad 75% świadczyły o dobrym stanie akwenów. Próbkami wody, które przekraczały otrzymanym stężeniem normy I i II klasy wynoszące kolejno 5 i 10 mgTKN/dm³, były zazwyczaj próbki pobierane jesienią [17].

Wartości stężeń azotu ogólnego wykazywały sezonowość zmian występowania w wodach każdego akwenu, przyjmując najwyższe stężenia jesienią a najniższe na przełomie okresu wiosenno-letniego. Rozpoczęty zimą 2014 roku okres badawczy charakteryzował się pośrednimi wartościami stężeń azotu ogólnego w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla próbek wody pobranych wiosną - jesienią 2015 roku. Stężenia azotu ogólnego uzyskane zimą związane były z pojawieniem się na zbiornikach pokrywy lodowej powodującej deficyt tlenowy i zatrzymanie procesów biochemicznych w toni wodnej. Na przełomie okresu zimowego i wiosennego następowało zwiększenie temperatury otoczenia powodującej zanik oblodzenia zbiornika. Powodowało to ustępowanie deficytu tlenowego, dzięki czemu podczas pory wiosennej i letniej zaobserwowane zostały znacznie niższe stężenia azotu ogólnego, świadczące o prawidłowo przebiegających procesach organizmów wodnych, które wykorzystywały związki azotu do prowadzenia przemian metabolicznych. Z kolei wysokie stężenia analizowanego parametru jesienią spowodowane były najprawdopodobniej ulewnymi i często występującymi deszczami, które wносиły do zbiorników wysokie ładunki związków azotu między innymi w postaci spływów powierzchniowych.

Reasumując układ zawartości azotu ogólnego w poszczególnych porach roku, dla wszystkich zbiorników, stwierdzono, że prawdopodobnie głównym źródłem związków tego pierwiastka w analizowanych obiektach retencyjnych jest zlewnia [18, 20].

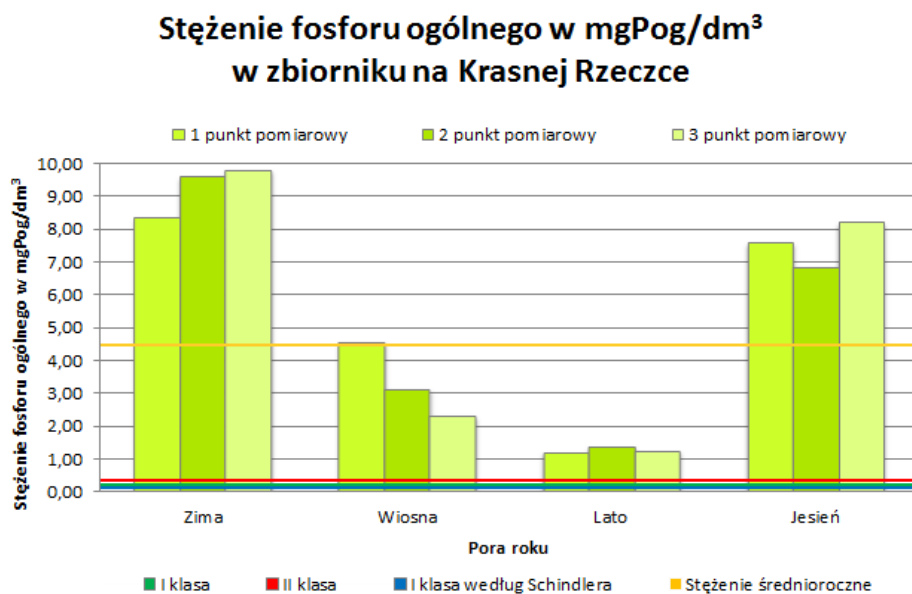
Fosfor ogólny - spośród analizowanych zbiorników, akwenem, który charakteryzował się najniższą wartością średnią stężenia fosforu ogólnego w wodzie był zbiornik położony w Michałowie, dla którego średnioroczna wartość tego wskaźnika wyniosła 4,71 mgPog/dm³ (tabela

2). Z kolei najwyższym średnim stężeniem fosforu ogólnego, tak samo jak w przypadku azotu ogólnego, charakteryzował się zbiornik Turośń, dla którego średnia całoroczna wartość osiągnęła 9,06 mgPog/dm³ (tabela 2). W przypadku zbiornika znajdującego się na Krasnej Rzecze, średnioroczna wartość stężenia fosforu ogólnego wynosiła 5,36 mgTKN/dm³ (tabela 2), przy czym od najniższej wartości była większa o 0,65 mgPog/dm³, natomiast od najwyższej jej stężenie było mniejsze o 3,70 mgPog/dm³.



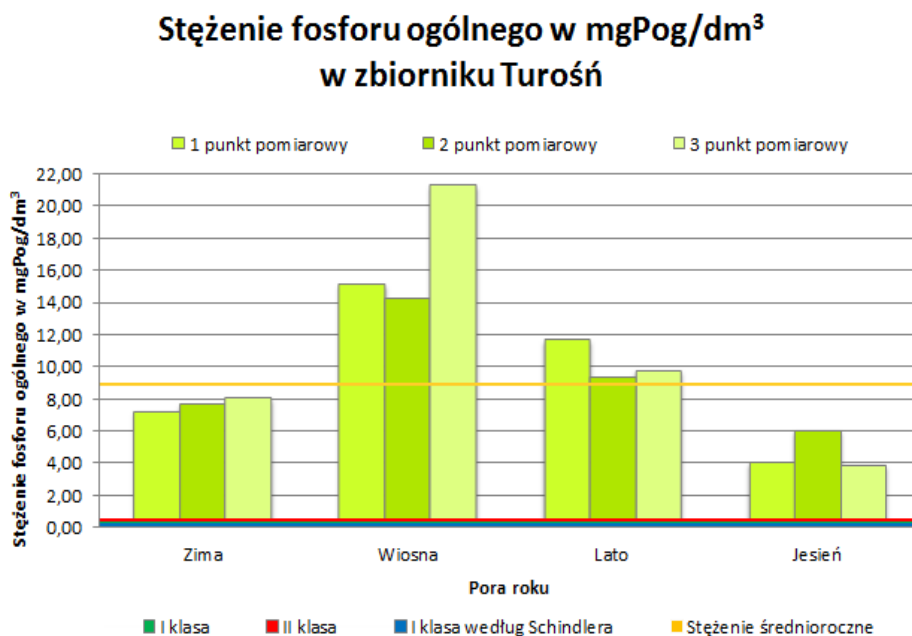
Rysunek 7. Stężenie fosforu ogólnego w mgPog/dm³ w zbiorniku w Michałowie

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 8. Stężenie fosforu ogólnego w mgPog/dm³ w zbiorniku na Krasnej Rzecze

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9. Stężenie fosforu ogólnego w mgPog/dm³ w zbiorniku Turośń

Źródło: Opracowanie własne

Fosfor ogólny będący drugim oznaczanym parametrem odznaczał się najmniej korzystnymi z punktu widzenia procesu eutrofizacji stężeniami w porównaniu ze stężeniem azotu ogólnego oraz chlorofilu „a”. Podobnie jak w przypadku stężeń azotu ogólnego, parametr ten charakteryzował się podczas całego okresu badawczego zbliżonym do siebie rozkładem stężeń we wszystkich badanych zbiornikach, przy czym największe podobieństwa wykazywał akwen na Krasnej Rzecze (rysunek 8) z obiektem w Michałowie (Rysunek 7). Stężenie omawianego parametru było jedynym wskaźnikiem jakości wód, którego bardzo wysokie wartości otrzymane w trakcie wykonywanych analiz pobranych próbek wody przekraczało stężenia graniczne norm I i II klasy jakości wód. Reasumując, wszystkie wody pod względem zasobności w fosfor ogólny można było uznać za pozaklasowe [17].

Odczyty stężeń fosforu ogólnego wskazywały na sezonowość analizowanego parametru w wodach wszystkich obiektów retencyjnych, przyjmując w zbiorniku na Krasnej Rzecze (rysunek 8) i w Michałowie (rysunek 7) najwyższe odczyty zimą 2014 roku, przechodzące stopniowo przez okres wiosenny w niższe stężenia odczytywane latem i kolejno zwiększające się ponownie jesienią 2015 roku. W przypadku zbiornika Turośń (rysunek 9) najwyższe stężenia fosforu ogólnego odczytane zostały wiosną 2015 roku, po czym stopniowo ulegały zmniejszeniu w okresie letnim i jesiennym. Początek okresu badawczego w zbiorniku Turośń, mający miejsce zimą 2014 roku charakteryzował próbki pobranej wody podobnymi stężeniami fosforu ogólnego jakie zostały uzyskane latem i jesienią 2015 roku.

Rozłożenie stężeń analizowanego parametru w wodach zbiornika na Krasnej Rzecze (rysunek 8) oraz w Michałowie (rysunek 7)

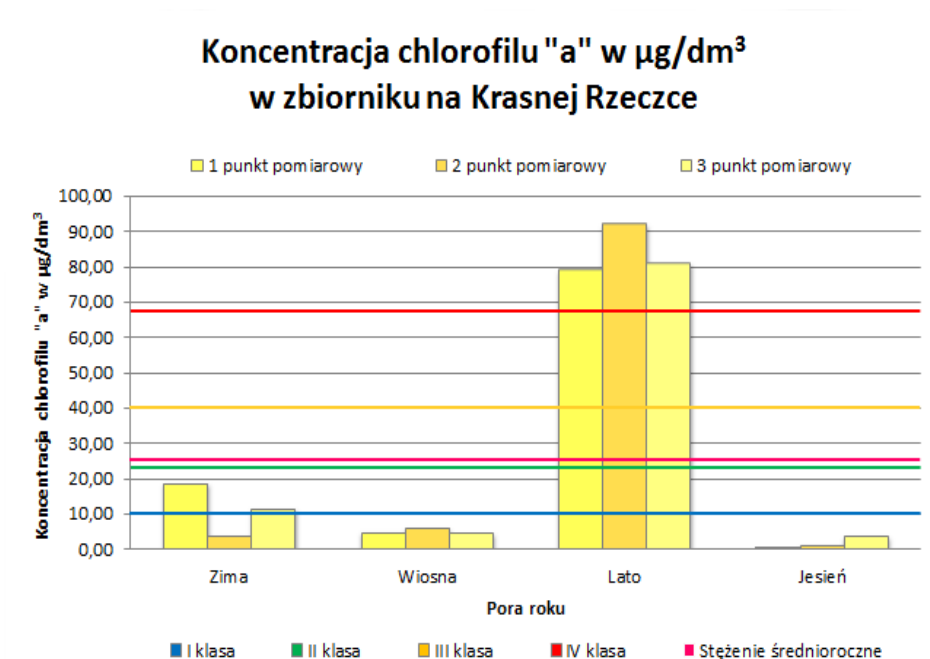
regulowane było głównie zachodzącą cyrkulacją w okresie wiosennym i jesiennym, podczas którego dochodziło do wymieszania się wód w zbiorniku i włączenia znajdujących się w osadach związków fosforu do wyższych warstw wody. Dużą rolę odgrywała również stagnacja wód zimą i latem, gdzie podczas zimy pokrywa lodowa prowadziła do deficytu tlenowego, powodując zwiększenie jego stężenia w toni wodnej, natomiast latem stężenie fosforu ogólnego malało na skutek wykorzystywania go przez organizmy autotroficzne do procesów życiowych.

Zbiornik Turośń (rysunek 9) pod względem stężeń odnotowanych w poszczególnych porach roku różnił się otrzymanymi wartościami od pozostałych zbiorników, jednak również także tutaj kluczową rolę odgrywała zachodząca wiosną i jesienią mikcja wód czy następująca latem i zimą stagnacja [20]. Cyrkulacja wód zachodząca w zbiorniku Turośń różniła się intensywnością wiosną i jesienią. Mikcja wód zachodząca wiosną odznaczała się wyższymi wartościami stężenia fosforu ogólnego, ze względu na pochodzenie związków fosforu zarówno ze źródeł wewnętrznych w postaci osadów dennych bogatych w obumarłą biomasę uwalniającą wcześniej związane związki fosforu, jak również ze źródeł zewnętrznych, np. w postaci wprowadzania ładunków przez rzekę Turośnianka, która przepływając przez tereny rolnicze i zurbanizowane była odbiornikiem biogenów pochodzących ze spływów powierzchniowych następujących w trakcie roztopów pokrywy śnieżnej zalegającej na jej terenach przyległych [19, 21]. Stężenie fosforu ogólnego odnotowane zimą, podczas panującej stagnacji wód w porównaniu z odczytami uzyskanymi latem świadczy najprawdopodobniej o niewielkim wpływie występowania pokrywy lodowej na zawartość związków fosforu w toni wodnej a także o słabo zachodzącym latem

procesie wegetacyjnym , podczas którego pobierane są związki fosforu przez organizmy wodne. Dodatkowo bardzo wysokie stężenia analizowanego parametru latem mogły być spowodowane wysoką temperaturą powietrza, wynoszącą 28°C w dniu pobierania próbek wody. Stwierdzenie te oparte jest na badaniach wykonanych przez Appmana i Tinga, które potwierdziły zależność między wysokim stężeniem fosforu w wodach a temperaturą powyżej 20°C [20, 22].

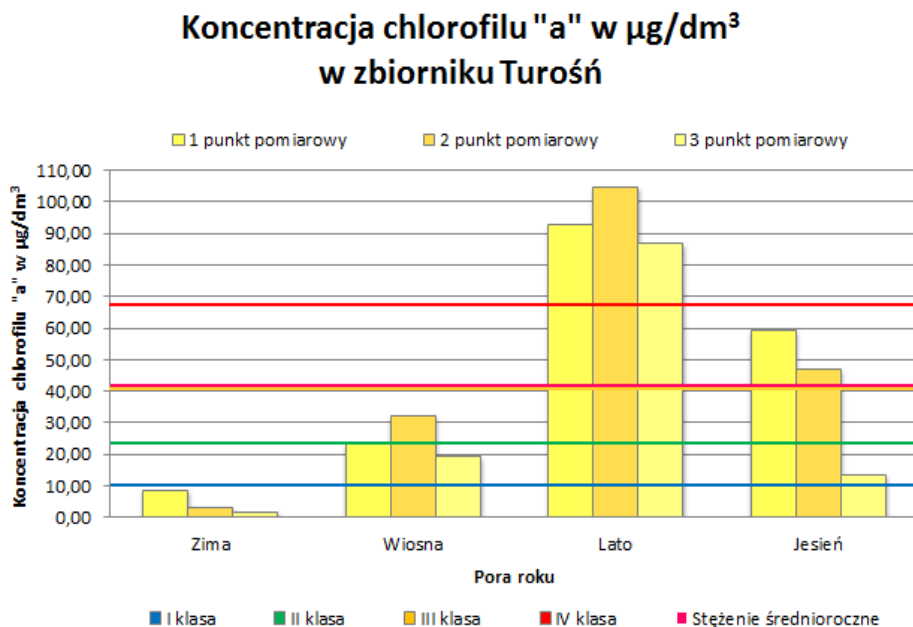
Reasumując rozkład zawartości fosforu ogólnego w poszczególnych okresach badawczych we wszystkich analizowanych obiektach retencyjnych, stwierdzono brak głównych źródeł związków fosforu, gdyż wpływ na jego ilość mają zarówno źródła wewnętrzne jak i zewnętrzne.

Chlorofil „a” - spośród analizowanych zbiorników, akwenem, który charakteryzował się najniższą wartością średnią koncentracji chlorofilu „a” w wodzie był zbiornik położony na Krasnej Rzecze, dla którego średnioroczna wartość tego wskaźnika wyniosła 26,21 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (tabela 2). Z kolei najwyższym średnim stężeniem chlorofilu „a” charakteryzował się zbiornik znajdujący się w Michałowie, dla którego średnia całoroczna wartość osiągnęła 54,60 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (tabela 2). W przypadku zbiornika znajdującego się w Turośni Kościelnej, średnioroczna wartość średnia stężenia chlorofilu „a” wynosiła 41,28 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (tabela 2).



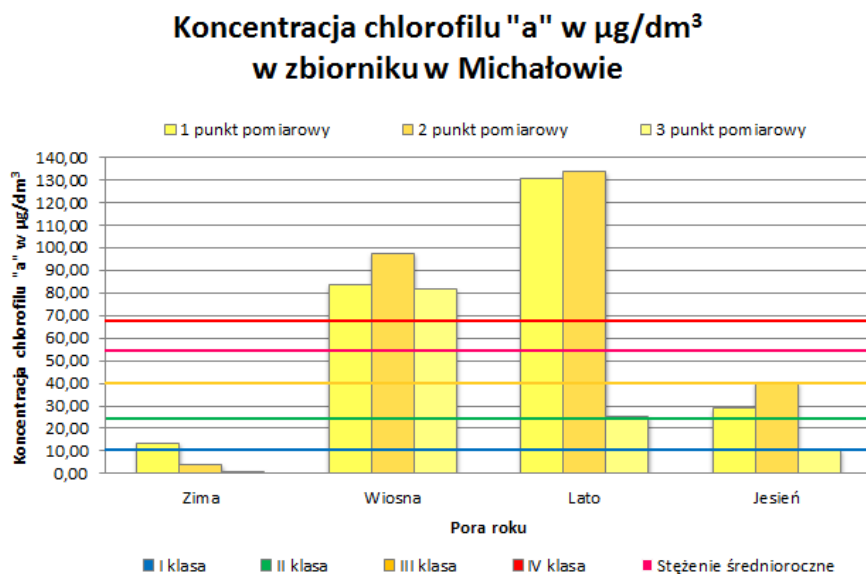
Rysunek 10. Koncentracja chlorofilu „a” w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w zbiorniku na Krasnej Rzecze

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 11. Koncentracja chlorofilu „a” w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w zbiorniku Turośń

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 12. Koncentracja chlorofilu „a” w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w zbiorniku w Michałowie

Źródło: Opracowanie własne

Chlorofil „a”, a raczej jego koncentracja jest bezpośrednim wskaźnikiem zawartości biomasy glonów, czyli stanu troficznego wód [2, 20]. Podczas przeprowadzonych badań polegających na określeniu stężenia chlorofilu „a” w analizowanych zbiornikach retencyjnych, w trakcie całego okresu badawczego odnotowano sezonowe występowanie tego wskaźnika. Odnosząc się do zależności między współczynnikiem Schindlera i klasyfikacją wyznaczoną na jego podstawie, stwierdzono, że pomimo wielokrotnego przekroczenia IV klasy jakości wód przez stężenie chlorofilu „a”, w wodach analizowanych zbiorników retencyjnych występowały odpowiednie wartości tego wskaźnika dla panujących warunków atmosferycznych w poszczególnych porach roku.

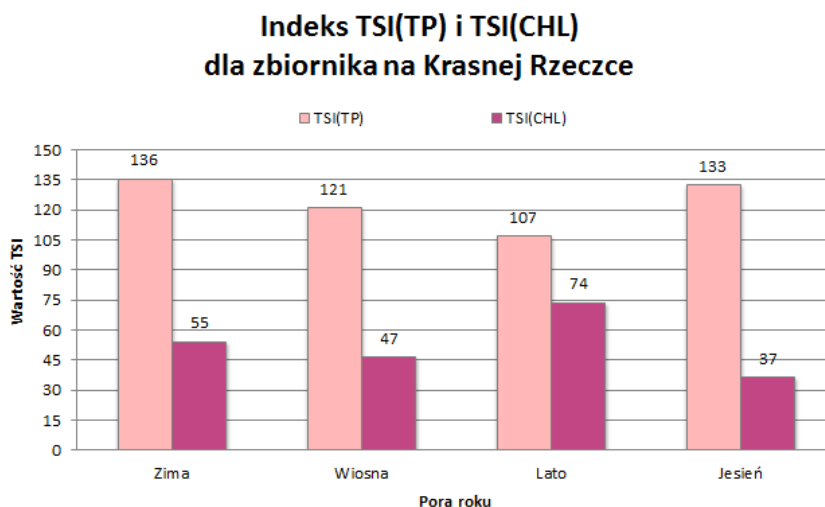
W przeciwieństwie do stężeń azotu i fosforu ogólnego, koncentracja chlorofilu „a” nie wykazywała zbliżonych do siebie wartości między zbiornikami w większości okresów badawczych, ponieważ jedynie pora letnia odznaczała się podobnymi granicami stężeń analizowanego

parametru, co mogło świadczyć o różnorodności biomasy występującej w poszczególnych akwenach.

Układ stężeń dla danych pór roku we wszystkich trzech zbiornikach, mimo otrzymanych różnych wartości koncentracji chlorofilu „a” przedstawiał się podobnie. Niskie stężenia zimą 2014 roku ulegały zwiększeniu na przełomie okresu wiosenno-letniego, osiągając najwyższe stężenia latem, a następnie ponownie malały jesienią 2015 roku. Zimą, koncentracja chlorofilu „a” osiągała niskie wartości ze względu na niską temperaturę otoczenia oraz występowanie zaobserwowanej na wszystkich zbiornikach pokrywy lodowej, która blokując przenikanie promieni świetlnych do toni wodnej całkowicie wstrzymywała życie biologiczne w zbiornikach. Zanikanie pokrywy lodowej, umożliwiając dostęp światła oraz stopniowe wzrost temperatury powietrza i zbiornika powyżej 5°C skutkowało ponownym rozpoczęciem kolejnego sezonu wegetacyjnego w zbiornikach, który zachodził intensywniej wraz z dalszym wzrostem temperatury. Latem, najwyższe stężenia spowodowane były występowaniem odpowiednich warunków sprzyjających bujnemu rozwojowi procesu fotosyntezy i okresu wegetacyjnego, z kolei po jego zakończeniu, jesienią, obumieranie organizmów wodnych wchodzących w skład fitoplanktonu wpływało na zmniejszenie koncentracji chlorofilu „a” w zbiornikach [19, 20].

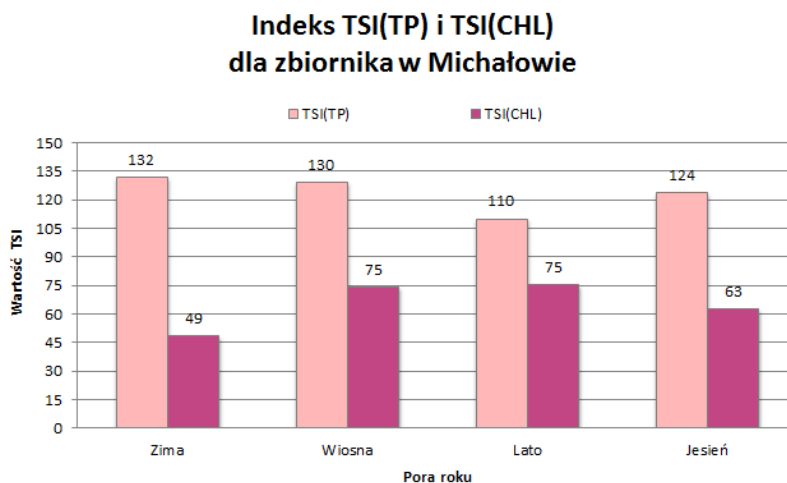
Indeks Carlsona - na podstawie uzyskanych wyników średnich stężeń chlorofilu „a” i fosforu ogólnego dla poszczególnych okresów badawczych obliczone i porównane między sobą zostały indeksy Carlsona każdego zbiornika retencyjnego. Indeks TSI jest bardzo popularnym i stosowanym na szeroką skalę wskaźnikiem, ze względu na wysoką wiarygodność wyników oraz stosunkowo proste wykorzystanie

i interpretację [4]. W niniejszej pracy wykorzystane zostały dwa z trzech wskaźników używanych do oceny stanu troficznego według indeksu Carlsona, mianowicie: stężenie fosforu ogólnego i koncentracja chlorofilu „a”. Określanie stanu trofii zbiorników na podstawie widzialności krążka Secchiego zostało pominięte w pracy ze względu na stosunkowo małe głębokości obiektów retencyjnych [2, 3].



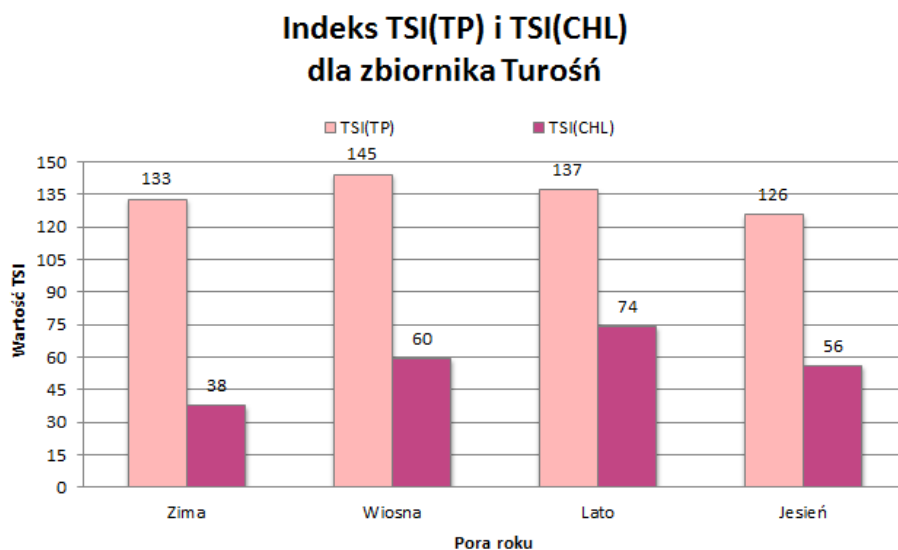
Rysunek 13. Indeks TSI(TP) i TSI(CHL) dla zbiornika na Krasnej Rzecze

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 14. Indeks TSI(TP) i TSI(CHL) dla zbiornika w Michałowie

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 15. Indeks TSI(TP) i TSI(CHL) dla zbiornika Turość

Źródło: Opracowanie własne

Wszystkie wody zbiorników, niezależnie od pory roku pod względem wyników TSI(TP) osiągały wartości >70 (rysunek 13-15) charakteryzując tym samym ich stan jako silnie hipertroficzny. Z kolei w przypadku wyników TSI(CHL) wartości wahały się zależnie od badanej pory roku w przedziałach 35-75 (rysunek 13-15), określając tym samym wody zbiorników, w większości jako eutroficzne.

Porównując otrzymane wyniki w oparciu o założenia przedstawione przez Roberta Carlsona dla indeksów TSI, wyższe wartości TSI(TP) świadczą o ograniczeniu biomasy glonów w wodach analizowanych zbiorników przez fosfor ogólny [2,3]. Reasumując, istotnym elementem w procesach rozwoju eutrofizacji jest koncentracja chlorofilu „a”, jednak czynnikiem pobudzającym i ograniczającym ten mechanizm w analizowanych zbiornikach retencyjnych jest głównie fosfor [23].

4. Wnioski

1. Wszystkie zbiorniki retencyjne wskazują na występowanie sezonowych zmian oznaczanych parametrów a także wykazują sporadycznie występujące, na ogół słabe zdolności do samooczyszczania wód spowodowane między innymi niewielką głębokością obiektów i dużym obciążeniem biogenami ze strony zlewni.
2. Na podstawie współczynnika Schindlera obliczonego dla każdego zbiornika, stwierdzono przynależność wszystkich akwenów do III klasy podatności na degradację, w wyniku czego, pomimo różnorodnego wykorzystania i zagospodarowania zlewni, większa ilość wykonywanych oznaczeń osiągała podobne przedziały wartości dla każdego z trzech zbiorników.
3. W każdym zbiorniku parametrem najbardziej obciążającym stan jakości wody jest stężenie fosforu ogólnego, natomiast najmniejsze znaczenie w procesie eutrofizacji zbiorników ma stężenie azotu ogólnego, które w ponad 75% odnotowanych wyników mieściło się w granicach I klasy jakości, co świadczyło o bardzo dobrym stanie wód pod względem zasobności w związki azotu.
4. Największe koncentracje chlorofilu „a” odnotowane zostały latem, w środkowym punkcie zbiornika wykazując zależność między rozwojem biomasy glonów a prędkością przepływu wody.
5. Na podstawie indeksu Carlsona opartego na stężeniu fosforu ogólnego, uzyskane wartości TSI(TP) dla każdego zbiornika charakteryzują wody jako silnie hipertroficzne, natomiast wartości indeksu TSI opierające się na koncentracji chlorofilu „a”, czyli TSI(CHL) w zależności od

zbiornika wskazują na zmienne stany troficzne, w większości eutroficzne.

6. Uzyskane zależności między TSI(TP) i TSI(CHL) wskazują na dominację stężenia fosforu ogólnego jako czynnika decydującego o procesach eutrofizacji analizowanych zbiorników w okresie objętym badaniami.

Literatura:

1. Śliwka M.: *Rozprawa doktorska - Zastosowanie stymulacji laserowej wybranych gatunków hydrofitów do zwiększenia ich zdolności bioremediacyjnych*. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2007.
2. Szatyłowicz E., Siemieniuk A.: *Przegląd metod oceny stanu troficznego wód powierzchniowych*. Inżynieria Środowiska - Młodym Okiem Monografie Tom 4, Wody powierzchniowe i podziemne, Białystok 2014, str. 144-148.
3. Carlson R. E.: *A trophic state index for lakes*. Limnology and Oceanography 1977, t. 22.
4. Kowalewski Z.: *Metody oceny stanu troficznego wód powierzchniowych*, Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych, Kraków 2009.
5. Neverova-Dziopak E.: *Podstawy zarządzania procesem eutrofizacji antropogenicznej*, wyd. AGH, Kraków 2010.
6. Chełmicki W.: *Woda: zasoby, degradacja, ochrona*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków

- do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska. Dz. U. z 2014 roku, poz. 1880.
8. Siemieniuk A., Szczykowska J.: *Jakość wód w zbiornikach małej retencji na terenach rolniczych woj. podlaskiego*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 2009.
 9. Nieopublikowane materiały Nadleśnictwa Dojlidy.
 10. Geoportal. <http://mapy.geoportal.gov.pl>, dostęp 01.01.2016.
 11. Późniak M.: *Instrukcja gospodarowania wodą, obsługi, utrzymania i eksploatacji. Obiekt: Zbiornik Małej Retencji pn.: „Michałowo”*. Białystok 2008.
 12. Marszałek M.: *Budowa zbiornika małej retencji „Turośń” na rzece Turośniance gm. Turośń Kościelna, woj. podlaskie*, Białystok 2009.
 13. OpenStreetMap. <https://www.openstreetmap.org>, 01.01.2016.
 14. HACH Company. *WATER ANALYSIS HANDBOOK 2nd Edition*. HACH COMPANY, Loveland, Colorado U.S.A. 1989/1992.
 15. Posz G.: *Wybrane pomiary fizykochemiczne*. Pod Kontrolą. Automatyka i pomiary 2010, nr 12.
 16. PN-86-C-05560/02. Woda i ścieki. Badania zawartości chlorofilu w wodach powierzchniowych. Oznaczanie chlorofilu alfa w glonach planktonowych metodą spektrofotometryczną monochromatyczną z poprawką na feopigmenty alfa.
 17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych. Dz. U. z 2014 roku, poz. 1482.

18. Bielicka A., Bojanowska I., Ganczarek P., Świerk K. *Tlen – gwarancja życia w zbiornikach wodnych*. Zakład Inżynierii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Gdańsk.
19. Jasiewicz Cz., Baran A. *Rolnicze źródła zanieczyszczeń wód - biogeny*. Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza w Krakowie, Kraków 2006.
20. Szczukowska J., Oszczapińska K.: *Chlorofil „a” w badaniach stanu troficznego wód powierzchniowych na przykładzie zbiornika Topiło*. Inżynieria Środowiska - Młodym Okiem Monografie Tom 4, Wody powierzchniowe i podziemne, Białystok 2014, str. 120-143.
21. Mazurkiewicz-Boroń G.: *Environmental characteristic of effluents of the Dobczyce Reservoir indices*. Acta Hydrobiol. 30 1988, str. 287–296.
22. Appan A., Ting D. S.: *A laboratory study of sediment phosphorus flux in two tropical reservoirs*. Water Science and Technology 1996, nr 34 (7-8), str. 45-52.
23. Bieroński J. *Zbiorniki małej retencji - problemy funkcjonowania*. Uniwersytet Wrocławski, Instytut Geografii i Rozwoju Regionalnego, Zakład Geografii Fizycznej, Wrocław.

Piotr Jachimowicz¹⁾, Przemysław Kacprzyk²⁾

Sebastian Niestępski³⁾, Adriana Osńska⁴⁾

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

ul. Oczapowskiego 2, 11-719 Olsztyn

¹⁾p.jachimowicz92@gmail.com, ²⁾przemek-kacprzyk@wp.pl

³⁾niestepski.sebastian@gmail.com, ⁴⁾ada.os19@tlen.pl

Porównanie jakości mikrobiologicznej wody wodociągowej i konsumenckiej

*Comparison of the microbiological quality
of tap and consumer water*

Słowa kluczowe: *woda wodociągowa, woda konsumencka, analiza sanitarno-bakteriologiczna, drobnoustroje*

Keywords: *tap water, consumer water, sanitary- bacteriological analysis, pathogens*

Streszczenie: Głównym i podstawowym źródłem wody dla ludzkości jest woda dostarczana za pomocą systemu wodociągowego, co oznacza konieczność ciągłego monitoringu jej jakości. Zmiany jakości wody wodociągowej są zagadnieniem o bardzo istotnym znaczeniu poznawczym i aplikacyjnym. Jakość u odbiorców (konsumentów) może się różnić od tej jaka znajduje się w sieci wodociągowej. Celem badań było porównanie jakości mikrobiologicznej wody wodociągowej i konsumenckiej. Próbkę wody do badań pobrano z 5 kurków w budynku przy ulicy Prawocheńskiego 1 w Olsztynie. Zróżnicowanie próbek na próbki wody wodociągowej i konsumenckiej nastąpiło poprzez ich pobór. Próbkę wody wodociągowej pobierano do szklanych butelek z tych samych kurków co wodę konsumencką ale z zachowaniem wytycznych podanych przez polskie Normy ISO 19458 (zdejmowanie wylewek, opalanie kurków, splukiwanie wody). Próbkę wody konsumenckiej pobierano bez zachowania zaleceń normy również do szklanych butelek. W pobranych próbkach wody badano: ogólną liczbę bakterii psychrofilnych, ogólną liczbę bakterii mezofilnych, liczbę bakterii z grupy coli, *Escherichia coli* oraz paciorkowców kałowych. Uzyskane wyniki przeliczono na jednostki tworzące kolonie na 100ml w przypadku bakterii z grupy coli, *Escherichia coli* oraz

paciorowców kałowych oraz na ml w przypadku bakterii psychrofilnych i mezofilnych. Uzyskane wyniki badań jednoznacznie pokazują znacznie większą liczbę mikroorganizmów znajdujących się w wodzie konsumenckiej niż w wodzie wodociągowej, co związane jest z występowaniem biofilmu oraz częstotliwością eksploatacji poszczególnych kurków (kranów).

1. Wstęp

Woda przeznaczona do picia powinna się odznaczać takimi cechami chemicznymi i biologicznymi, aby była smaczna i orzeźwiająca oraz przede wszystkim zdrowa. Z biologicznego i chemicznego punktu widzenia woda pitna powinna być wolna od żywych i obumarłych mikroorganizmów. Dopuszcza się w niej obecność mikroorganizmów niechorobotwórczych, które jednak nie mogą występować w takich ilościach, aby zmieniały jej wygląd lub właściwości fizykochemiczne. W wodzie pitnej nie mogą występować żadne formy patogenne [1].

Mimo stosowania różnych technik procesów uzdatniania oraz dezynfekcji wody, bardzo często do przewodów wodociągowych dostają się różnorodne drobnoustroje, które mogą pochodzić wprost z filtrów lub dostawać się z zewnątrz w wyniku nieszczelności spójnię rur lub uszkodzeń przewodów wodociągowych. Do ważniejszych drobnoustrojów występujących w rurach wodociągowych należą:

- bakterie żelaziste: (*Gallionella ferruginea*, *Leptotrix ochraceae*, *Cenotrix polyspora*) ze względu na swoje właściwości morfologiczne i fizjologiczne mogą tworzyć w przewodach osady wodorotlenku żelazowego i powodować zarastanie rur,
- bakterie manganowe: (*Leptotrix echinata*) magazynują wodorotlenek manganu, tworząc osady zanieczyszczające przewody wodociągowe,

- bakterie siarkowe: (*Baggiatoa alba*, *Triotrix nivea*) rozwijają się masowo na filtrach i rozkładają związki organiczne, wydzielając toksyczny H_2S [2].

1.1. Aspekty prawne w jakości mikrobiologicznej wód

Woda pitna powinna być bezbarwna i pozbawiona zawiesin oraz zapachu i smaku. Zawartość poszczególnych związków chemicznych dopuszczalnych w wodzie przeznaczonej do picia oraz parametry sanitarno-bakteriologiczne określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [3].

Tabela 1. Wymagania mikrobiologiczne jakim powinna odpowiadać woda pitna

Parametr	Najwyższa dopuszczalna wartość parametru w próbce wody	
	Liczba mikroorganizmów [jtk]	Objętość próbki [ml]
Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C po 72h	Bez nieprawidłowych zmian	1
Bakterie grupy coli	0	100
<i>Escherichia coli</i>	0	100
Enterokoki	0	100
<i>Clostridium perfringens</i> (wraz ze sporami)	0	100

Źródło: Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia

2.1. Biofilm

Błona biologiczna (biofilm) stanowi duże skupisko mikroorganizmów w sieci wodociągowej. Siedlisko to jest głównym miejscem występowania i namnażania mikroorganizmów stanowiących zagrożenie sanitarne dla konsumentów wody. Stanowi je zespół komórek związanych nieodwracalnie (tzn. nieusuwany wraz z prądem wody) z abiotyczną lub biotyczną powierzchnią stałą, otoczony substancjami polimerycznymi. Tworzy się on zarówno na wewnętrznej powierzchni przewodów wodociągowych jak i na granicy faz. W procesie powstawania biofilmu można wyróżnić dwa następujące po sobie etapy: adhezję komórek bakteryjnych do powierzchni fazy stałej lub interfazy oraz ich kolonizację. Adhezję ułatwia chropowatość powierzchni przewodów oraz hydrofobowy charakter ściany komórkowej niektórych mikroorganizmów. Intensywność tego procesu zależy od oddziaływania sił elektrostatycznych i hydrofobowych, sił van der Waalsa, temperatury, i ruchliwości bakterii. Kolonizacji sprzyja zlepianie komórek zewnątrzkomórkowymi substancjami polimerycznymi wytwarzanymi przez mikroorganizmy, będących hydrożelami złożonymi z cukrów, białek, tłuszczów i glikopeptydów [4].

Budowa biofilmów jest bardzo zróżnicowana i zależy od właściwości organizmów wchodzących w ich skład oraz warunków środowiska wzrostu. Mogą one być cienkimi niejednolitymi monowarstwami komórkowymi w formie „łat”, grubymi śluzowatymi masami lub złoгами utworzonymi ze struktur nitkowatych. Zlepione substancjami polimerycznymi mikroorganizmy wraz z cząsteczkami mineralnymi i produktami korozji przewodów wodociągowych tworzą specyficzne siedliska, które w zależności od kształtu i grubości skupisk biocenozy oraz

ich lokalizacji w sieci cechują zróżnicowane warunki abiotyczne takie jak odczyn pH, potencjał redoks, stężenie tlenu i substancji odżywczych. Mikroorganizmy znajdujące się w obrzeżach biofilmu mają lepszy dostęp do substratów pokarmowych i tlenu, ale są bardziej narażone na działanie niekorzystnych czynników środowiskowych, w tym na działanie środków dezynfekujących. Daje to możliwość rozwoju w biofilmie mikroorganizmów o zróżnicowanych wymaganiach pokarmowych i środowiskowych. Dojrzewanie i rozwój biofilmu jest wprost proporcjonalne do stężenia substratów pokarmowych w wodzie i jej temperatury, a odwrotnie proporcjonalne do stężenia środków dezynfekcyjnych, prędkości przepływu wody i średnicy rurociągu [4].

Pierwszymi mikroorganizmami w powstawaniu biofilmu są bakterie chemoautotroficzne, których wzrost zabezpieczają niewielkie ilości związków mineralnych (tab.2). Ich zautolizowane komórki są źródłem związków organicznych dla heterotrofów, których liczba stopniowo zwiększa się wraz z nasileniem tego procesu oraz dopływem organicznych związków węgla, azotu i fosforu wraz z wodą dystrybuowaną siecią wodociągową. Wśród tych mikroorganizmów wykrywane są w biofilmie bakterie redukujące siarczyny, bakterie nitryfikacyjne i denitryfikacyjne, liczne bakterie patogenne i oportunistyczne patogenne oraz grzyby.

Tabela 2. Typy mikroorganizmów tworzących biofilm

Rodzaj mikroorganizmów		Nazwa mikroorganizmu
Mikroorganizmy chemoautotroficzne	Bakterie utleniające żelazo i mangan	<i>Gallionella ferrunginea</i>
		<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
		<i>Leptothrix</i>
	Bakterie utleniające siarkę	<i>Crenothrix</i>
		<i>Beggiatoa sp.</i>
		<i>Acidithiobacillus</i>
Mikroorganizmy heterotroficzne	Bakterie redukujące siarczany	<i>Desulfovibrio</i>
	Bakterie patogenne i oportunistycznie patogenne	<i>Clostridium perfringens</i>
		<i>Salmonella</i>
		<i>Escherichia</i>
		<i>Staphylococcus</i>
		<i>Pseudomonas</i>
		<i>Aeromonas</i>
		<i>Legionella</i>
		<i>Mycobacterium,</i>
		<i>Corynebacterium</i>
<i>Acremonium sp.</i>		
Oportunistyczne patogenne grzyby	<i>Cladosporium sp.</i>	
	<i>Fusarium sp.</i>	
	<i>Phialophora sp.</i>	
	<i>Penicillum sp.</i>	
		<i>Sporocybe sp.</i>

Źródło: Grabińska-Loniewska A., Siński E., Mikroorganizmy chorobotwórcze i potencjalnie chorobotwórcze w ekosystemach wodnych i sieciach wodociągowych

Rozwój biofilmu zależy także od rodzaju materiału z którego wykonana jest cieć wodociągowa. Szybszy rozwój następuje na powierzchniach wykonanych z metali (żeliwo, stal) aniżeli na powierzchniach z materiałów syntetycznych, a hamowanie wzrostu ma miejsce na powierzchniach wykonanych z miedzi i pokrytych powłokami ochronnymi zawierającymi rtęć. Występowanie biofilmu w systemach dystrybucji wody stwarza wiele problemów. Główne wyszczególniono poniżej:

- Zanieczyszczenie wody mikroorganizmami, wśród nich mikroorganizmami potencjalnie chorobotwórczymi;
- przyczynianie się do przeżywania patogenów w wodzie,
- wzrost zapotrzebowania na utleniające środki dezynfekcyjne. Wolny chlor w stężeniu 1-5mg Cl_2/l nie penetruje biofilmu i nie inaktywuje bakterii,
- powstawanie nieprzyjemnego smaku i zapachu, a także brązowego zabarwienia,
- wzmaganie korozji mikrobiologicznej sieci wodociągowej,
- zwiększenie spadku ciśnienia wody w sieci spowodowane zwiększeniem szorstkości powierzchni przewodów wodociągowych [5].

2.2. Osady wewnętrzne

Potencjalnym miejscem występowania mikroorganizmów chorobotwórczych i potencjalnie chorobotwórczych w sieci wodociągowej są także osady wewnętrzne. Powstają one przy braku stabilności chemicznej i biologicznej dystrybuowanej wody, przy małej prędkości przepływu wody lub jej stagnacji. Warunki takie panują w końcówkach

sieci wodociągowej i w przewymiarowanych systemach wodociągowych. Z wielu wyników badań wynika, że siedliska te są odpowiednie do bytowania zarówno mikroorganizmów heterotroficznych jak i chemoautotroficznych, głównie bakterii utleniających żelazo.

Gromadzenie osadów w sieci wodociągowej ogranicza dużą i stałą prędkość przepływu wody. Natomiast gwałtowny i zbyt duży wzrost prędkości przepływu wody powoduje wypłukiwanie i uruchamianie zanieczyszczeń zdeponowanych w osadach, co powoduje wzrost stopnia wtórnego zanieczyszczenia wody. Zjawisko to nasila się podczas dużych chwilowych rozbiorów wody oraz po włączeniu przewodów wodociągowych do eksploatacji po przerwie w dostawie wody [6].

3. Zagrożenia zdrowotne człowieka

Woda odgrywa bardzo ważną rolę w przenoszeniu wielu mikroorganizmów chorobotwórczych dla człowieka. Razem z wodą mogą być przenoszone wirusy i bakterie chorobotwórcze oraz cysty i jaja pasożytów przewodu pokarmowego człowieka.. Długość ich przeżycia w środowisku wodnym zależy od wielu czynników. Przede wszystkim należy wymienić indywidualną odporność wirusów i poszczególnych gatunków bakterii patogennych na zmianę warunków termicznych, jakie panują w wodzie.

Bakterie patogenne charakteryzują się zdolnością do rozwoju w innych wielkokomórkowych organizmach, stwarzają dla nich mniejsze lub większe problemy zdrowotne. Główne rodzaje bakterii chorobotwórczych przenoszonych przez wodę oraz wywoływane choroby przez bakterie przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Główne rodzaje bakterii chorobotwórczych przenoszonych przez wodę

Bakterie chorobotwórcze	Choroby
<i>Salmonella typhi</i>	
<i>Salmonella paratyphi</i>	Dur brzuszny
<i>Salmonella senadi</i>	
<i>Shigella dysenteriae</i>	
<i>Shigella para dysenteriae</i>	Czerwonka, ostre zapalenie żołądka, biegunki
<i>Shigella flexneri</i>	
<i>Escherichia coli</i>	Zakażenie pałeczkami okrężnicy, ostre biegunki
<i>Pastteurella tularensis</i>	Tularemia
<i>Vibrio cholerae</i>	Cholera
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	Gruźlica płuc
<i>Legionnella</i>	Ostre zapalenie płuc
<i>Leptospira</i>	Żółtaczka krętkowa, leptospiroza
<i>Bacillus cereus</i>	Zatrucia pokarmowe, nieżyt żołądka i jelit
<i>Clostridium perfringens</i>	
<i>Clostridium tetani</i>	Tężec
<i>Yersinia enterocolitic</i>	Nieżyt żołądka i jelit
<i>Yersinia pseudotuberculosis</i>	Zapalenie węzłów chłonnych krezki

Źródło: Nawrocki J., Uzdatnianie wody - procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne

Wirusy są bardziej odporne niż bakterie na wiele czynników środowiska zewnętrznego, a wywoływane przez nie choroby mają charakter ostrych infekcji z wysokim odsetkiem śmiertelności. Wirusy, które z wodą do picia mogą się dostawać do organizmu człowieka mogą

być również przyczyną wielu chorób. Główne rodzaje tych wirusów oraz choroby, które wywołują przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Wirusy chorobotwórcze występujące w wodzie i rodzaje spowodowanych przez nie infekcji

Wirusy	Infekcja
<i>Poliovirus</i>	Choroba Heinego-medina
<i>Coxsackivirus A</i>	Zapalenie opon mózgowych, zapalenie mięśni
<i>Coxsackivirus B</i>	Zapalenie opon mózgowych, zapalenie mięśnia sercowego, endemiczny ból klatki piersiowej
<i>ECHO-virus</i>	Zapalenie opon mózgowych
<i>Hepatitis virus A</i>	Zapalenie wątroby
<i>Norwalk agent</i>	Sporadyczny nieżyt żołądka i jelit
<i>Rotavirus</i>	Wymioty

Źródło: Nawrocki J., Uzdatanianie wody- procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne

W wodzie do picia mogą się także znajdować się też znajdować cysty pierwotniaków oraz jaja robaków będących pasożytami przewodu pokarmowego człowieka. Charakteryzują się one bardzo dużą odpornością na warunki środowiska wodnego oraz na procesy uzdatniania wody. Wśród przedstawicieli robaków pasożytniczych szczególne zagrożenie stwarzają te, które w swoim cyklu rozwojowym nie wymagają żywiciela pośredniego, a człowiek jest dla nich ostatecznym i jedynym żywicielem [7].

4. Dezynfekcja wody

Dezynfekcja wody to proces, którego zadaniem jest zniszczenie lub inaktywacja organizmów patogennych. Dla uzyskania dobrego efektu

ważny jest dobór odpowiedniego środka dezynfekcyjnego oraz ustalenie warunków skutecznej dezynfekcji – wielkości dawki początkowej i czasu kontaktu dezynfektanta [8].

Dezynfekcja była jednym z głównych czynników, które powstrzymały na początku XX w. masowe epidemie chorób (np. cholery, dur brzuszny czy tyfusu). Z tych właśnie powodów dezynfekcja wody i zapewnienie jej czystości mikrobiologicznej jest uważane za główne zadanie stacji uzdatniania wód. Uzdatnianie wody nigdy nie powinno być kompromisem między czystością mikrobiologiczną a czystością chemiczną wody. Ryzyko związane z zanieczyszczeniami chemicznymi wody (np. ubocznymi produktami dezynfekcji) jest o wiele rzędów wielkości mniejsze niż ryzyko zachorowania w razie spożycia wody zawierającej organizmy patogenne.

Dobry środek dezynfekcyjny powinien odpowiadać następującym kryteriom:

- charakteryzować się dużą siłą bakteriobójczą i wirusobójczą w stosunku do wszystkich patogenów, które znajdują się w wodzie i niszczyć je w wyznaczonym czasie,
- zabezpieczać wodę przed jej wtórnym zakażeniem w sieci wodociągowej,
- nie wytwarzać w wodzie związków toksycznych,
- nie wpływać ujemnie na cechy organoleptyczne wody – jej smak i zapach [8].

W technologii uzdatniania wody dezynfekcja jest ostatnim etapem tego procesu. Wśród stosowanych w skali technicznej metod dezynfekcji wyróżnia się metody chemiczne oraz metody fizyczne.

Dezynfekcja metodami chemicznymi polega na wprowadzeniu do wody silnych utleniaczy, jakimi są: chlor gazowany, chlorany (I), tlenek chloru (IV) chloraminy mineralne i organiczne, ozon oraz jod.

Chlor i jego pochodne stanowią ważną grupę związków chemicznych używanych do dezynfekcji wody. W większości krajów, także w Polsce, najczęściej do celów dezynfekcji stosuje się chlor gazowany, rzadziej używany jest tlenek chloru (IV) i ozon, natomiast chloraminy oraz promieniowanie ultrafioletowe są tylko sporadycznie stosowane [8].

4.1. Chlor

Chlor do dezynfekcji wody po raz pierwszy został zastosowany w 1896 roku. Chlor w dalszym ciągu pozostaje najpowszechniej stosowanym środkiem dezynfekcyjnym dzięki swojej skuteczności i stosunkowo niskiej cenie. W połowie lat siedemdziesiątych XX w. okazało się, że chlor jest przyczyną powstawania wielu produktów ubocznych, w tym także takich, które uważa się za szkodliwe dla zdrowia. Współczesne technologie uzdatniania potrafiły jednak znacząco obniżyć zapotrzebowanie wody na chlor poprzez eliminację znacznej części materii organicznej we wcześniejszych stadiach uzdatniania wody. Wskutek tego jest możliwe dalsze wykorzystywanie chloru do dezynfekcji końcowej wody, a powstające produkty uboczne nie przekraczają dozwolonych stężeń.

Bakteriobójcze działanie chloru można wyjaśnić za pomocą reakcji chemicznej HClO z enzymami komórkowymi, decydującymi o metabolizmie bakterii. Chlor atakuje prawdopodobnie enzym, dehydrogenazę fosfotriozy, występujący prawie we wszystkich komórkach

i będącym nieodzownym czynnikiem w procesie utleniania glukozy w komórce. Możliwe jest również zaatakowanie przez chlor innych enzymów, jednakże dehydrogenaza jest szczególnie wrażliwa na jego działanie utleniające, gdyż reaguje on z grupami tiolowymi SH tego enzymu, utleniając je do grup disiarczkowych, co jest równoważne zablokowaniu enzymu [9].

Nie daje to jednak pełnej odpowiedzi na chemizm bakteriobójczego działania chloru, gdyż enzymy wyodrębnione z komórki są jednakowo podatne na działanie różnych środków utleniających, jak H_2O_2 i KMnO_4 , które na komórki bakteryjne działają znacznie słabiej niż chlor. Wynika stąd, że muszą tu działać jeszcze inne czynniki, jak np. prędkość dyfuzji czynnika dezynfekującego przez ścianę komórkową i błonę cytoplazmatyczną; prędkość ta decyduje o stężeniu środka wewnątrz komórki. Tak więc nie tyle siła utleniająca HClO decyduje o jego przewadze nad innymi utleniaczami, ile raczej mały rozmiar jego cząsteczki i obojętność elektryczna, co pozwala na łatwe przenikanie HClO przez ścianę komórkową. Szybkość dyfuzji pokazują, że substancje hydrofobowe przechodzą łatwiej, podczas gdy jony właściwie nie dyfundują [9].

4.2. Ozon

Silne właściwości utleniające ozonu zostały pierwszy raz wykorzystane do dezynfekcji wody w 1886 r. we Francji. W roku 1893 został zastosowany na dużą skalę w Holandii. Poza silnym działaniem bakteriobójczym, ozon jest bardzo skutecznym środkiem wirusobójczym oraz działa silnie niszcząco na formy przetrwalne bakterii oraz cysty i jaja pasożytów. Ozon, jako bardzo silny utleniacz, działa na ścianę komórkową

bakterii, zwiększając jej przepuszczalność i powodując lizę komórki. Kontakt ozonu ze ścianą komórkową powoduje jej reakcję z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi występującymi w lipidach. W wyniku ozonolizy następuje rozkład cząsteczki, w miejscu podwójnego wiązania między atomami węgla, na fragmenty o krótszych łańcuchach. Produktami przejściowymi są najczęściej ozonki – na ogół związki nietrwałe. Szczególnie łatwo rozpadają się one w środowisku wodnym. Lipidy są ważnym składnikiem budulcowym nie tylko ściany komórkowej, lecz także błony cytoplazmatycznej osłaniającej protoplast. Jak przypuszcza się, jedna komórka bakteryjna może mieć w lipidach ściany komórkowej 10^8 podwójnych wiązań między atomami węgla. Spowodowana przez ozonolizę duża przepuszczalność ściany komórkowej sprawia, że cząsteczki ozonu bardzo gwałtownie wnikają w głąb protoplastu i niszczą struktury wewnątrzkomórkowe. Oprócz reakcji z grupami tiolowymi białek, ozon działa również na kwasy nukleinowe, powodując zmianę ich rozpuszczalności i wyciek z komórki.

Ozon inaktywuje również bardzo skutecznie wirusy. Jego działanie w tym przypadku jest podobne do działania na bakterie, gdyż wirusy też są zbudowane z białka i kwasów nukleinowych. Dawka 0,4 mg O_3 /l w ciągu 4 min jest wystarczająca do zabicia wszelkich bakterii patogennych i wirusów polio z wody [7].

4.3. Promieniowanie ultrafioletowe

Bakteriobójcze właściwości promieni UV po raz pierwszy zostały stwierdzone w 1877 roku przez Downesa i Blaunta, a w 1910 roku pierwszy raz wykorzystano je do dezynfekcji wody do picia. Światło ultrafioletowe jest promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali

od 100 do 400 nm. Zakres ten składa się z trzech przedziałów: UV-A, UV-B i UV-C. Ten ostatni przedział, obejmujący zakres o długości fali od 200 do 280 nm, jest odpowiedzialny za bakteriobójcze działanie promieniowania ultrafioletowego. Maksymalne oddziaływanie tego promieniowania odpowiada długości fali 265 nm. W praktyce przy użyciu lamp rtęciowych otrzymuje się długość fali 253,7 nm, co odpowiada częstotliwości rezonansowej par rtęci, natomiast z wykorzystaniem lam antymonowych –długość fali 260nm [10].

Składnikami komórki bakteryjnej silnie pochłaniającymi promienie ultrafioletowe są zasady purynowe i pirymidynowe oraz zawarte w białkach aminokwasy aromatyczne. Promieniowanie ultrafioletowe, poza właściwościami bakteriobójczymi, wykazują także zdolności wywoływania mutacji. Bakteriobójczy i mutageny mechanizm działania promieniowania UV związany jest ze zmianami zachodzącymi w strukturze ważnych dla funkcjonowania komórki kwasów nukleinowych, głównie w kwasie dezoksyrybonukleinowym (DNA). Wywołane działaniem promieniowania UV zmiany w obrębie DNA są różnorodne: powstają dimery tyminy, cytozyny i mieszane dimery cytozynowo-tyminowe, a cytozyna ulega hydratacji [10].

Efekt bakteriobójczy związany jest jednak głównie z powstaniem dimerów tyminy między sąsiadującymi w tej samej nici DNA resztami tyminowymi. Ta zmiana może całkowicie zakłócić normalną replikację DNA i doprowadzić do śmierci komórki. Bardzo istotne jest dla prawidłowego procesu dezynfekcji jest ustalenie odpowiedniej dawki promieniowania UV. W badaniach nad bakteriobójczymi skutkami działania promieni ultrafioletowych ustalono, że zastosowanie tych promieni w dawkach niższych niż śmiertelne może działać stymulująco lub

bakteriostatycznie. Tak naświetlone bakterie mogą uruchomić mechanizmy reperujące uszkodzenia DNA. Natężenie tych procesów zależy nie tylko od dawki promieniowania UV, ale także od stanu fizjologicznego i warunków, w jakich znajdują się bakterie bezpośrednio po naświetlaniu [10].

5. Cel badań

Celem badań było porównanie jakości mikrobiologicznej wody wodociągowej i konsumenckiej, pobranej jednorazowo z pięciu (A-E) wybranych kurków w budynku na ulicy Prawocheńskiego 1 w Olsztynie. Ich jakość sprawdzono pod kątem ogólnej liczby bakterii z grupy coli, domniemanych *Escherichia coli*, enterokoków oraz ogólnej liczby bakterii hodowanych w 22 i 37°C.

6. Metodyka badań

Pobór próbek wody wodociągowej przebiegał według następującej procedury:

- Usunięcie wszelkich urządzeń przeciwzrzutowych, otwarcie kurka i przez około trzyminutowe spuszczenie wody w celu uzyskania stabilnych warunków pobrania próbki, następnie zamykając zawór.
- sterylizację kurka metalowego za pomocą płomienia pochodzącego z tamponu z waty nasączonego alkoholem (denaturatem),
- otwarcie kurka w celu spuszczenia wody przez następne 2-3 minuty,
- pobranie próbek do szklanych butelek (3/4 wysokości), z przestrzeganiem wszelkich zasad dotyczących jałowości.

W przypadku wody konsumenckiej proces poboru próbek polegał na bezpośrednim poborze wody po odkręceniu kurka, bez zabiegów poprzedzających.

Próbki wody o objętości 100 ml przepuszczono przez filtr membranowy o wielkości porów $0,45\ \mu\text{m}$, który następnie umieszczono na płytce z odpowiednim podłożem w celu hodowli następujących drobnoustrojów:

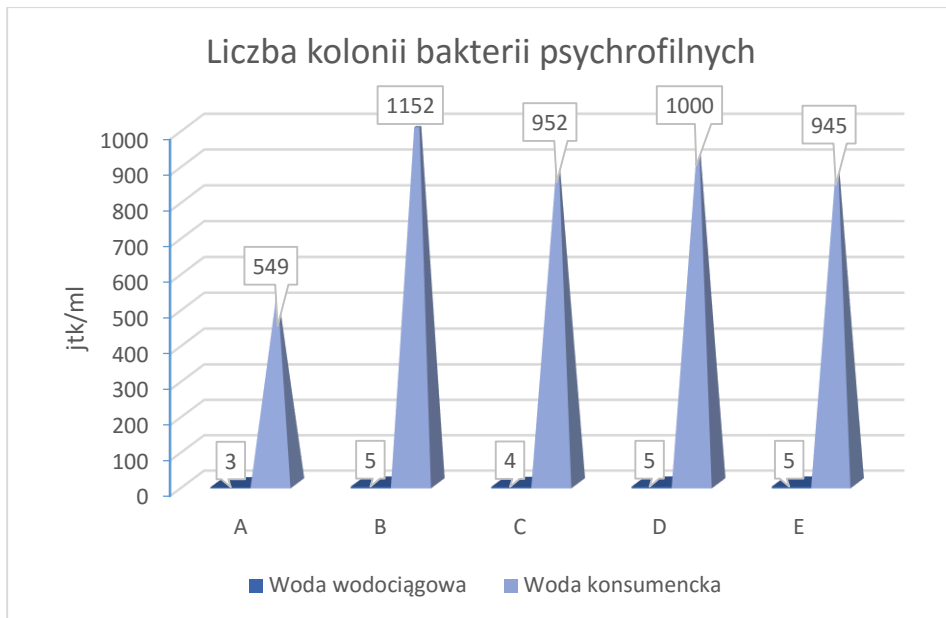
- bakterie grupy coli na podłożu Chromocult (inkubacja przez 24h w temperaturze 37°C),
- bakterii *Escherichia coli* na podłożu mFC (inkubacja przez 24h w temperaturze $44,5^{\circ}\text{C}$),
- enterokoków na podłożu Slanetza i Bartleya (inkubacja przez 48h w temperaturze 36°C).

W celu określenia ogólnej liczby bakterii wyrosłych w temperaturze 22 i 37°C wysiewano bezpośrednio na płytki Petriego 1 ml wody, a następnie zalewano je bulionem agarowym i inkubowano odpowiednio przez 72h lub 24h.

Po inkubacji zliczono wyrosłe kolonie na płytkach i określono jako jednostki tworzące kolonie (jtk)/100 ml wody, natomiast ogólną liczbę bakterii w 22 i 37°C wyrażano w jtk/ml.

7. Wyniki badań i dyskusja

7.1. Ogólna liczba bakterii psychrofilnych



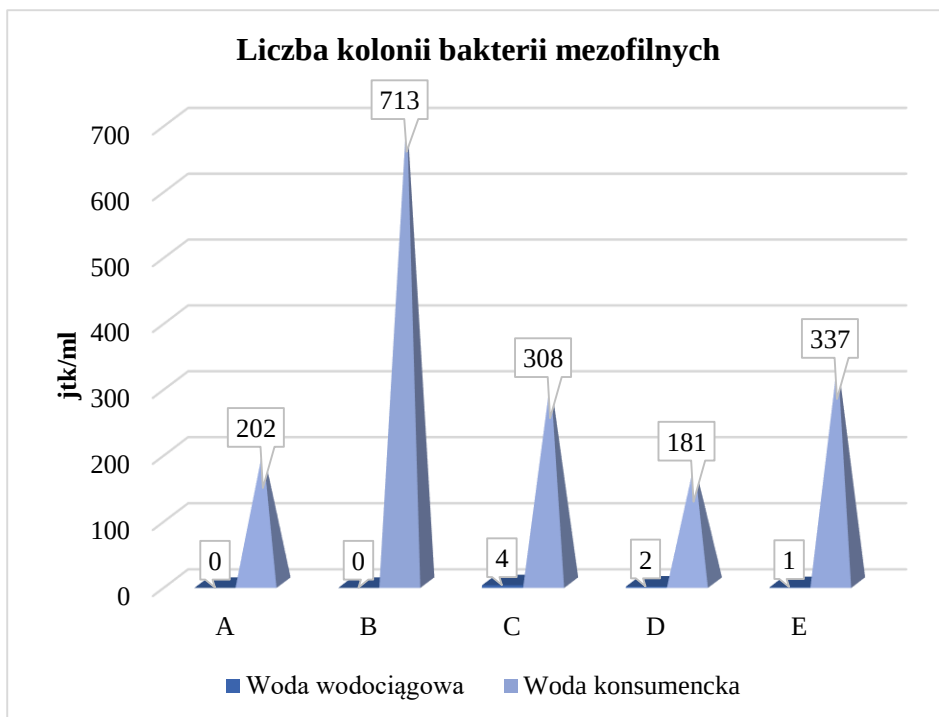
Rysunek 1. Liczba wyrosłych kolonii bakterii psychrofilnych

Źródło: Opracowanie własne

W wodzie wodociągowej we wszystkich badanych punktach poboru próbek stwierdzić można stały poziom ogólnej liczby bakterii w 22°C. Taka liczebność może świadczyć o małej ilości substancji odżywczych, która warunkowałaby wzrost mikroorganizmów. Liczebność tej grupy bakterii nie przekroczyła 5 jtk/ml.

Analizując wodę konsumencką zauważyć można znacząco większą liczbę bakterii psychrofilnych. W wodzie konsumenckiej ta liczebność sięgała już nawet ponad 10^3 jtk/ml.

7.2. Ogólna liczba bakterii mezofilnych



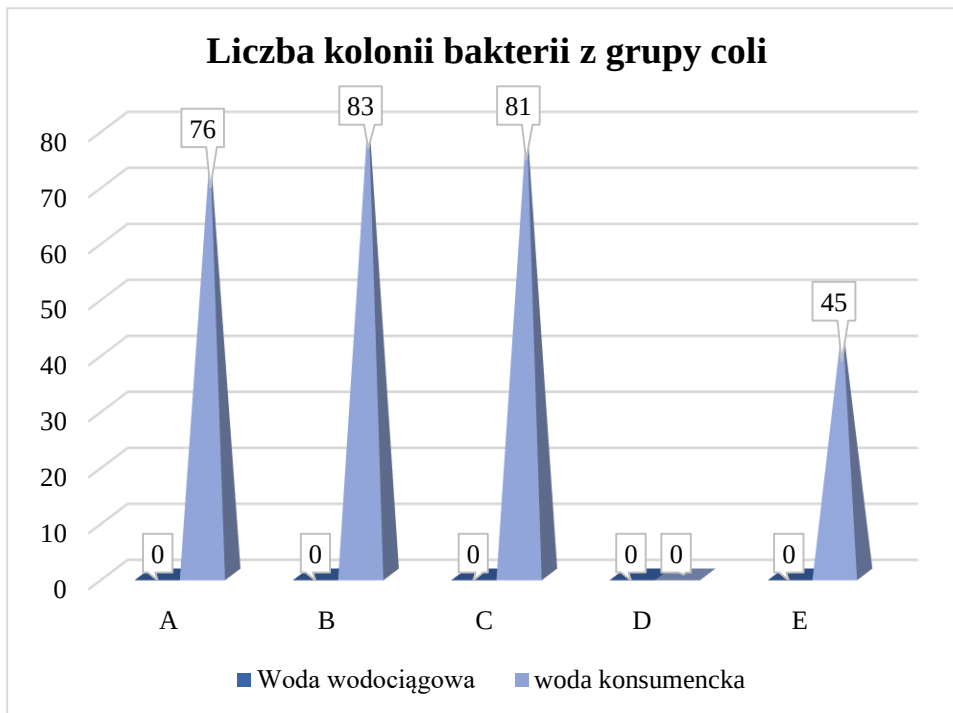
Rysunek 1. Liczba wyrosłych kolonii bakterii mezofilnych

Źródło: Opracowanie własne

W wodzie wodociągowej we wszystkich badanych punktach poboru próbek stwierdzić można stały poziom ogólnej liczby bakterii w 37°C. Takie tendencje u występujących bakterii psychrofilnych mogą świadczyć o małej ilości substancji odżywczych, która warunkowałyby wzrost mikroorganizmów.

Analizując wodę konsumencką zauważyć można znacząco większą liczbę bakterii psychrofilnych. W wodzie wodociągowej liczba tych bakterii nie przekroczyła 101 jtk/ml natomiast w konsumenckiej wahała się w zakresie od 181 do 713 jednostek tworzących kolonie.

7.3. Liczba bakterii z grupy coli



Rysunek 1. Liczba wyrosłych kolonii bakterii z grupy coli

Źródło: Opracowanie własne

W badanej wodzie wodociągowej nie stwierdzono występowania bakterii z grupy coli, co świadczy o przestrzeganiu jakości mikrobiologicznej wody zawartej w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia.

Liczebność tej grupy bakterii była o jeden wielkość wyższa w wodzie konsumenckiej niż w wodzie wodociągowej, co powodowało potencjalne zagrożenie stanu zdrowia konsumenta. Przyczyny tego zjawiska można rozpatrywać w rozwoju drobnoustrojów w formie

biofilmu, który automatycznie z odkręceniem kurka wydostaje się z systemu wodociągowego.

W przypadku wody konsumenckiej we wszystkich punktach poboru prób stwierdzono występowanie bakterii z grupy coli z wyjątkiem punktu badawczego „D”.

7.4. *Escherichia coli* oraz enterokoki

Nie stwierdzono występowania tych mikroorganizmów w badanych próbkach wody.

8. Wnioski

1. Woda wodociągowa dostarczana przez Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Olsztynie charakteryzowała się doskonałą jakością mikrobiologiczną.
2. Woda konsumencka nie spełnia jakości mikrobiologicznej zawartej w Rozporządzeniu Ministra zdrowia z dnia 13 listopada 2015 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia.
3. Liczba bakterii psychrofilnych i mezofilnych w wodzie wodociągowej we wszystkich badanych punktach poboru utrzymywała się na stałym poziomie co oznacza iż jest ona odpowiedniej jakości pod względem tego parametru.
4. W badanych próbkach wody wodociągowej i konsumenckiej nie stwierdzono występowania enterokoków oraz *Escherichia coli*.
5. Pod względem występowania bakterii z grupy coli woda konsumencka nie spełniała norm jakości.
6. Wpływ na liczebność mikroorganizmów w wodzie miała częstość użytkowania danego kranu.

7. Głównym czynnikiem wzrostu liczby mikroorganizmów w wodzie konsumenckiej było prawdopodobnie występowanie biofilmu

Literatura:

1. Zmysłowska I. (Red.): *Mikrobiologia ogólna i środowiskowa*. Wydawnictwo UWM, Olsztyn 2002, str.112-113.
2. Szyper H., Danielak K., Romanowicz W.: *Oddziaływanie organizmów na urządzenia wodociągowe i procesy technologiczne uzdatniania wody*. w: Między. Konf. Nauk.-Techn.: Zapatrzenie w wodę miast i wsi, Poznań 1996, str. 471.
3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia.
4. Grabińska-Łoniewska A., Siński E.: *Mikroorganizmy chorobotwórcze i potencjalnie chorobotwórcze w ekosystemach wodnych i sieciach wodociągowych*. Wydawnictwo Seidel Przywecki, Warszawa 2010, str. 157-168.
5. Suligowski Z., Fudala-Książek S.: *Zapatrzenie w wodę*. Wydawnictwo Seidel Przywecki, Warszawa 2014, str. 247-249.
6. Ferek B.: *Analiza czynników wpływających na procesy powstawania osadów w miejskich sieciach wodociągowych*. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników sanitarnych. Seria Monografie nr 11. Gdańsk-Olsztyn 2011.
7. Nawrocki J.: *Uzdatnianie wody – procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2010, str. 272-281.
8. Kunicki-Goldfinger W.: *Życie bakterii*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2008, str. 394-396.

9. Kowal A. L., Świdarska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2007, str. 20-41.
10. Zamajski R.: *Dezynfekcja wody za pomocą naświetlania ultrafioletem*, rynek Instalacyjny – Nauka i technika, 1997, str. 30-34.

mgr inż. Luiza Dawidowicz¹⁾

Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

Wydział Ogrodnictwa i Architektury Krajobrazu

Katedra Warzywnictwa

ul. Dąbrowskiego 159, 60-594 Poznań

¹⁾loocy7@op.pl

Dynamika populacyjna ramienicy pospolitej (*Chara vulgaris* L.) – gatunku o dużym znaczeniu w funkcjonowaniu płytkich ekosystemów wodnych

*Population dynamics of Chara vulgaris L. – a species of major
importance in the functioning of the shallow water ecosystems*

Słowa kluczowe: *ramienica pospolita, Chara vulgaris, Ogród Botaniczny w Poznaniu,
strategia populacyjna*

Keywords: *Chara vulgaris, Charophyta, Botanical Garden in Poznan, population
strategy*

Streszczenie: Ramienice są autotroficznymi makroglonami, zaklasyfikowanymi do zielenic (*Chlorophyta*). Występują w różnych typach zbiorników wód stojących lub o słabym ruchu wody na terenie całej Polski. Terenem badań był Ogród Botaniczny UAM w Poznaniu, w którym zaobserwowano trzy zbiorniki wodne z badanym gatunkiem – ramienicą pospolitą *Chara vulgaris*. Pierwszy z nich był niewielkim, półnaturalnym, płytkim oczkiem wodnym. Występowały tu najdogodniejsze warunki dla rozwoju badanego gatunku. Drugi zbiornik był zbiornikiem sztucznym. Miał dno z betonu i dzielił się na dwie części – głęboką i płytką, w której zaobserwowano *Chara vulgaris*. Trzeci zbiornik był to betonowy, głęboki basen. Populacja *Chara vulgaris* występowała tutaj dość licznie. Warunki siedliskowe zbiorowisk *Chara vulgaris* określono pod względem 13 właściwości fizyczno-chemicznych wody, średniej głębokości wody w płacie i koncentracji chlorofilu „a”. Bezpośrednio w zbiornikach mierzono odczyn pH i przewodnictwo elektrolityczne. Sprawdzano głębokość zbiornika i widzialność krążka Secchiego. Pobrano do analiz biometrycznych próby roślin ze zbiornika pierwszego. Ramienica pospolita w Ogrodzie Botanicznym występowała w zróżnicowanych

warunkach siedliskowych. *Chara vulgaris* wykazuje odmienne strategie, rzadko prezentowane w literaturze, odbiegające od dotychczasowych danych o ramienicach (szczególnie z jezior głębokich). Ramienica pospolita może wykazywać różne strategie życiowe w różnych typach zbiorników. Gatunek ten ma szczególne przystosowania do rozwoju w płytkich, efemerycznych, astatycznych i antropogenicznych zbiornikach.

1. Wstęp

Ramienice (*Characeae*) są makroskopowymi, autotroficznymi roślinami wodnymi, uznawanymi za glony. Zaklasyfikowano je do zielenic (*Chlorophyta*). Wyglądem przypominają rośliny naczyniowe (m.in. skrzypy – *Equisetum*, roгатki – *Ceratophyllum* oraz wywłóczniki – *Myriophyllum*) i początkowo tak też były opisywane. Mogą osiągnąć długość do 2 m i zalicza się je do jednych z największych glonów słodkowodnych. Plecha ramienic składa się z szeregu tak jakby organów: nibyłodyga, nibyliście, nibylistki, przylistki. Do podłoża przyczepione są chwytnikami. Rozmnażają się generatywnie poprzez lęgie i plemniki, a wegetatywnie poprzez bulbille. Mogą być jednoroczne – zimują w postaci oospor lub wieloletnie – pozostają zielone przez cały rok. Plecha ramienic inkrustowana jest związkami wapnia, co może stanowić do 60% ich suchej masy [1, 2, 3].

Ramienica pospolita (*Chara vulgaris* L.) jest makroglonem należącym do zielenic (*Chlorophyta*). Ramienice (*Charophyta*) różnią się od pozostałych rzędów zielenic przede wszystkim cechami morfologicznymi – budową plechy, organów rozrodczych (zwłaszcza inną niż u innych roślin budową plemniostanu) oraz kształtem plemnika, niespotykanym u innych glonów [1]. Ramienice stanowią najwyżej uorganizowaną grupę zielenic, a ich pochodzenie nie zostało dotychczas wyjaśnione. Przypuszcza się, że rząd *Charales* jest pozostałością jakiegś

bliżej nieznaną grupy wczesno paleozoicznych glonów, które dały początek nie tylko tej grupie, ale i wszystkim innym (z wyjątkiem sprężnic) liniom współczesnej gromady *Chlorophyta*. [2]. W Polsce makroglony te reprezentowane są przez 34 gatunki, na świecie stwierdzono ich ponad 300 [3]. Do rzędu *Charales* należy tylko jedna rodzina *Characeae* – ramienice, dzieląca się na dwie podrodziny – *Nitelloideae* oraz *Charoideae*. Najpospolitszym rodzajem jest *Chara*, reprezentowana w Polsce przez około 20 gatunków. W wielu opracowaniach wskazywano, że *Chara vulgaris* jest najczęściej spotykanym gatunkiem w kraju – stanowi 80% wszystkich ramienic [1, 4, 5].

Ramienice występują w różnych typach zbiorników wód stojących lub o słabym ruchu wody na terenie całej Polski. *Chara vulgaris* zaobserwować można w obu tych przypadkach. Ramienice spotkać można zarówno w wodach słodkich, jak też w słonawych i zasolonych (morza, słone wody śródlądowe). Są także gatunki występujące jednocześnie w różnorodnych typach wód. Wszystkie ramienice są organizmami samożywnymi – dwutlenek węgla (CO_2) pobierają z wody w której żyją, a związki mineralne częściowo z wody a częściowo z podłoża, w którym zagłębione są chwytники [5]. Część gatunków preferuje duże i głębokie zbiorniki, inne natomiast (w tym *Chara vulgaris*) małe i płytkie oczka wodne. W zbiornikach okresowych lub nowo powstałych ramienice bardzo często są roślinami pionierskimi. Makroglony te są wybitnie światłolubne oraz wymagają dobrze nasłonecznionych i natlenionych, czystych wód. Wrażliwe są na zanieczyszczenia, dlatego też traktowane są, jako szczególnie czułe wskaźniki stanu środowiska wodnego i procesów jego niekorzystnych przemian. Ich występowanie związane jest najczęściej z jeziorami o niskiej trofii. Stosuje się je, więc jako fitoindykatory [6].

Część występujących w Polsce przedstawicieli ramienic (głównie z rodzaju *Chara*), wymaga wód o silnym zmineralizowaniu, bogatych w wapń, który jest niezbędny do inkrustacji komórek okorowania. Wody takie mają odczyn zasadowy (pH 7-9), dużą przezroczystość i zazwyczaj szmaragdowozieloną barwę (spowodowaną jej czystością oraz dużą ilością jonów wapnia). Natomiast zbiorniki słabo mineralizowane, o małej zawartości wapnia i odczynie wód zbliżonym do obojętnego (pH 6-8) zasiedlają zbiorowiska z dominacją kryniczników (*Nitella*). Podłoże nie ma decydującego znaczenia – poszczególne gatunki preferują inny jego charakter [7].

Ramienice i ich zbiorowiska tworzą łąki ramienicowe, które często są podstawowym składnikiem roślinności głębokich stref jezior czystowodnych. Makroglony te licznie występują w jeziorach i innych typach ekosystemów wodnych o zróżnicowanej głębokości. Szereg gatunków posiada optimum występowania w małych zbiornikach lub torfiakach. Inne gatunki spotykamy najczęściej w jeziorach, przy czym najliczniejsze są w jeziorach eutroficznych. Mniej licznie występują w jeziorach oligotroficznych, w których przeważnie nie tworzą łąk charakterystycznych dla jezior eutroficznych, tylko rosną kępowo. W jeziorach dystroficznych ramienice występują wyjątkowo. W wodach bieżących spotyka się je bardzo rzadko i to tylko niektóre gatunki [1, 3, 4, 5].

Ramienice są starą ewolucyjnie grupą glonów, których skamieniałe błony zygot odnaleziono w osadach pochodzących z Syluru (około 420 milionów lat temu). Współcześni przedstawiciele ramienic przypominają te z Mezozoiku, czyli sprzed 130-200 milionów lat. Ramienice są bardzo konserwatywne w swojej morfologii. Obecnie rząd *Charales* jest jedyną

linią rozwojową tych makroskopowych glonów. Są niezbyt liczne gatunkowo – na świecie występuje w zależności od ujęcia, od 81 do 450 gatunków [8].

Przedstawiciele *Characeae* rosną licznie w zbiornikach wodnych wszystkich kontynentów, wyłączając Antarktydę. Przypisuje się im znaczącą rolę w ekologii ekosystemów wodnych, szczególnie jezior [8]. Ta grupa roślin posiada wyjątkowe właściwości ekologiczne. Ramienice wykazują znacznie wyższą fitomasę na 1 m^2 niż pozostałe makrofity zanurzone są, więc w stanie zakumulować większą ilość pierwiastków biogennych w swoich tkankach – wiążą je w nierozpuszczalnych węglanach i wbudowują w swoją masę ciała w trakcie rozwoju. Niektóre z nich są zimozielone, a także charakteryzują się powolnym tempem rozkładu i uwalnianiem pierwiastków do wody – znacząca rola, jako pułapki pierwiastków biogennych. Zwarte łąki ramienic powodują natlenienie wód naddennych i powierzchniowej warstwy osadów. Dzięki oddziaływaniom allelopatycznym hamują rozwój fitoplanktonu oraz innych makrofity, co wraz z ograniczeniem resuspensji osadów zwiększa przejrzystość wody [9, 10]. Umiejętność szybkiego kolonizowania fitolitoralu jezior zwiększa dodatkowo znaczenie ramienic w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych. Przypisuje się im właściwości wskaźnikowe względem czynników siedliskowych a także uważa się je za istotny czynnik siedliskotwórczy w ekosystemie wodnym [11].

Ramienice kształtują środowisko, w którym żyją, jak również środowisko wywiera na nie znaczący wpływ. Są bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia. W wyniku negatywnego wpływu czynników siedliska obserwuje się zanik wielu łąk ramienicowych. Jedną z przyczyn jest powszechnie postępująca eutrofizacja, a co za tym idzie, wysokie stężenie

fosforu, toksyczne dla ramienic przy koncentracji $0,02 \text{ mgP} \cdot \text{dm}^{-1}$. Główną przyczyną zaniku tych makroglonów jest niedobór światła, będący bezpośrednią konsekwencją wzrostu trofii. Niedobór światła może być także spowodowany m.in. zacienieniem przez fitoplankton. Pomimo ewolucyjnie ukształtowanych i utrwalonych mechanizmów odpornościowych na zacienienie, ramienice są wysoce wrażliwe na deficyt tego czynnika. Wskutek działania wyżej wymienionych czynników zaobserwowano ustępowanie ramienic z wielu zbiorników w Polsce jak i w Europie [3]. Odzwierciedleniem niedogodnych warunków bytowania ramienic jest liczba gatunków zagrożonych z rodziny *Characeae*. Wszystkie, z 34 taksonów stwierdzonych w Polsce, znajdują się na „Czerwonej liście glonów zagrożonych”. Ponadto, wiele gatunków ramienic i ich siedlisk objęto prawną ochroną gatunkową oraz ochroną w ramach Dyrektywy Siedliskowej i sieci Natura 2000 [5, 7, 12].

Cele przeprowadzonych badań to: określenie najważniejszych czynników biotycznych i abiotycznych kształtujących występowanie *Chara vulgaris* na terenie Ogrodu Botanicznego w Poznaniu, charakterystyka siedliskowa występowania tej ramienicy w zbiornikach wodnych Ogrodu Botanicznego, analiza powiązań między cechami osobnika i populacji *Chara vulgaris* a właściwościami siedliska, określenie faz rozwoju morfologicznego ramienicy pospolitej w okresie badawczym oraz poszerzenie ogólnej wiedzy o biologii i ekologii tego gatunku.

2. Teren i metodyka badań

2.1. Teren badań

Teren badań to Ogród Botaniczny Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Znajdują się w nim badane zbiorniki wodne

z ramienicą pospolitą *Chara vulgaris*, której występowanie zaobserwowano w nich już w latach 30. XX wieku. Ogród Botaniczny UAM zajmuje powierzchnię 22 ha. Znajduje się w zachodniej części miasta, w dzielnicy Jeżyce, między ulicami: Botaniczną od wschodu, Dąbrowskiego od południa i Św. Wawrzyńca od północy i zachodu. Mikroklimat Ogrodu zbliżony jest do klimatu rejonu Poznania – charakteryzuje się przejściowym klimatem, co jest wynikiem przemiennej przenikania mas powietrza pochodzenia oceanicznego z zachodu i kontynentalnego ze wschodu [13, 14]. W Ogrodzie znajduje się kilka ekosystemów wodnych w postaci drobnych cieków i niewielkich oczek wodnych. W trzech, znacznie różniących się od siebie zbiornikach, zaobserwowano występowanie ramienicy pospolitej *Chara vulgaris*.

Badane stanowiska znajdują się w Dziale Roślin Wodnych i Szuwarowych. Są to zbiorniki wodne oznaczone jako: W3 – stanowisko pierwsze, W1 – stanowisko drugie i W6 – stanowisko trzecie. Każdy z tych zbiorników służy w Ogrodzie Botanicznym do eksponowania innych gatunków roślin (Rys. 1).



Rysunek 1. Położenie badanych stanowisk na planie Ogrodu Botanicznego UAM w Poznaniu

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [15]

Pierwszy zbiornik (Rys. 2) – (W3) – jest półnaturalnym, zasilanym wodami gruntowymi, płytkim oczkiem wodnym. Populacja *Chara vulgaris* jest tu najliczniejsza. W zbiorniku wydzielono losowo trzy mniejsze stanowiska o wymiarach 10 cm na 10 cm, z których regularnie, co miesiąc, pobierano próby ramienic. Pominęto okres zimowy, kiedy zbiornik był zamrożony. Próby poddano analizie pod względem cech biometrycznych.



Rysunek 2. Pierwsze stanowisko badawcze – zbiornik W3

Źródło: fot. L. Dawidowicz

Drugi zbiornik (Rys. 3) – (W1) – jest zbiornikiem sztucznym. Ma dno z betonu, dzieli się na dwie części: głęboką, gdzie pływają ryby i występuje niewielki ruch wody oraz płytką, zabagnioną „kieszę”, gdzie zaobserwowano małą populację ramienic. Nie pobierano stąd roślin do analizy, ponieważ ich populacja jest nieliczna, a rośliny mają niewielkie rozmiary.



Rysunek 3. Drugie stanowisko badawcze – zbiornik W1

Źródło: fot. L. Dawidowicz

Trzeci zbiornik (Rys. 4) – (W6) – jest betonowym, prostokątnym basenem, posiadającym wzdłuż całej swojej linii brzegowej „kieszenie”, do ekspozycji różnych gatunków roślin wodnych i szuwarowych. Jest on najgłębszy z badanych stanowisk a populacja *Chara vulgaris* występuje w nim bardzo licznie. Na zimę zbiornik pozbawiany jest wody i czyszczony z osadu i roślin. Z tego względu nie prowadzono tu poboru prób ramienic.



Rysunek 4. Trzecie stanowisko badawcze – zbiornik W6

Źródło: fot. L. Dawidowicz

W kolejnych rozdziałach zbiornik W3 nazywany będzie stanowiskiem pierwszym, zbiornik W1 stanowiskiem drugim a zbiornik W6 stanowiskiem trzecim.

2.2. Obiekt badań

Badanym gatunkiem jest *Chara vulgaris* L. (*C. foetida* A. Br.) (Rys. 5) – ramienica pospolita. Należy ona do typu *Charophyta*, rzędu *Charales*, rodziny *Characeae*, podrodziny *Charoideae*, rodzaju *Chara*. Pierwszy raz gatunek ten opisany został przez badacza o nazwisku Bauhin jako *Equisetum sub aqua repens* w 1620 roku [1, 4, 5].

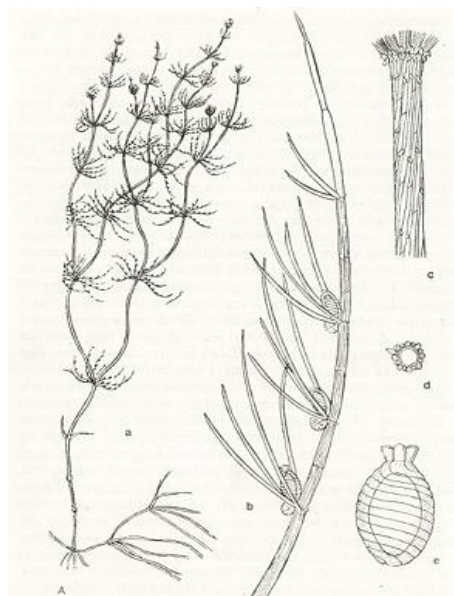


Rysunek 5. Ramienica pospolita *Chara vulgaris* L.

Źródło: fot. L. Dawidowicz

Chara vulgaris jest średniej wielkości rośliną – od kilku do ok. 50 cm, silnie rozgałęzioną, koloru od zielonego do szarego, silnie inkrustowaną węglanem wapnia. Okorowanie ma dwurzędowe, główne rzędy korowe są słabiej wykształcone od bocznych. Kolce posiada pojedyncze, rozmieszczone z rzadka, u jednych form zaledwie w postaci brodawek, u innych dobrze rozwinięte stoją w bruzdach. Na starszych

międzywęzłach może tych kolców brakować całkowicie a na suchej roślinie zaznaczają się wyraźniej. Ramienica pospolita posiada dwurzędowy, słabo wykształcony okółek przylistków. Liści w okółku ma przeważnie 7-8, z 3-4 członami okorowanymi i 2-4 nagimi, zazwyczaj wydłużonymi. Listki na brzusznej stronie liścia są długie, na stronie grzbietowej zaś słabo rozwinięte lub w ogóle ich tu brak. Jest jednopienna. Zwykle plemnica i lęgnia wstępują razem, niekiedy spotyka się dwie lęgnie i jedną plemnię lub odwrotnie, wyjątkowo dwie lęgnie i dwie plemnice. Plemnica są małe, czerwone, lęgnie jajowate, również czerwone. Oospory jasnobrunatne, bardzo rzadko czarne. Rozwój badanej ramienicy z oospory następuje wczesną wiosną, natomiast wytwarzanie oospor od maja do jesieni (Rys. 6-7). *Chara vulgaris* jest rośliną bardzo trwałą. Posiada szeroką amplitudę ekologiczną (m.in. jest eurytermiczna – [16]) [4, 5, 17].



Rysunek 6. *Chara vulgaris* (A): a – pokrój, b – nibyliść z lęgniami i plemniami, c – fragment nibylodygi z okorowaniem, d – przekrój przez międzywęzła nibylodygi, e – lęgnia

Źródło: [1]



Rysunek 7. *Chara vulgaris* po wyciągnięciu z wody

Źródło: fot. L. Dawidowicz

Chara vulgaris żyje w wodach stojących, słodkich, zwykle w zbiornikach małych, takich jak: rowy, kanały melioracyjne, doły, bagna, starorzecza, glinianki, lejki krasowe, wyrobiska żwiru, oczka wodne, fontanny, sztuczne zalewy, stawy rybne, wszelkie zagłębienia z wodą a szczególnie torfianki. Ogółem, około 80% stanowisk badanej rośliny przypada na zbiorniki małe i płytkie (do 1,5 m). Jest rzadko spotykana w głębszych i większych zbiornikach, np. w jeziorach – a jeżeli już to w pasie oczeretów lub zatokach i zalewach przybrzeżnych oraz sporadycznie w wodach wolno płynących. W sztucznych, nowo wykopanych zbiornikach jest często gatunkiem pionierskim. Występuje również w zbiornikach astatycznych, okresowo wysychających czy też pozbawionych wody (np. w stawach rybnych) lub przy brzegach, gdzie w czasie niskich stanów wody ulega wynurzeniu. Szczególnie dobrze rośnie na miękkim, ustalonym dnie torfiastym, piaszczystym i mulistym, jest jednak pod tym względem mało wymagająca. Często tworzy kobierce – jednogatunkowe lub wraz z innymi gatunkami ramienic i innymi

roślinami. Rośnie na małych głębokościach, przeważnie 0-1 m, w wodzie o odczynie alkalicznym i dość znacznym stopniu twardości (zawartość wapnia od 55 do max 243 mgCa · dm⁻¹). Również jest jednym z gatunków rosnących w wodzie ze znaczną ilością żelaza. Jest to ramienica o dużej zdolności przystosowania do słabego światła oraz jest bardzo odporna na niskie temperatury. Jesienią i wczesną zimą spotkać można żywe okazy tej ramienicy z organami rozmnażania w wodzie zamarzającej czy też pokrytej skorupą lodową. Z drugiej strony uważaną za jedną z form *Chara vulgaris* – *Chara pistanensis* Vilh. – można spotkać w wodach ciepłych [4, 5, 16, 18, 19, 20, 21]. Ramienica pospolita posiada zresztą bardzo dużą zmienność form, która dotyczy zwłaszcza okolcowania, długości nibylistków, oraz wielkości i pokroju. Do najczęściej spotykanych w Polsce należą:

- a) f. *normalis* Mig. (ser. *subinermes*) – średnio wysoka, do 30 cm, tworzy luźne kępy, brunatna oospora, najczęściej spotykana forma, zwłaszcza w płytkich wodach.
- b) f. *longibracteata* A. Br. (ser. *subinermes*) – duża, około 50 cm, długie międzywęzła, nibyliście i nibylistki, rośnie w głębszych wodach, około 1 m.

Chara vulgaris jest gatunkiem kosmopolitycznym, znanym ze wszystkich części świata. Jej stanowiska zajmują 75-80% wszystkich stanowisk ramienic, tak więc prawie wszędzie jest gatunkiem najpospolitszym. W Polsce w niektórych okolicach jest bardzo pospolita, a w innych, np. na Mazurach, rzadsza od pozostałych gatunków [4, 5, 17].

Według polskiej klasyfikacji fitosocjologicznej ramienica *Chara vulgaris* należy do klasy *Charetea*, rzędu *Charetalia*, związku *Charion vulgaris* i zespołu *Charetum vulgaris* [8]. Fitocenozy *Charetum vulgaris* [22] zazwyczaj występują w postaci zwartych, dość bogatych

florystycznie zbiorowisk podwodnych. Dominuje w nich gatunek charakterystyczny zespołu, czyli *Chara vulgaris*. Inne, najczęściej spotykane tu ramienice, to ramienica krucha *Chara fragilis* Desvaux i ramienica delikatna *Chara delicatula* A. Br. W porównaniu z innymi zbiorowiskami w fitocenozach tych obserwuje się duży udział gatunków towarzyszących. Do najczęściej spotykanych należą: rdestnica pływająca *Potamogeton natans* L., wywłócznik kłosowy *Myriophyllum spicatum* L., żabieniec babka wodna *Alisma plantago-aquatica* L., moczarka kanadyjska *Elodea canadensis* Michx. i manna mielec *Glyceria aquatica* (Hartm.) Holmb. Zespół ten występuje w małych, często astatycznych zbiornikach o charakterze sztucznym lub naturalnym (stawy, rowy, glinianki, sztuczne zalewy, lejki krasowe, torfianki itp.) oraz rzadziej w niektórych jeziorach. W większości fitocenz głębokość wody nie przekracza 0,5 m, a rzadko wynosi i przekracza 1,5 m. Odczyn wody jest zazwyczaj alkaliczny. Fitocenozy *Charetum vulgaris* rozwijają się zarówno na podłożu zamulonym, z grubą warstwą organiczną lub organiczno-mineralną, jak i na dnie piaszczystym, pokrytym cienką warstwą mułu. Na nierozłożonych szczątkach organicznych (występujących np. w jeziorach dystroficznych) zbiorowisk tych nie spotyka się. Zajmują siedliska silnie nasłonecznione i nagrzewane w okresie wegetacji. Spełniają pionierską rolę w zarastaniu zbiorników nowo powstałych lub systematycznie czyszczonych (np. stawy rybne, rowy melioracyjne, kanały, rowy). Większość znanych stanowisk omawianego zespołu stwierdzono w środkowej i południowo-wschodniej Polsce [19].

2.3. Analiza cech biometrycznych ramienic

Do analizy cech biometrycznych wybrano ramienice z pierwszego badanego stanowiska (zbiornik W3). Do pomiarów wybrano losowo po 10 roślin z każdej z trzech podprób, pobranych z trzech wydzielonych w tym stanowisku fragmentów (10 cm na 10 cm). Ramienice mierzono za pomocą linijki (plechy) oraz krocza (międzywęźla i nibyliście). Jednorazowo zmierzono około 30 roślin z każdej pobranej jednorazowo próby. Do biometrycznych pomiarów osobniczych wybrano te cechy, które wskazywały na zmienność środowiskową i równocześnie informowały o dorodności roślin. Analizowano długość całej plechy, długość trzeciego, czwartego i piątego międzywęźla, długość nibyliści w trzecim, czwartym i piątym okółku, ilość rozgałęzień bocznych powyżej 5 cm oraz suchą masę poszczególnych osobników. U wyselekcjonowanych osobników zmierzono „na mokro” powyższe cechy, po czym wysuszono je w temp. 105°C. Po wysuszeniu określono masę całego osobnika z dokładnością do 0,01 g. Zagęszczenie oraz całą fitomasę określono po wysuszeniu pozostałych roślin z próby w temp. 105°C i zważeniu z dokładnością do 0,01 g.

2.4. Analiza parametrów fizyczno-chemicznych wody

W badanych zbiornikach wodnych pobierano próby wody do analizy parametrów fizyczno-chemicznych: z każdego zbiornika po trzy butelki plastikowe o pojemności 1,5 dm³. Na jedną analizowaną próbę wody składały się trzy próby (trzy butelki z wodą) pobrane z centralnej części każdego płatu w każdym zbiorniku. Próby wody zlewano do trzech pojemników plastikowych, z których dwie były niezwłocznie konserwowane: pierwsza przez zakwaszenie 1 ml stężonego kwasu

siarkowego, druga 1 ml 95% chloroformu, trzeciej próby nie konserwowano. Bezpośrednio w terenie, w zbiornikach, mierzono każdorazowo odczyn pH i przewodnictwo elektrolityczne. Sprawdzano również głębokość zbiornika, widzialność krążka Secchiego i wykonywano zdjęcie fitosocjologiczne. Pozostałe parametry zmierzono po przewiezieniu do laboratorium. Warunki siedliskowe zbiorowisk określono pod względem 13 właściwości fizyczno-chemicznych wody oraz średniej głębokości wody w płacie i koncentracji chlorofilu „a”. Szczegółowe metody zastosowane do oznaczeń poszczególnych parametrów wody i podłoża przedstawiono w tabeli 1. Oznaczenia wykonano zgodnie ze standardowymi metodami analitycznymi, podanymi w opracowaniach Hermanowicza i in. [23], Siepaka i in. [24] oraz metodykami firmy HACH [25]. Zakres analiz wody dostosowany jest do istniejących danych literaturowych, co zapewnia porównanie wyników i wyprowadzenie uogólnień.

Tabela 1. Metody zastosowane do oznaczenia prób wody (* - oznaczenia wykonane w wodzie utrwalonej;

¹ - oznaczenie wykonano po sączeniu próby przez filtr 0,45 µm Sartorius)

Właściwości fizyczno-chemiczne wody	Jednostki	Metoda zastosowana do oznaczenia
Odczyn	pH	metoda elektrometryczna (pehametryczna) metoda spektrofotometryczna wg skali platynowo-kobaltowej (HACH met. 8025)
Barwa ¹	mg Pt/l	
Mętność	FTU (jedn. formazytowa)	
Azot amonowy*	mg N/l	

Azot azotanowy*	mg N/l	metoda absorpcyjometryczna (HACH met. 8237)
Fosforany ortorozpuszczalne*	mg PO ₄ /l	metoda spektrofotometryczna z odczynnikiem Nesslera (HACH met. 8038)
Siarczany	mg SO ₄ /l	spektrofotometryczna metoda redukcji kadmowej (HACH met. 8192)
Wapń*	mg Ca/l	metoda spektrofotometryczna z odczynnikiem PhosVer (kwasem askorbinowym) (HACH met. 8048)
Magnez*	mg Mg/l	metoda spektrofotometryczna z odczynnikiem SulfaVer 4 (HACH met. 8051)
Sód*	mg Na/l	metoda kompleksometrycznego miareczkowania z wersenianem disodowym
Potas*	mg K/l	- II -
Przew. elektrolityczne	μS/cm	metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA)
Widz. k. Secchiego	m	- II -
		metoda konduktometryczna
		metoda z krążkiem Secchiego
Właściwości biologiczne wody	Oznaczenie	Metoda zastosowana do oznaczenia
Chlorofil „a” fitoplanktonu	μg/dm ³	metoda spektrofotometryczna monochromatyczna z poprawką na feopigmenty a (PN-86 C-05560/02)

Źródło: Opracowanie własne

3. Wyniki badań i dyskusja

W każdym z badanych zbiorników razem z *Chara vulgaris* występowały inne gatunki roślin. We wszystkich trzech stanowiskach, stwierdzono łącznie 14 gatunków roślin występujących z badaną ramienicą, w tym 13 roślin naczyniowych. Najwięcej gatunków zanotowano na stanowisku pierwszym (10), a najmniej na drugim (3).

Badane zbiorniki wodne z *Chara vulgaris* występowały w pobliżu siebie, ale były wyraźnie zróżnicowane. Różniły się m.in. genezą, głębokością i sposobem użytkowania. Zaobserwowano w nich odmienne warunki dla rozwoju badanej ramienicy. Pierwszy analizowany zbiornik posiadał warunki siedliskowych zbliżone do naturalnych i w miarę stabilne. Drugi zbiornik – płytka „kieszeń” – odznaczał się dużymi oscylacjami poziomu wody, ostrymi zmianami warunków siedliska oraz był bardzo podatny na oddziaływanie atmosfery i lądu. Zbiornik trzeci był sztucznym, betonowym, głębokim basenem, pozbawianym wody na okres zimowy.

Przeprowadzone badania umożliwiły określenie czasowych zmian koncentracji parametrów fizyczno-chemicznych wody w badanych zbiornikach. Stwierdzono, że *Chara vulgaris* optimum swojego występowania osiągnęła na głębokości 0,43 m. Preferowała odczyn wody o wartości pH 7,61, mętność wody wynoszącą 11,45 FTU, barwę – 17,61 mgPt · dm⁻¹ i przewodność elektrolityczną – 719,54 μS · cm⁻¹. Badana roślina najliczniej występowała przy zawartości azotu amonowego 0,35 mgN-NH₄ · dm⁻¹ oraz biogenów: azotu azotanowego – 0,25 mgN-NO₃ · dm⁻¹, ortofosforanów – 0,17 mgPO₄ · dm⁻¹. Koncentracja magnezu w wodzie stanowisk z *Chara vulgaris* średnio wynosiła – 17,97 mgMg · dm⁻¹, sodu – 27,87 mgNa · dm⁻¹ i potasu – 4,44 mgK · dm⁻¹. Ramienica

pospolita optimum swojego występowania osiągnęła przy zawartości wapnia $133,86 \text{ mgCa} \cdot \text{dm}^{-1}$, a siarczanów $155,85 \text{ mgSO}_4 \cdot \text{dm}^{-1}$. Badana roślina preferowała koncentrację chlorofilu „a” fitoplanktonu w wodzie wynoszącą $14,41 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-1}$ oraz widzialność krążka Secchiego sięgającą do dna. Istotne statystycznie różnice pomiędzy stanowiskami zaobserwowano w stosunku do parametrów takich jak: głębokość wody, przewodność elektrolityczna, zawartość siarczanów w wodzie, koncentracja chlorofilu „a” i widzialność krążka Secchiego.

Wyniki analizy RDA (metoda redundancyjna) pozwoliły na wyodrębnienie najważniejszych zmiennych środowiskowych oraz skorelowanie ich ze strukturą gatunkową stanowisk z *Chara vulgaris*. Cztery parametry: głębokość wody, koncentracja chlorofilu „a”, wapń i barwa wody tłumaczą ponad 50% zmienności gatunkowej ($P < 0,05$). Pozostałe badane parametry wody wykazały mniejszą istotność statystyczną i zostały pominięte. Wynik analizy RDA wykazał występowanie trzech typów siedliskowych na stanowiskach z ramienicą pospolitą:

- a) pierwszy typ siedliskowy związany był z małą głębokością zbiornika, dużą przezroczystością wody, niską koncentracją chlorofilu „a” i barwy oraz z dużą zawartością wapnia. Takie siedlisko preferowała badana ramienica oraz większość towarzyszących jej gatunków roślin.
- b) drugi typ siedliskowy związany był z dużą głębokością zbiornika, wysoką koncentracją chlorofilu „a” ale niską zawartością barwy oraz z małą zawartością wapnia. Siedlisko tego typu preferowały gatunki roślin pływających.
- c) trzeci typ siedliskowy związany był z dużą głębokością zbiornika, niską koncentracją chlorofilu „a” ale z wysoką zawartością barwy oraz

z małą zawartością wapnia. Rozwój roślin w tych warunkach był ograniczony.

Na podstawie przeprowadzonych analiz można wskazać gatunki i ich przywiązanie do określonych mikrosiedlisk wyznaczonych przez parametry fizyczno-chemiczne wód. Najważniejsze parametry, które wyjaśniają badaną strukturę gatunkową stanowisk z *Chara vulgaris* obserwowanych w cyklu comiesięcznym, to: głębokość wody, koncentracja chlorofilu „a”, koncentracja wapnia, barwa wody. Pozostałe parametry okazały się nieistotne (wyniki testu Monte Carlo). Analizując gradienty, według których rozmieszczona była *Chara vulgaris*, możemy wskazać trzy najważniejsze, związane z: głębokością (płytki – głęboki), przezroczystością wody: koncentracją chlorofilu „a” i barwą wody (duża widoczność – mała widoczność) oraz koncentracją wapnia (wyniki testu Monte Carlo).

Szczegółowe pomiary cech osobniczych *Chara vulgaris* umożliwiły określenie faz rozwojowych i strategii życiowych jej populacji. Na podstawie 272 okazów określono: długość całej plechy, długość trzeciego, czwartego i piątego międzywęźla, długość nibyliści w trzecim, czwartym i piątym okółku, ilość rozgałęzień bocznych powyżej 5 cm oraz suchą masę poszczególnych osobników. *Chara vulgaris* średnio osiągała około 24,5 cm długości. Piąte międzywęźle było najdłuższe (do 29 mm), potem kolejno pod względem długości były międzywęźla czwarte i trzecie. Badana mikropopulacja posiadała prawie dwukrotnie krótsze nibyliście od międzywęźli. Najdłuższe z nich znajdowały się w czwartym okółku (do 14 mm), nieco krótsze w piątym a najkrótsze w trzecim. Okazy badanych mikropopulacji miały najczęściej 4 rozgałęzienia o długości powyżej 5 cm.

Całkowita sucha masa *Chara vulgaris* wynosiła 0,2 g, a cała sucha fitomasa wynosiła średnio 4,17 g.

Ramienica pospolita w badanych zbiornikach Ogrodu Botanicznego występowała w zróżnicowanych i bardzo zmiennych w ciągu całego cyklu badawczego warunkach siedliskowych, oraz w wysokiej trofii. Najważniejszymi czynnikami ograniczającym występowanie *Chara vulgaris* były głębokość i chlorofil „a” fitoplanktonu. Jak wynikało z analiz chemicznych w cyklu rocznym, ramienice miały mały wpływ na stosunki troficzne (fosfor, azot). Zapobiegały jedynie unoszeniu się materii organicznej do toni wodnej przez tworzenie zwartych, pokrywających organiczne osady skupień. Większy wpływ natomiast ramienice miały na koncentrację wapnia. Analiza parametrów siedliskowych i cech biometrycznych przy pomocy korelacji rang Spearmana, pozwoliła wskazać współzależności w cyklu rozwojowym. Wyróżnione silnie skorelowane czynniki mogą wskazywać na parametry kształtujące warunki siedliskowe zbiorowisk z *Chara vulgaris* i całych mikropopulacji. Rozpatrując wszystkie obserwacje parametrów siedliskowych i cech biometrycznych stanowisk z badaną ramienicą, najwięcej silnych związków występowało między widzialnością krążka Secchiego, głębokością wody a cechami biometrycznymi takimi jak: długość plechy, fitomasa, sucha masa osobników. Silne korelacje ujemne stwierdzono również w stosunku pH do długości plechy, długości międzywęźli i długości nibyliści piątego okółka. W pierwszym zbiorniku mimo wysokiej trofii, stwierdzono niskie koncentracje chlorofilu „a” fitoplanktonu i intensywny rozwój *Chara vulgaris*. W pozostałych zbiornikach zaobserwowano wyższe koncentracje chlorofilu „a”, większą głębokość wody (trzeci zbiornik) oraz oddziaływanie ryb i warunków

atmosferycznych (drugi zbiornik) i tam badana ramienica nie rozwijała się już tak intensywnie. Największy rozwój cech biometrycznych populacja *Chara vulgaris* osiągnęła w okresie jesiennym i częściowo wiosennym. Latem populacja ramienicy wykazywała ograniczenie wzrostu i rozwoju. W płytkich zbiornikach wodnych wielkość roślin i niektóre cechy biometryczne zależą od głębokości wody. Stąd największy wzrost badanych roślin występował w okresie „wysokiej wody” niezależny od temperatury.

Najkorzystniejszym zbiornikiem dla rozwoju ramienicy *Chara vulgaris* jest zbiornik pierwszy (W3). Posiada on niewielkie rozmiary oraz jest najbardziej naturalny ze wszystkich badanych zbiorników. Wykazał optymalną dla rozwoju tego gatunku głębokość – do 0,55 m – a jej zmiany w ciągu całego cyklu badawczego są jak najbardziej naturalne: niski poziom latem (wysoka temperatura, susza), wysoki jesienią i wiosną (dużo opadów, roztopy). Zbiornik ten posiada również optymalną widzialność – aż do dna, odpowiednie podłoże dla tego gatunku – zamulone, z grubą warstwą organiczno – mineralną [19]. Niewielkie zmętnienie wody z niską zawartością barwy (a co się z tym wiąże idealne warunki świetlne tak ważne dla ramienic) są charakterystyczne dla tej mikropopulacji. Zbiornik ten cechuje się również preferowanym przez ramienice odczynem wody – obojętnym z tendencją do słabo zasadowego, oraz wysoką zawartością niezbędnego ramienicom do inkrustacji wapnia. Mimo wysokiej trofii, stwierdzono niską koncentrację chlorofilu „a” fitoplanktonu – prawdopodobnie allelopatyczne oddziaływanie ramienic. Staw ten jest w miarę dobrze nasłoneczniony i nagrzewany oraz osłonięty od wiatru przez wysoką roślinność szuwarową oraz rosnące w pobliżu krzewy i drzewa. Dzięki temu zbiornik nie jest narażony na falowanie pod

wpływem wiatru, jego podłoże nie ulega przemieszczaniu i wymywaniu przez fale a ruch wody nie powoduje mechanicznego uszkodzania ramienic ani wyrywania ich z dna. Dlatego też rozwinęła się w tym zbiorniku duża populacja *Chara vulgaris*, zajmująca praktycznie całe jego dno. Ramienice rosnące w tym zbiorniku mają typowy jak dla swojego gatunku wygląd i rozmiary. Posiadają również dużą ilość rozgałęzień. Idealne warunki dla rozwoju tych makroglonów sprawiły, że *Chara vulgaris* w tym zbiorniku jest rośliną dominującą w ciągu całego cyklu badawczego. Zaliczyć ją można było do najczęściej w Polsce spotykanej formy *Chara vulgaris* – f. *normalis* Mig. (ser. *subinermes*) – występującej w płytkich wodach [5].

Zbiornik trzeci (W6) posiada mniej korzystne warunki dla rozwoju badanej ramienicy niż zbiornik pierwszy. Jest to znacznie głębszy od pozostałych (niekiedy ponad 1 m), sztuczny betonowy basen. Zmiany głębokości tego zbiornika, w ciągu całego cyklu badawczego, są związane z działalnością człowieka. W zbiorniku tym poziom wody jest regulowany. Widzialność krążka Secchiego sięga do dna basenu, posiada on również preferowane przez *Chara vulgaris* zamulone podłoże [19]. Mimo największej głębokości z grupy badanych zbiorników stwierdzono małe zmętnienie wody, niską wartość barwy i koncentracji chlorofilu „a” fitoplanktonu (czyli dobre warunki świetlne). Odczyn wody mieści się w granicach od obojętnego do mocno zasadowego, koncentracja biogenów jest najniższa ze wszystkich badanych zbiorników (ale mimo wszystko i tak duża), a zawartość wapnia w miarę wysoka. Zbiornik ten jest bardzo dobrze nasłoneczniony i nagrzewany w okresie wegetacji ramienic a rosnąca w otaczających go „kieszeniach” roślinność szuwarowa osłania go od wiatru. Duża głębokość zbiornika uniemożliwia uszkodzanie ramienic i mącenie podłoża przez fale. Wykształcone tu zbiorowisko

Chara vulgaris pokrywa płatami mniej więcej połowę dna. Ramienice rosnące w tym zbiorniku mają wydłużone plechy oraz mało rozgałęzień z powodu zbyt dużej głębokości. Badana ramienica dominuje w tym zbiorniku tylko w okresie letnim (lipiec-sierpień) i w jednym miesiącu jesiennym – październiku. Zaliczyć ją można do wysokiej, wydłużonej formy *C. vulgaris* – f. *f. longibracteata* A. Br. (ser. *subinermes*) – występującej w głębszych wodach (do 1 m) [5].

Drugi badany zbiornik (W1) wykazuje najmniej korzystne warunki dla rozwoju ramienicy *Chara vulgaris*. Jest to również zbiornik sztuczny, o betonowym dnie. *Chara vulgaris* zaobserwowano w płytkiej „kieszeni”, w której rosną gatunki błotne. „Kieszeń” ta jest bardzo płytka (niecałe 0,1 m) i z tego względu nie może wykształcić się w niej duża, o odpowiednich rozmiarach roślin, populacja badanej ramienicy. Poza tym zaobserwować tu można duże, nieregularne wahania poziomu wody w poszczególnych miesiącach cyklu badawczego, bardzo typowe dla tak płytkich oczek wodnych. W badanym zbiorniku poziom wody również jest regulowany. Z powodu małej głębokości widzialność, tak jak w pozostałych zbiornikach, sięga do dna i panują dobre warunki świetlne. Mętność i barwa wody wykazują na tym stanowisku największe wartości ze wszystkich badanych stanowisk a koncentracja chlorofilu „a” jest aż 10 razy większa niż w pozostałych dwóch zbiornikach. Również trofia tego zbiornika jest wysoka (duża koncentracja biogenów). Zamulone podłoże stworzyło w miarę dobre warunki dla pojawienia się badanego makroglonu [19]. Odczyn wody jest obojętny do słabo zasadowego. Koncentracja wapnia wysoka – warunki dobre dla rozwoju badanej ramienicy. Zbiornik ten jest bardzo dobrze nasłoneczniony i nagrzewany, jednak nie jest osłonięty od wiatru i często występuje falowanie wzruszające osad

i uszkadzające ramienice. Sprzyja temu dodatkowo zbyt mała głębokość zbiornika oraz występowanie ryb, żab i żółwi, wygrzewających się w tej płytkiej zatoczce. Skutecznie niszczą one badaną, małą populację *Chara vulgaris*. Ze względu na powyższe czynniki, rosnące w tym zbiorniku ramienice mają małe rozmiary i praktycznie nie posiadają rozgałęzień. Nie były też w ciągu całego cyklu badawczego roślinami dominującymi w tym zbiorniku.

Ramienica *Chara vulgaris* występuje w Ogrodzie Botanicznym w trzech zbiornikach o zróżnicowanych i bardzo zmiennych w ciągu całego cyklu badawczego warunkach siedliskowych, jak i przede wszystkim w wysokiej trofii. Świadczy to o tym, że jest rośliną eurotypową. Wysoka trofia, względem, której inne gatunki ramienic są szczególnie wrażliwe, nie wpływa istotnie na ograniczenie rozwoju badanej populacji w tych płytkich zbiornikach. Związane jest to m.in. z tym, że w bardzo płytkich warunkach, mimo wysokiej trofii, nie zaobserwowano ograniczenia widzialności (światło i tak dociera do dna). Najważniejszy czynnik ograniczający dla tego gatunku to głębokość i chlorofil „a” fitoplanktonu. Przy tym samym poziomie trofii w głębokich wodach fitoplankton istotnie wpłynąłby na przezroczystość i ramienice ustąpiłyby. W małej objętości wody (drobne zbiorniki) liczna populacja hamuje rozwój fitoplanktonu. Badane zbiorniki wodne wyraźnie różnią się od siebie przede wszystkim:

- a) Głębokością wody – w zbiorniku pierwszym (średnio 0,4 m) ramienice rozwijają się najlepiej, zbiornik drugi (niecałe 0,1 m) był za płytki, a zbiornik trzeci (1 m) za głęboki;
- b) Widzialnością krążka Secchiego – parametr związany z głębokością.

We wszystkich zbiornikach widzialność sięgała dna, gdyż wszystkie

badane zbiorniki były płytkie. Dobre warunki pod tym względem dla rozwoju *C. vulgaris* występują we wszystkich zbiornikach;

- c) Przewodnością elektrolityczną – w zbiorniku trzecim jest najmniejsza zawartość rozpuszczonych związków mineralnych, zbiornik ten jest „najczystszy”, posiada więc najlepsze warunki dla rozwoju ramienic;
- d) Zawartością siarczanów (SO_4) w wodzie – zbiornik trzeci posiada uboższą wodę w siarczany niż pozostałe dwa zbiorniki, jest więc czystszy i ma dobre warunki dla rozwoju ramienic;
- e) Koncentracją chlorofilu „a” w wodzie – w drugim zbiorniku jest najwyższa treść, zbiornik ten ma najmniej przejrzystą wodę i najmniej korzystne warunki dla rozwoju *Chara vulgaris*.

Populacja ramienicy pospolitej w Ogrodzie Botanicznym UAM optimum swojego występowania osiąga na głębokości 0,43 m. W takich drobnych, zwłaszcza sztucznych, oczkach wodnych powstają zazwyczaj jednogatunkowe łąki ramienic, pokrywające całe dno zbiornika zwartym kobiercem [5]. Tak też było w badanym przypadku – w trzech analizowanych zbiornikach zaobserwowano tylko jeden, rosnący płatami, gatunek ramienicy – *Chara vulgaris*. Jako rośliny najczęściej współwystępujące zauważono m.in.: rdestnicę pływającą *Potamogeton natans*, żabieniec babkę wodną *Alisma plantago-aquatica*, moczarkę kanadyjską *Elodea canadensis*, osokę aloesowatą *Stratiotes aloides*, rzęsę drobną *Lemna minor*, grzybienie *Nymphaea sp.* oraz liczne gatunki szuwarowe (np. trzcinę *Phragmites sp.*) – co potwierdzili w swojej pracy Tomaszewicz [18] oraz Podbielkowski i Tomaszewicz [19] – a także rdestnicę grzebieniastą *Potamogeton pectinatus*, co opisali Pelechaty i Gąbka [26]. Najważniejszymi parametrami, wyjaśniającymi taką

strukturę gatunkową stanowisk z *Chara vulgaris* w trzech badanych zbiornikach, okazały się:

- a) głębokość wody – każdy gatunek roślin wodnych preferuje inną głębokość, gdyż rośliny te posiadają różne wymagania świetlne i przeróżne formy – ziemnowodne, bagienne z liśćmi i kwiatami pływającymi na powierzchni wody lub też zanurzone w wodzie [27],
- b) koncentracja chlorofilu „a” – wzrost koncentracji chlorofilu „a” powoduje wzrost trofii jeziora, a co się z tym wiąże pogorszenie się warunków świetlnych i ustępowanie co wrażliwszych makrofitów [6, 7, 20],
- c) wapń – bardzo ważny dla rozwoju ramienic, jest to pierwiastek biogeny, ma istotne znaczenie buforujące – przeciwdziała zmianom pH i utrzymuje je na względnie stałym poziomie, co jest ważne dla wszystkich roślin wodnych [28],
- d) barwa wody – ma wpływ na ilość docierającego światła, bardzo ważnego dla ramienic i innych makrofitów [6, 20].

Analizując gradienty, według których rozmieszczona była w badanych zbiornikach *Chara vulgaris*, możemy wskazać trzy najważniejsze, związane z:

- a) głębokością – badana ramienica występuje w zbiornikach płytkich, do 1,5 m głębokości, a najlepiej rośnie na głębokości do 0,5 m [5, 16, 19, 21],
- b) przezroczystością wody – koncentracja chlorofilu „a” i barwa wody. Są to parametry związane z trofią zbiornika, wpływające na przezroczystość wody i ilość światła docierającego do ramienic. *Chara vulgaris*, jak większość *Charales*, preferuje dużą przezroczystość

wody i dobre warunki świetlne, a co się z tym wiąże, niską koncentrację chlorofilu „a” i małą zawartość barwy [6, 7, 20],

- c) wapniem – niezbędny pierwiastek dla prawidłowego rozwoju ramienic; pobierają go intensywnie podczas fotosyntezy i inkrustują wapniem swoje plechy [7].

Potwierdziła to przeprowadzona analiza redundancyjna (RDA), która wykazała występowanie różnych typów siedliskowych na stanowiskach z *Chara vulgaris*. Badana ramienica wybrała typ siedliskowy związany z wyżej wymienionymi parametrami (mała głębokość zbiornika, duża przezroczystość wody – niska koncentracja chlorofilu „a” i barwy, oraz duża zawartość wapnia). Ten sam typ siedliskowy wybrała większość towarzyszących jej makrofitów.

W trzech badanych zbiornikach *Chara vulgaris* zawsze kończyła pełny cykl rozwojowy w ciągu jednego sezonu, po czym okres zimowy, o niekorzystnych warunkach, spędzała w postaci oospor. W pierwszym badanym zbiorniku ramienice wraz z opadłymi liśćmi częściowo były wygrabiane. Uniemożliwiało to *Chara vulgaris* zimowanie pod lodem w postaci zielonej rośliny. W zbiorniku drugim woda zimą przemarznięta była do dna. Również uniemożliwiało to badanej ramienicy zimowanie w postaci zielonej rośliny. Zbiornik trzeci natomiast czyszczono na zimę i usuwano z niego wodę, rośliny (również ramienice) oraz większość osadów dennych. Analogicznie uniemożliwiało to *Chara vulgaris* zimowanie w postaci zielonej rośliny. Ocalałe oospory zimowały więc w pozostałych resztkach osadów dennych i kiełkowały na wiosnę. Wiosną cykl rozwojowy badanej ramienicy rozpoczynał się na nowo – kiełkowała z oospory wczesną wiosną, przechodziła pełny cykl rozwojowy, wytwarzała organy rozmnażania i oospory, po czym ginęła, zimując tylko

w postaci oospor [4, 5]. W różnych typach zbiorników *Chara vulgaris* może wykazywać różne strategie życiowe. Badana roślina wytwarzała organy rozmnażania jesienią i wiosną: w październiku, listopadzie i kwietniu. Strategia ramienicy pospolitej oraz gatunków pionierskich, zasiedlających warunki niestabilne w ekosystemach Ogrodu Botanicznego – płytkie i efemeryczne – to duża liczba wytwarzanych diaspor i krótki cykl życiowy. *Chara vulgaris* może być również gatunkiem wieloletnim – zimuje wtedy pod lodem, nawet w minimalnej głębokości (ok. 10-15 cm) lub może rozwijać się z oospor co roku.

Najdłuższe plechy *Chara vulgaris* zaobserwowano wiosną i jesienią, co świadczy o intensywnym rozwoju badanych ramienic w tych dwóch okresach. Potwierdziły to badania fizyko-chemiczne wody. Wiosną zanotowano niskie zawartości azotu amonowego, fosforanów, wapnia, magnezu, siarczanów, sodu, potasu i chlorofilu „a”. Był to wynik intensywnego pobierania przez *Chara vulgaris* – potrzebowała ich do swojego wzrostu i rozwoju. Dzięki temu zmniejszyła się wartość barwy, pH oraz przewodności elektrolitycznej w badanych zbiornikach wodnych. Również jesienią zaobserwowano niską zawartość azotu azotanowego, amonowego, wapnia i siarczanów, a co się z tym wiąże zmniejszyła się wartość przewodności elektrolitycznej. W tych dwóch okresach (wiosna i jesień) zaobserwowano u ramienic oosporę, co również świadczy o ich najintensywniejszym rozwoju w tych miesiącach. Badany gatunek optimum rozwoju osiągał w okresach niskich temperatur do okresu zlodzenia i po ustąpieniu lodu, kiedy nie miał konkurencji ze strony roślin naczyniowych i *Cladophora glomerata*. Ramienice wraz ze zwiększeniem głębokości dorastały do powierzchni lustra wody. Spadek głębokości powodował ograniczenie wzrostu, dekompozycję kępek ramienic i silnie

przyleganie plech do podłoża. Stąd największy wzrost roślin w okresie „wysokiej wody” (wiosna, jesień). W okresie letnim plechy badanej ramienicy były najkrótsze. Mogła być wtedy zdominowana przez inne makrofity lub też pogorszyły się warunki siedliskowe przez dużą ilość fitoplanktonu, wysokie temperatury oraz bardzo niski poziom wody w zbiornikach. Świadczy o tym duża ilość azotu azotanowego, fosforanów, siarczanów, sodu i chlorofilu „a” w wodzie oraz zwiększenie się wartości barwy i przewodności elektrolitycznej. Identyczne zależności zaobserwowano w przypadku długości trzeciego, czwartego i piątego międzywęzła oraz długości nibyliści trzeciego, czwartego i piątego okółka (najdłuższe wiosną i jesienią a najkrótsze latem). Sucha masa poszczególnych osobników i cała fitomasa badanych ramienic także największa była w okresie wiosennym i jesiennym. Analogicznie, zaobserwowano najwięcej rozgałęzień powyżej 5 cm wiosną i jesienią.

Przy niskich zagęszczeniach populacji, w warunkach niewykorzystanej pojemności środowiska, organizmy są poddane działaniu zupełnie innej kombinacji czynników selekcyjnych niż przy wysokim zagęszczeniu populacji, w pobliżu poziomu wydolności środowiska. W populacjach, które kolonizują rzadko zasiedlone środowiska, dochodzi wkrótce do bardzo wysokiego tempa wzrost populacji (r) i znacznego tempa przestrzennej ekspansji osobników. W środowiskach gęsto zasiedlonych (K) o dostosowaniu osobnika decyduje wydajne wykorzystane limitujących zasobów, zdolności konkurencyjne i skuteczność unikania ryzyka przedwczesnej śmierci. Przystosowania do obu tych skrajnych sytuacji odpowiadają dwóm zasadniczym typom strategii organizmów, nazywanych kolejno strategią „ r ” i strategią „ K ”. Oznaczenia te pochodzą z dwóch parametrów w logistycznym równaniu

wzrostu populacji. Pierwotnie pojęcia „r” i „K” strategii stosowane były w odniesieniu do szerokich kategorii taksonomicznych – trawy i owady klasyfikowano jako typowe „r”, a drzewa i ssaki jako typowe „K.” Wykazano ostatnio że pomiędzy dwoma skrajnymi strategiami istnieje pewne kontinuum zachowań pośrednich. Gatunki nie są już opisywane jako „r” i „K”, lecz jako „bardziej lub mniej r lub K” w porównaniu z innymi [29]. Podobnie wskazuje Falińska [30] – obecnie większość organizmów znajduje się między ekstremami „r” i „K”. Badaną ramienicę *Chara vulgaris* zliczyć można „bardziej jako r”. Świadczą o tym następujące cechy: posiada małą wielkość ciała, słabo rozbudowane części wegetatywne (jest to plecha), wcześniej dochodzi do rozrodu i produkuje znaczną liczbę nasion. Jest gatunkiem pionierskim, kolonizującym tereny otwarte, w miarę wolne jeszcze od konkurencji, często występuje w zbiornikach astatycznych, o niestabilnych warunkach, których „klimat” jest zmienny i niemożliwy do przewidzenia. Śmiertelność jest niezależna od zagęszczenia, bezkierunkowa, często katastroficzna (np. wynik antropopresji), każdego roku następuje rekolonizacja gęstości populacji a selekcja sprzyja szybkiemu rozwojowi ramienic (duże, specyficzne tempo metabolizmu) oraz jedno-dwurazowej reprodukcji (wiosną i jesienią zaobserwowano oospory). Skutkiem jest duża produktywność. W warunkach niedoboru pokarmu i silnej konkurencji o skąpe zasoby oraz w warunkach silnej presji konsumentów strategia ta jest niekorzystna [29, 30]. Ponadto *Chara vulgaris* duże zagęszczenie i intensywny rozwój osiąga na początku sezonu wegetacyjnego (wiosną – najdłuższe plechy, międzywęzła, nibyliście, największa fitomasa, itp.), co według Lamperta i Sommera [29] też zalicza ją do organizmów reprezentujących strategię „bardziej r”.

Według Falińskiej [30], o typie strategii życia roślin decydują trzy typy nacisku selekcyjnego: konkurencja (C), stres (S) (np. niedobór światła, wody, nutrientów) i zaburzenia (R) (czynniki ograniczające biomasa roślin przez częściową lub całkowitą destrukcję środowiska). Najważniejszą różnicą pomiędzy modelami „C-R-S” a „r” i „K” jest wyróżnienie „tolerancji na stres” jako odrębnej strategii, która powstała w ekstremalnych środowiskach lub w warunkach wyczerpania zasobów spowodowanego przez roślinność. Rośliny o strategii „C” są duże, długowieczne, mają szybkie tempo przyrostu (zdobywają zasoby w szybkim tempie i mają zdolność reagowania na wyczerpywanie się tych zasobów) oraz dużą plastyczność morfologiczną. Rośliny o strategii „S” mają niewielkie rozmiary, mały przyrost biomasy, ale są długowieczne i potrafią dobrze wykorzystywać zasoby pokarmowe w krótkich okresach ich dostępności. Środowiska podlegające zaburzeniom (przez np. powodzie, pożary, koszenie, wydeptywanie itp.) zasiedlają rośliny o strategii „R”. Odznaczają się krótkim cyklem życiowym, szybkim tempem wzrostu i rozwoju oraz dużą płodnością. Do tej strategii zalicza się m.in. glony (a do tych należą ramienice). Strategie „R” i „C” korespondują odpowiednio ze strategiami „r” (badana ramienica) i „K”, a strategia „S” jest pośrednia. Tak więc *Chara vulgaris* można zaklasyfikować jako „R”. Jednak w większości środowisk na rośliny oddziałuje zarówno konkurencja, stres jak i zaburzenia. Wyróżniono więc cztery strategie mieszane: „C-R” (mały wpływ stresu, konkurencja ograniczona przez zaburzenia), „S-R” (rośliny przystosowane do lekko zaburzonych, ekstremalnych środowisk), „C-S” (względnie nie zaburzone warunki i umiarkowany stres), „C-S-R” (konkurencja ograniczona przez umiarkowany stres i umiarkowane zaburzenia). Według tego podziału

Chara vulgaris zaliczyć można do strategii „S-R”. Świadczą o tym również: mała plecha badanej ramienicy, małe, skórzaste, wiecznie zielone, podobne do igieł „nibyliście”, długie trwanie fazy dojrzałej, krótka długowieczność „liści” i „korzeni”, forma przetrwania – śpiące nasiona (oospory), szybki wzrost, fotosynteza i pobieranie nutrientów współwystępujące ze wzrostem wegetatywnym oraz bardzo szybka reakcja a stres (np. ustępowanie ramienic przy deficycie światła) [30].

4. Wnioski

1. *Chara vulgaris* posiada odmienne strategie, rzadko prezentowane w literaturze, odbiegające od dotychczasowych danych o ramienicach, zwłaszcza tych z jezior. Badany gatunek ma szczególne przystosowania do rozwoju w zbiornikach płytkich, astatycznych, efemerycznych i może występować we wszelkiego rodzaju zbiornikach antropogenicznych (np. betonowych basenach, fontannach, oczkach wodnych).
2. Od innych ramienic *Chara vulgaris* różni się przede wszystkim tym, że jest ramienicą kosmopolityczną, pospolitą, eurytermiczną, tolerującą słabe światło, silne zabarwienie wody, występującą w małych, płytkich, efemerycznych, astatycznych zbiornikach, okresowo pozbawianych wody, intensywnie nawożonych, o wysokiej trofii, ale dobrych warunkach świetlnych oraz osiedlającą się w wodach wolno płynących.
3. Badane zbiorniki, ze względu na występowanie ramienicy pospolitej *Chara vulgaris*, powinny być objęte większą troską. Mimo iż analizowany makroglon jest najpospolitszym gatunkiem ramienicy,

to jednak wszystkie gatunki z rodziny *Characeae* są zagrożone i znajdują się na „Czerwonej liście glonów zagrożonych”.

4. We wszystkich trzech badanych oczkach wodnych zaobserwowano nieznaczne, pozytywne, poprawiające trofię wody działanie ramienic, zwłaszcza wpływ na wapń. Sprzyja to rozwojowi uprawianych w tych zbiornikach rzadkich i chronionych okazów roślin (np. kotewki orzecha wodnego *Trapa natans*, grzybieni *Nymphaea* sp.). Uwzględniając wymogi siedliskowe badanego gatunku oraz specyficzne właściwości ramienic, *Chara vulgaris* może odegrać istotną rolę w przywracaniu i stabilizacji stanu z czystą wodą i dominacją makrofitów w małych, płytkich zbiornikach wodnych.
5. W zbiornikach, w których zaobserwowano ramienicę pospolitą, jej występowanie powinno zostać oznaczone i dodane do listy eksponowanych w tym miejscu gatunków roślin. Należy również zadbać o ograniczenie dopływu zanieczyszczeń do badanych zbiorników, aby zapobiec wzrostowi trofii i wyginięciu ramienic. Przede wszystkim jednak należy rozsądnie eksploatować te zbiorniki, aby badana ramienica występowała w nich jak najdłużej.

Literatura:

1. Kadłubowska J. Z.: *Zarys algologii*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1975, str. 371-376.
2. Szweykowska A., Szweykowski J.: *Botanika. Tom drugi. Systematyka*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1997, str. 146-161.
3. Gąbka M., Pelechaty M.: *Zielnik ramienic Zakładu Hydrobiologii – kolekcja Profesor Izabeli Dąmbskiej*, [w:] *Zasługi Prof. dr hab. Izabeli Dąmbskiej w kształtowaniu dzisiejszego wizerunku*

- ochrony przyrody.*: pod red. Burchardt L. Sesja naukowa w 20. rocznicę śmierci Prof. dr hab. Izabeli Dąbskiej (1927-1984), Wyd. Naukowe UAM, Poznań, 2004, str. 49-57.
4. Dąbska I., Karpiński J.: *Ramienice – klucz do oznaczania gatunków krajowych*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1954, str. 128.
 5. Dąbska I.: *Charophyta - Ramienice. Flora słodkowodna Polski*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1964, str. 126.
 6. Pełechaty M.: *Wykorzystanie ramienic w fito indykacji*, [w:] *Ekologia i technika*: nr 3 (81), Wyd. Bydgoskie Towarzystwo Naukowe, Bydgoszcz, 2006, str. 98-101.
 7. Herbich J. (red.): *Poradniki ochrony siedlisk i gatunków Natura 2000 – podręcznik metodyczny. Tom 2*. Wyd. Ministerstwa Środowiska, Warszawa, 2004, str. 220.
 8. Gąbka M., Pełechaty M.: *Zagadnienia klasyfikacji taksonomicznej i syntaksonomii ramienic i ich zbiorowisk*, [w:] *Ekologia i technika*: nr 3 (81), Wyd. Bydgoskie Towarzystwo Naukowe, Bydgoszcz, 2006, str. 87-90.
 9. Hootsmans M. J. M., Vermaat J. E.: *Macrophytes, a key to understanding changes caused by eutrophication in shallow freshwaters ecosystems*. Wyd. Thesis, Wageningen, 1991, str. 412.
 10. Blindow I.: *Decline of charophytes diuring eutrophication: comparisn with angiosperms*, Freshwat. Biol., nr 28, 1992, str. 9-14.
 11. Blindow I, Hootsmans M. J. M.: *Allelopathic effects from Chara sp. on two species of unicellular green algae*, [w:] *Macrophytes: a key to understanding changes caused by eutrophication in shallow freshwaters ecosystems*: pod red. Hootsmans M. J. M., Vermaat J. E. IHE Report Series, Vol. 21, Delft, 1991, str. 139-144.

12. Boszke P., Pelechaty M.: *Zmienność morfologiczna oospor Chara fragilis Desv. w różnych typach ekosystemów wodnych Wielkopolski (materiały Kolekcji Ramienic Polski profesor Izabeli Dąmbskiej)*, [w:] *Ekologia i technika*: nr 3 (81), Wyd. Bydgoskie Towarzystwo Naukowe, Bydgoszcz, 2006, str. 87-90.
13. Woś A.: *Klimat Polski*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1999, str. 301.
14. Łukasiewicz A.: *Przewodnik po Ogrodzie Botanicznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*. Wyd. Naukowe UAM, Poznań, 2003, str. 240.
15. www.ogrod.amu.edu.pl/kolekcje/dzialW, [dostęp: 10.05.2007 r.].
16. Haas J. N.: *First identification key for charophyte oospores from central Europe*, *European Journal of Phycology*, nr 29, 1994, str. 227-235.
17. Karczmarz K., Łuczycka A, Ochrya R.: *Materiały do flory ramienic środkowej i południowej Polski*. 2, *Acta Hydrobiol.*, nr 18, Kraków, 1976, str. 193-200.
18. Tomaszewicz H.: *Roślinność wodna i szuwarowa Polski (Klasy: Lemnetaea, Charetea, Potamogetonetea, Phragmitetea) wg stanu zbadania na rok 1975*. Wyd. Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 1979, str. 47-49.
19. Podbielkowski Z., Tomaszewicz H.: *Zarys hydrobotaniki*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1996, str. 334-335.
20. Gąbka M.: *Wybrane aspekty siedliskowe występowania ramienic w zarastających jeziorach śródlęśnych Wielkopolski*, [w:] *Zasługi Prof. dr hab. Izabeli Dąmbskiej w kształtowaniu dzisiejszego wizerunku ochrony przyrody.*: pod red. Burchardt L. Sesja

- naukowa w 20. rocznicę śmierci Prof. dr hab. Izabeli Dąbskiej (1927-1984), Wyd. Naukowe UAM, Poznań, 2004, str. 29-45.
21. Gąbka M.: *Występowanie ramienic (Characeae, Charophyta) w drobnych zbiornikach wodnych Wielkopolski*, [w:] *Ekologia i technika*: nr 3 (81), Wyd. Bydgoskie Towarzystwo Naukowe, Bydgoszcz, 2006, str. 114-116.
 22. Corillion R.: *Les Charophycées de France et d'Europe Occidentale*, Wyd. Bull. Soc. Sci. Bretagne, 1957, str. 499.
 23. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerbe J.: *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Wyd. Arkady, Warszawa, 1999, str. 556.
 24. Siepak J. (red.): *Fizyczno-chemiczna analiza wód i gruntów*. Wyd. Naukowe UAM, Poznań, 1992, str. 193.
 25. HACH: *HACH Water Analysis Handbook. DR/2010 Spectrophotometer*. Wydanie II. Hach Company, USA, 1997, str. 831.
 26. Pełechaty M., Gąbka M.: *Środowiskotwórcza rola ramienic*, [w:] *Ekologia i technika*: nr 3 (81), Wyd. Bydgoskie Towarzystwo Naukowe, Bydgoszcz, 2006, str. 93-96.
 27. Mikulski J.S.: *Biologia wód śródlądowych*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1974, str. 434.
 28. Elbanowska H., Zerbe J., Siepak J.: *Fizyczno-chemiczne badania wód*. Wyd. Naukowe UAM, Poznań, 1999, str. 232.
 29. Lampert W., Sommer U.: *Ekologia wód śródlądowych*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2001, str. 415.
 30. Falińska K.: *Ekologia roślin*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2004, str. 512.

mgr inż. Błażej Dziedziela¹⁾
Politechnika Łódzka, Wydział Budownictwa
Architektury i Inżynierii Środowiska
Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych
ul. Aleja Politechniki 6, 90-924 Łódź
¹⁾blazej.dziedziela@p.lodz.pl

Analiza emisji zanieczyszczeń z kanalizacji deszczowej do odbiornika na przykładzie osiedla mieszkaniowego w Łodzi

*Analysis of the emission of pollutants from stormwater drainage
to the receiver on example of a housing estate in Lodz*

Słowa kluczowe: *kanalizacja deszczowa, ładunki zanieczyszczeń, zawiesiny ogólne*

Keywords: *storm sewer system, pollution loads, suspendend solids*

Streszczenie: W artykule przedstawiane zostały wyniki badań zanieczyszczenia ścieków deszczowych emitowanych przez rzeczywisty system kanalizacji deszczowej. Analizy zostały wykonane na istniejącej zlewni osiedla mieszkaniowego „Liściasta” w Łodzi, z której ścieki deszczowe odprowadzane są do rzeki „Sokołówki”. Badanymi parametrami zanieczyszczenia ścieków deszczowych były zawiesiny ogólne, chemiczne zapotrzebowanie na tlen oznaczane metodą dwuchromianową. W toku analiz wyznaczono korelację między w/w parametrami. Omówiono również wpływ zbiornika retencyjno-sedymentacyjnego na efektywność podczyszczania ścieków deszczowych kierowanych do odbiornika. Badania przeprowadzone w latach 2013-2015 pozwoliły na określenie rocznych ładunków wymienionych zanieczyszczeń.

1. Wstęp

Działalność antropogeniczna, szczególnie od rewolucji przemysłowej w XIX wieku, zaczęła generować znaczne zanieczyszczenia m.in. gleby, wód i powietrza. Jednakże w ostatnich dekadach emisja zanieczyszczeń przez człowieka gwałtownie wzrosła. Jednocześnie postęp

cywilizacyjny, wzrost świadomości społeczeństwa oraz rozwój nauki spowodowały ewolucję technik pomiarowych oraz podjęcie ciągłego monitoringu stanu środowiska. Wzmoczone systemy kontroli oczyszczalni ścieków czy miejsc zrzutu ścieków deszczowych w znaczny sposób przyczyniły się do poprawy stan wód powierzchniowych, głównie płynących.

Na obszarach zurbanizowanych istotnym, często niebranym pod uwagę problemem zanieczyszczenia wód okazały się ścieki deszczowe. Ze względu na wysoki współczynnik uszczelnienia zlewni, na terenach zurbanizowanych powstaje więcej ścieków opadowych, transportujących znaczne ilości zanieczyszczeń. Rozwój sieci dróg, parkingów, obiektów wielkopowierzchniowych powoduje szybszą kulminację spływu powierzchniowego, co przekłada się na zmniejszenie jego czasu opóźnienia. Niestety zwiększenie objętości spływu przekłada się bezpośrednio na wzrost ładunków zanieczyszczeń [1].

Istotne jest więc monitorowanie jakości i ilości ścieków zrzucanych do odbiorników, którymi najczęściej są rzeki. Zasadne jest również określenie bezpośredniego wpływu generowanych zanieczyszczeń na stan czystości wód płynących [2]. Analizowane zanieczyszczenia wpływają na warunki tlenowe w odbiorniku, odpowiedzialne za bytowanie organizmów wodnych oraz sprawność procesu samooczyszczania się wód [3].

Według danych literaturowych ładunki zanieczyszczeń zależą od charakteru i stanu utrzymania zlewni oraz jej parametrów fizycznych. Niektóre wskaźniki zanieczyszczeń ścieków deszczowych, jak np. zawiesiny ogólne i chemiczne zapotrzebowanie na tlen zostają kilkakrotnie przekroczone, względem swoich wartości dopuszczalnych [4,5]

Wskaźnikiem, który najlepiej definiuje stan jakościowy ścieków

deszczowych, są zawiesiny ogólne. Badania wykonane przez wielu naukowców potwierdzają, iż największy udział w spływie powierzchniowym ma ten właśnie wskaźnik [6,7].

Naukowcy są zgodni, co do tego, że wzrost stężenia zawiesin przenosi się na wzrost BZT₅ i ChZT [8]. W innych analizach udowodniono, że zawiesiny są odpowiedzialne za transport zanieczyszczeń z nimi związanych: związków organicznych, metali ciężkich, bakterii oraz zanieczyszczeń ropopochodnych [9].

Roczne ładunki odprowadzane ze zlewni zależą od bardzo wielu czynników (głównie od zagospodarowania terenu oraz charakterystyki opadu). Niemniej jednak do początkowych, przybliżonych obliczeń literatura [10] zaleca się przyjmować, iż z 1 hektara nieprzepuszczalnej powierzchni spływa rocznie:

- 655 kg zawiesin,
- 630 kg ChZT i ok. 90 kg BZT₅,
- 15 kg węglowodorów,
- 1 kg ołowiu.

Stężenie zawiesin rośnie wraz ze wzrostem natężenia spływu powierzchniowego generowanego przez opad [11,12].

Spływy wywołane opadami o dużej intensywności powodują kilkakrotnie większe obciążenie hydrauliczne systemów kanalizacyjnych. Gwałtowny ruch wody przy ujściu sieci kanalizacyjnej do odbiornika wywołuje wiele negatywnych skutków. Przede wszystkim powstający ruch turbulentny, o skomplikowanych ruchach cząstek prowadzi do powstania wirów. Przekłada się to bezpośrednio na erozję brzegów oraz dna odbiornika. W tej sytuacji występujące siły styczne (ścinające) powodują wleczenie, toczenie czy saltację rumowiska koryta rzecznego. Dodatkowo

unoszone są zawiesiny – drobne cząsteczki ilów, glin, czy piasku, które powodują pogorszenie warunków bytowania organizmów wodnych [6, 13].

Rzeka podlega procesom samooczyszczania, jednak do ich przebiegu niezbędny jest tlen oraz światło. Procesy biologiczne i chemiczne odgrywają wielką rolę w oddychaniu (respiracji) mikroorganizmów, a fotosynteza jest podstawowym procesem ich rozwoju. Wpływ zanieczyszczeń pochodzących ze ścieków na proces dyfuzji tlenu rozpuszczonego i jego stężenia rozpuszczonego również jest znaczny, powoduje to w skrajnych sytuacjach procesy beztlenowe (gnilne). Oczywiście wpływ zanieczyszczeń organicznych jest groźniejszy latem (w czasie wysokich temperatur), które zmniejszają rozpuszczalność tlenu w wodzie [3, 13]

Wartość pH wpływa na równowagę kwasowo-zasadową wody w odbiorniku. Ma również wpływ na względne proporcje zawartych w roztworze nieorganicznych rodzajów węgla. Odczyn poniżej 5 i powyżej 9 jest dla większości organizmów szkodliwy, tak więc zdolność buforowa ma duże znaczenia dla podtrzymania życia organizmów wodnych. Woda deszczowa zwykle ma odczyn kwaśny, gdyż zawiera dwutlenek węgla lub jony siarczanowe czy azotowe (kwaśne deszcze). W wyniku kontaktu z glebą ulega zobojętnieniu, po kontakcie z węglanami i wodorowęglanami, mającymi charakter zasadowy. Zakwaszenie wód płynących powoduje zmniejszenie zarówno liczby gatunków, jak i osobników np. dużych stawonogów [13].

Znaczenie czynników fizycznych na organizmy w ekosystemie rzeczonym jest większe, niż czynników chemicznych. Takie parametry jak: temperatura wody, jej przepływ, rodzaj podłoża i koncentracja (stężenie)

tlenu mają decydujący wpływ na organizmy żywe (w szczególności ich metabolizm). Niebezpieczna jest gwałtowna zmienność w/w parametrów, które dla każdego gatunku są inne. Każdy gatunek fauny i flory rzecznej charakteryzuje się odmiennym zakresem optymalnym przytoczonych parametrów. Niektóre gatunki potrafią się zaadaptować, z kolei nieliczne są w stanie przeżyć określony czas ekspozycji w ekstremalnie niekorzystnych dla nich warunkach. Badania wykazują, że najmniej wrażliwe na zmiany opisywanych parametrów są ryby słodkowodne, natomiast najbardziej podatne są mikroorganizmy zawieszone w wodzie np. glony [6, 13].

Temperatura wody oddziałuje na wzrost i oddychanie mikroorganizmów oraz na produktywność ekosystemów poprzez istotny wpływ na procesy metaboliczne. Temperatura wpływa głównie na dostępność tlenu w wodzie, ale również na wymagania tlenu organizmów rzecznych [3,13].

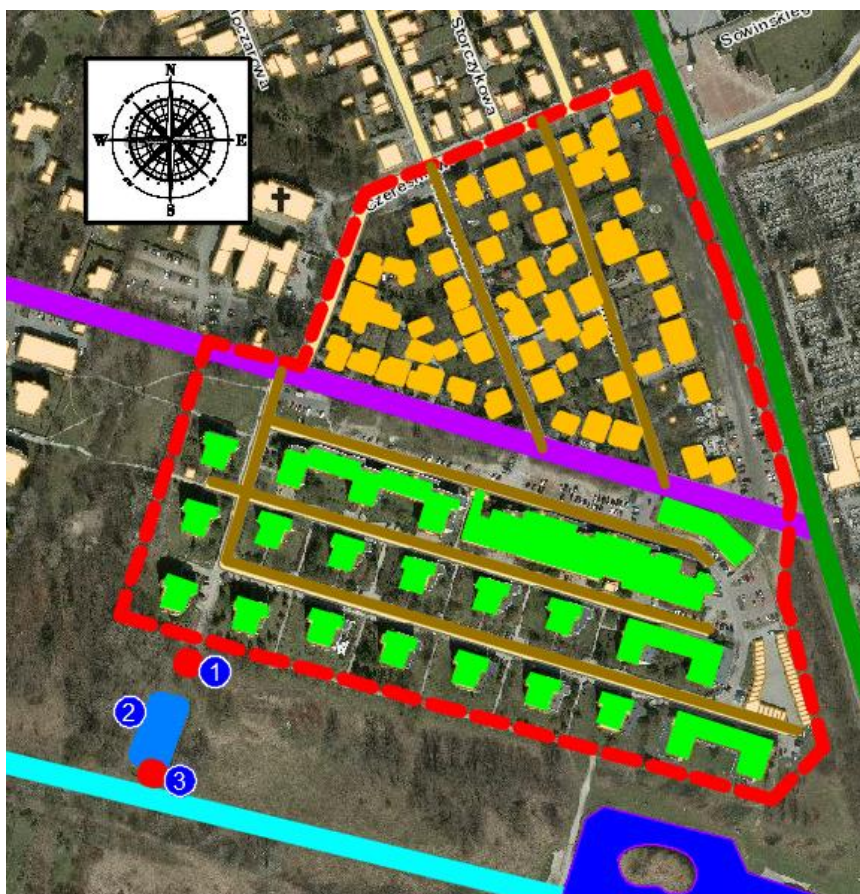
2. Materiały i metody

2.1. Charakterystyka analizowanej zlewni

Badania przeprowadzono na istniejącej zlewni miejskiej „Liściasta” zlokalizowanej w północnej części Łodzi. Położenie oraz charakterystykę w/w zlewni obrazuje rysunek 1.

Na analizowanym obszarze dominuje zabudowa jedno- i wielorodzinna. Oprócz tego na terenie zlewni występuje drobna działalność usługowo-handlowa, brak jest natomiast dużych obiektów handlowych, czy zakładów przemysłowych. Od wschodu zlewnia ograniczona jest ul. Zgierską, która jest głównym ciągiem komunikacyjnym północ-południe dla miasta. Zlewnia referencyjna

reprezentuje typowe osiedle łódzkie – powierzchnie uszczelnnione to głównie dachy, parkingi oraz drogi wewnątrz osiedlowe, natomiast ponad 50% zlewni zajmuje zielen miejska – szczegółowa udział poszczególnych powierzchni przedstawia tabela 1. Powierzchnia zlewni jest stosunkowo mała i wynosi ok. 11.9 ha. Pozwoliło to na dokładną jej inwentaryzację, główny nacisk postawiono na rzeczywistą liczbę obiektów podłączonych do kanalizacji, wyznaczono przybliżone kierunki spływu wód opadowych oraz przyporządkowano obciążenia do poszczególnych odcinków kanalizacji deszczowej.



LEGENDA:

1. Szafka na aparaturę kontrolno-pomiarową - dopływ
 2. Zbiornik retencyjno-sedymencyjny
 3. Szafka na aparaturę kontrolno-pomiarową - odpływ
-  Granica zlewni
 ul. Liściasta
 ul. Zgierska
 drogi wewnątrzsiedlowe
 rzeka Sokołówka
 zbiornik "Zgierska"
 bloki wielorodzinne
 domy jednorodzinne

Rysunek 1. Zdjęcie lotnicze zlewni "Liściasta" wraz z oznaczeniem charakterystycznych jej elementów

Źródło: <https://www.google.pl/maps>

Tabela 1. Zestawienie poszczególnych powierzchni na analizowanej zlewni

Typ powierzchni	Uszczelnione					Nieuszczelnione		
Rodzaj podzlewni	Kostka brukowa	Chodnik	Asfalt	Dachy	Półprzepuszczalna	Zieleń	Dachy zielone	Grunt rodzimy
Powierzchnia [ha]	1.05	1.34	0.82	1.99	0.46	5.92	0.16	0.15
Stopień uszczelnienia [%]	80	70	95	99	50	3	10	10

Źródło: Opracowanie własne

Z tabeli 1 można wywnioskować znaczny udział powierzchni nieuszczelnionej w stosunku do uszczelnionej, co wpływa pozytywnie na gospodarkę wodno-ściekową na tym obszarze. Wpływa to także bezpośrednio na ograniczenie ilości spływów powierzchniowych i zanieczyszczeń podczas opadów.

Z przeprowadzonej inwentaryzacji terenowej zlewni wynika, że ścieki deszczowe pochodzą z dachów zabudowy jednorodzinnej; głównie z papy i płyt ocynkowanych oraz niewielki procent z dachówki, a także z dachów zabudowy wielorodzinnej pokrytej papą, a także

z chodników asfaltowych i betonowych, uliczek wewnątrzsiedlowych o nawierzchni asfaltowej i parkingów wykonanych z trylinki, płyt betonowych i asfaltu. Tereny zielone są zagospodarowane i utrzymane w sposób prawidłowy.

Ścieki deszczowe transportowane są przez kanalizację systemu rozdzielczego do podczyszczalni wód opadowych. System kanalizacji deszczowej o łącznej długości ok. 2,05 km obejmuje całą zlewnię, utrzymany jest w dobrym stanie technicznym. Jak wykazały badania terenowe oraz dokumentacja projektowa, powykonawcza sieci, jest ona zaprojektowana prawidłowo. Ze względu na duży spadek podłużny terenu oraz posadowienie zbiornika retencyjno-sedymencyjnego spadki kolektorów są znaczne, co praktycznie eliminuje powstawanie osadów wewnątrzkanalowych. Jedyne osady stwierdzono w części osadowej wpustów deszczowych, które są normalnym zjawiskiem w tego typu urządzeniach.

2.2. Opis stanowiska badawczego

Zrzut ścieków do odbiornika realizowany jest poprzez kolektor kołowy DN500. System kanalizacyjny zakończony jest zbiornikiem retencyjno-sedymencyjnym, zwanym również oczyszczalnią wód deszczowych (OWD). Ścieki deszczowe retencjonowane są w zbiorniku (o pojemności ok 528m³) a następnie w sposób kontrolowany zrzucane są do odbiornika - rzeki Sokołówki.

W celu przeprowadzenia badań na istniejącym systemie kanalizacyjnym w 2010 roku podjęto decyzję o opomiarowaniu zbiornika retencyjno – sedymencyjnego. Dokładność tych pomiarów – bezpośredni pomiar natężenia odpływu na wylocie z badanej zlewni oraz wykorzystanie

od 2010 roku sieci pluwiometrów miejskich do określenia miarodajnej charakterystyki opadu – gwarantuje prawidłowe wyniki.

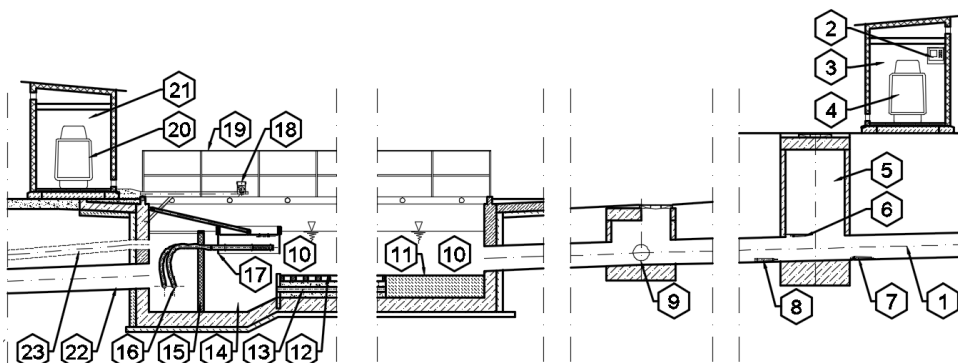
Stanowisko badawcze zostało stworzone do pomiarów dynamiki spływu ścieków i zanieczyszczeń ze zlewni „Liściasta”.

Stanowisko pomiarowe na dopływie do zbiornika retencyjno-sedymentacyjnego zawiera zintegrowane urządzenia zarówno do poboru próbek ścieków deszczowych (sampler typu 6712FR firmy TELEDYNE ISCO), jak i do ciągłego rejestrowania podstawowych parametrów hydraulicznych kanału, czyli napęnienia i prędkości przepływu (ultradźwiękową sondę napęnienia i prędkości firmy NIVUS GmbH).

Drugim elementem systemu jest stanowisko pomiarowe na odpływie, które współpracuje z sondą napęnienia w osadniku i w określonym interwale pobiera określoną ilość ścieków z odpływu zbiornika.

Sprawność technologiczna oczyszczalni wód deszczowych (OWD) „Liściasta” w odniesieniu do zawiesiny ogólnej okazała się wysoka (ponad 80%), jednak zostało to osiągnięte dzięki dodaniu ścianki piętrzącej ścieki i zastosowaniu dekantera do odbioru ścieków sklarowanych. Oryginalny projekt OWD nie przewidywał takiego rozwiązania, a odbiór ścieków miał następować drenażem, ułożonym pod dnem perforowanym. Rozwiązanie to nie sprawdziło się z uwagi na kolmatację drenażu i dna perforowanego.

Schematyczny system opomiarowania stanowiska badawczego uwidoczniony jest na rysunku 2.



OZNACZENIA:

1. kanał dopływowy Ø500 do osadnika ścieków opadowych;
2. przepływomierz OCM PRO CF;
3. szafka na aparaturę kontrolno-pomiarową (na dopływie);
4. sampler 6712FR;
5. studnia pomiarowa DN1800;
6. sonda napełnienia w kanale;
7. sonda prędkości przepływu;
8. kosz ssawny pobieraka ścieków;
9. Studnia rozdzielcza DN1200 z odejściem przewodu ominięcia Ø300 OWD;
10. zbiornik retencyjno-sedymentacyjny o pojemności ok. 528 m³;
11. płyta żelbetowa;
12. płyty ażurowe 900x600 mm;
13. rury drenażowe Ø100;
14. niecka odpływowa zbiornika wód opadowych;
15. ścianka przelewowa z cegły ceramicznej pełnej;
16. otwory odpływowe ze zbiornika 4 x Ø80;
17. dekanter na ramieniu uchylnym wraz z koszem ssawnym;
18. czujnik ultradźwiękowy napełnienia - NivuCompact na stałym

- wsporniku;
19. barierka ochronna;
 20. sampler 6712FR;
 21. szafka na aparaturę kontrolno-pomiarową (na odpływie);
 22. kanał odpływowy Ø500 z osadnika ścieków opadowych;
 23. przelew awaryjny osadnika wód deszczowych Ø300.

Rysunek 2. Schemat stanowiska pomiarowego zlewni referencyjnej „Liściasta”

Źródło: Opracowanie własne

2.3. Charakterystyka odbiornika ścieków

Odbiornikiem ścieków z opisywanej zlewni jest rzeka Sokołówka, która odwadnia północną część Łodzi. Jest ona małym ciekim wodnym, stanowiącym lewy dopływ Bzury. Prawie w całości znajduje się w granicach administracyjnych Łodzi – jej całkowita długość wynosi ok. 13,3 km, z czego 13,0 km znajduje się w Łodzi. Zlewnia tej rzeki ma obszar 44.5 km².

Analizy przeprowadzone przez badaczy [14,15] wykazały, iż jej wielkość powoduje szybkie formowanie się fali wezbraniowej, co podkreśla słuszność prowadzonych badań. Stan czystości jej wód zaklasyfikowano do IV klasy czystości wód – jako wody o niezadowalającej jakości oraz jako nieprzydatne do bytowania ryb [16]. Sytuacja ta skłania do stosowania systemów kanalizacyjnych, które wywierają na niej jak najmniejszy stres hydrauliczny oraz w jak najmniejszym stopniu ją zanieczyszczają.

3. Metody i zakres badań

Badania jakości ścieków były prowadzone od marca do grudnia w latach 2013-2015. Podczas analiz ścieki deszczowe były pobierane

zarówno na dopływie, jak i odpływie ze zbiornika retencyjno-sedymentacyjnego. Podczas badań oznaczono takie grupy wskaźników zanieczyszczeń, jak:

a) fizyczne:

- temperatura,
- zawiesiny ogólne,
- odczyn,

b) tlenowe:

- chemiczne zapotrzebowanie na tlen oznaczane metodą dwuchromianową,

Oznaczenia wybranych wskaźników zanieczyszczenia ścieków deszczowych wykonano zgodnie z obowiązującymi normami, zestawienie przedstawiono tabeli 2.

Tabela 2. Analizowane parametry zanieczyszczenia ścieków deszczowych

Parametr	Rodzaj analizy	Norma	Rok
pH	Metoda potencjometryczna	PN-EN ISO 10523	2012
Temperatura	Pomiar in situ, przez czujnik sondy klinowej	PN-77/C-04584	1977
Zawiesiny ogólne	Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączi z włókna szklanego	PN-EN 872 [17]	2007
ChZT-Cr	Metoda miareczkowa	PN-EN ISO 6060 [18]	2006

Źródło: Opracowanie własne

4. Wyniki badań i podsumowanie

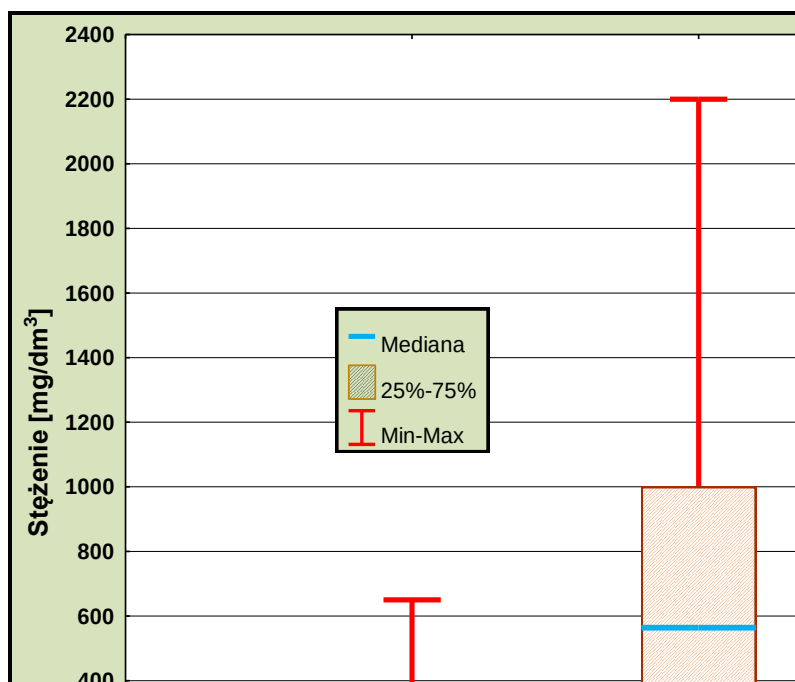
Przeprowadzone badania wykazały, iż dopuszczalne stężenie zawiesin ogólnych (100 mg/dm^3), określone przez obecnie obowiązujące Rozporządzenie Ministra Środowiska [19], na odpływie ze zlewni jest permanentnie przekraczane kilkukrotnie, szczególnie po wystąpieniu opadu nawałnego oraz po długim okresie pogody suchej. Zaobserwowano

również, iż podczas opadów nawaalnych sytuacja znacznie się pogarsza i wówczas wskaźnik ten przekroczony jest kilkunastokrotnie.

Analizy wykazały, że chwilowe chemiczne zapotrzebowanie na tlen oznaczone metodą dwuchromianową sięga kilku tysięcy mg/dm^3 . Analizując to w kontekście rozporządzenia [19], które co prawda określa wymagania stawiane ściekom bytowo-gospodarczym, można stwierdzić, że ChZT w ściekach deszczowych jest wysokie i znacznie przekracza wartość dopuszczalną – $150 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$. Do tej pory wskaźnik ten nie został uregulowany prawnie, w odniesieniu do wymagań stawianym ściekom deszczowym, odprowadzanym do odbiornika.

Niestety, trudno jest ustalić jednoznaczne korelacje między zanieczyszczeniami podczas pogody mokrej, z uwagi na wiele cech indywidualnych danych systemów, rodzajów zlewni, jakości ścieków suchej pogody itp. Trzeba mieć świadomość, iż wyniki badań są w zasadzie wiarygodne jedynie dla badanej zlewni. Wyniki, co prawda można przenosić na inne zlewnie, jednak zabieg jest obarczony ryzykiem błędu, wynikającym, np. z nieco innej charakterystyki zlewni.

W toku badań otrzymano dość duże zakresy rozrzutu wartości wskaźników zanieczyszczeń ścieków deszczowych. Ich poziomy różnią się istotnie, w tym celu wyniki zostały przedstawione za pomocą wykresów pudełkowych (rysunek 3). Linia w środku ramki przedstawia medianę, wysokość ramki określona została przez dolny i górny kwantyl, natomiast wąsy określają wartości minimalne i maksymalne badanych wskaźników.



Rysunek 3. Otrzymane wartości wskaźników jakości ścieków podczas badań laboratoryjnych w latach 2013-2015

Źródło: Opracowanie własne

Ponadto badania dotyczyły określenia temperatury zrzucanych ścieków, jej wartości mieściły się w przedziale 5.1 – 26.3 °C, a średnia wynosiła 13.0 °C. Zależała ona oczywiście od temperatury powietrza podczas opadu atmosferycznego, większa była latem, a najniższa wiosną i jesienią. Opisywany parametr był określany bezpośrednio za pomocą czujnika zintegrowanego z sondą prędkości na dopływie do osadnika wód deszczowych. Ze względów eksploatacyjnych i braku opadów, badania nie były prowadzone w okresie zimowym.

Najmniej zmiennym wskaźnikiem fizycznym ścieków deszczowych okazał się odczyn. Kształtował się on w przedziale 7.0-9.0, z medianą na poziomie 7.6. Nie udało się wyznaczyć korelacji pH z analizowanymi wskaźnikami zanieczyszczenia ścieków.

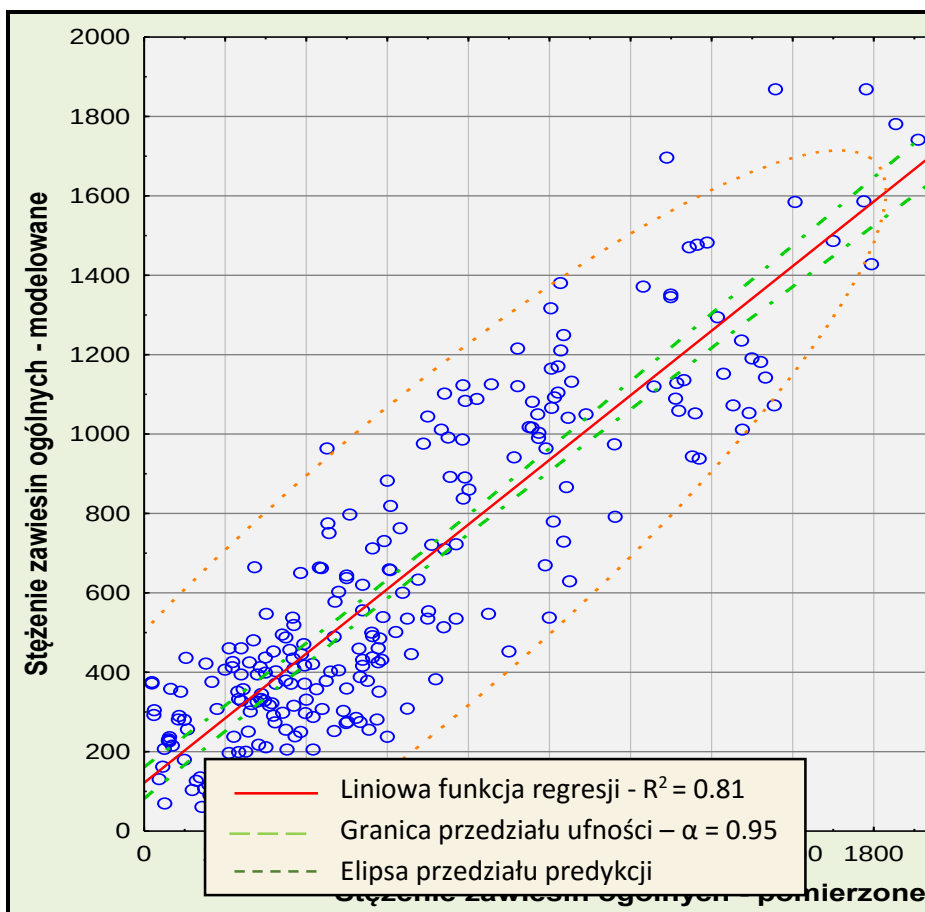
Celem prowadzonych badań było określenie rocznych ładunków zanieczyszczeń głównych wskaźników - zawiesin ogólnych oraz ChZT-Cr. W ciągu 3 lat badań przeprowadzono pomiary 40 zjawisk opadowych, które wywołały spływ w kolektorze końcowym, w ilości większej niż 10 dm³/s. Dysponowano jedynie wskazaniem odpływu chwilowego ze zlewni oraz wysokością i natężeniem opadu atmosferycznego w określonym interwale czasu.

Na tej podstawie wyznaczono 9 zmiennych objaśniających zmienną objaśnianą – czyli chwilowe stężenie zawiesiny ogólnej:

- h_0 – wysokość opadu [mm],
- T – czas opadu [d],
- I – natężenie opadu [mm/h],
- I_{sr} – średnie natężenie opadu [mm/h],
- I_{max} – maksymalne natężenie opadu [mm/h],
- $I_{\text{sr}20}$ – średnie, maksymalne natężenie opadu w czasie 20 minut [mm/h],
- LDPS – liczbę pogody dni suchych, poprzedzających opad > 1.5 mm [d],
- LDPSO - liczbę pogody dni suchych, poprzedzających opad, który wywołał spływ powierzchniowy [d],
- V_s – chwilowa objętość spływu [m³],
- Q – chwilowe natężenie odpływu ze zlewni [dm³/s].

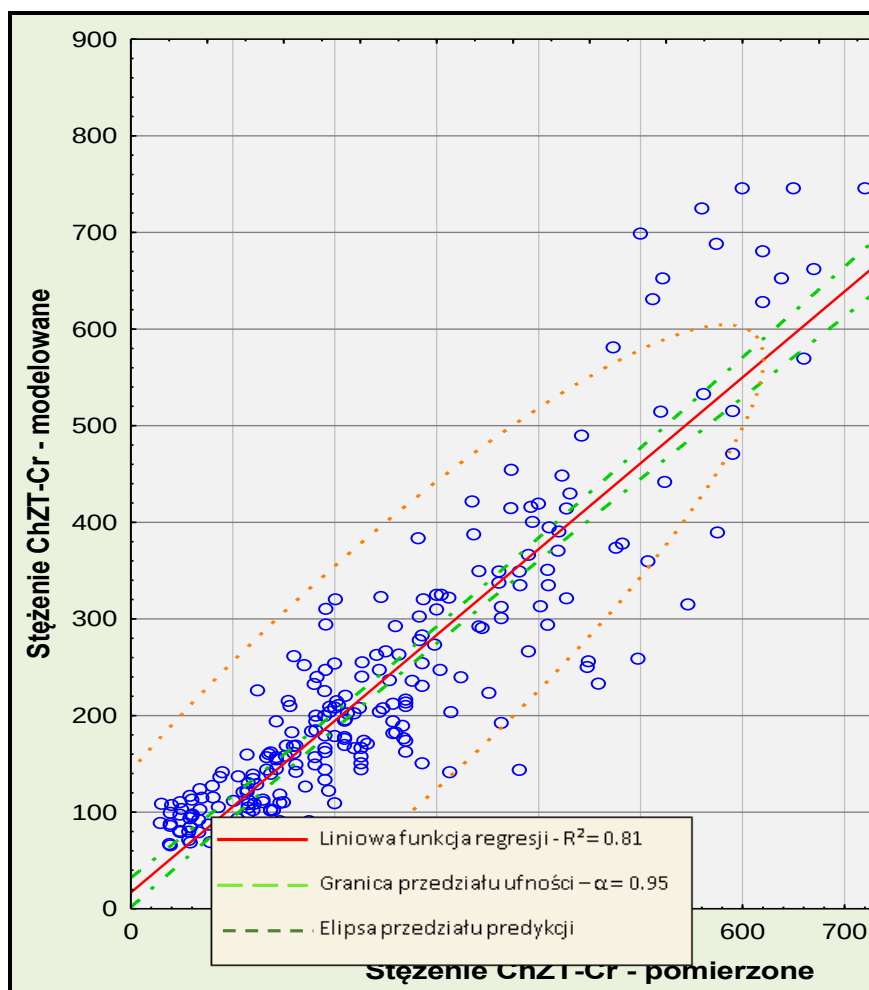
W toku badań przeprowadzono prace pozwalające na wykazanie zależności między poszczególnymi parametrami. Do tego celu wykorzystano program STATISTICA v.12, który dysponuje narzędziem nieliniowej regresji wielokrotnej (wielorakiej). Moduł ten pozwolił na poziomie istotności równym 0,05, określić które zmienne są istotne, do

wyznaczenia funkcji opisującej chwilowe stężenie zawiesiny ogólniej. Symulacje przeprowadzono dla 280 prób, otrzymując równanie końcowe o współczynniku dopasowania na poziomie $R^2 = 0.81$. Współczynnik determinacji, określa więc w sposób dość dokładny zmienność zmiennej zależnej przez równanie regresji. Rysunek 4 i 5 przedstawia korelację między wartościami pomierzonymi a modelowanymi uzyskanymi za pomocą programu STATISICA.



Rysunek 4. Wykres rozrzutu danych stężenia zawiesiny ogólnej zmierzonej względem obliczonej

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5. Wykres rozrzutu danych stężenia ChZT-Cr zmierzonej względem obliczonej

Źródło: Opracowanie własne

Istotnymi parametrami objaśniającymi okazały się następujące zmienne t.j. chwilowy przepływ ścieków, wysokość oraz czas trwania poszczególnego opadu atmosferycznego. Pozostałe rozpatrywane parametry nie okazały się istotne statystycznie. Na tej podstawie wyznaczono funkcję opisującą chwilowe stężenie zawiesiny:

$$C_z = 71.7\sqrt{Q} + 21.6\frac{1}{T} - 10.6h_0 - 100 \quad (1)$$

gdzie:

C_z – chwilowe stężenie zawiesiny ogólnej [mg/dm³],

Q – przepływ chwilowy [dm³/s],

T – czas opadu [d],

h_0 - wysokość opadu [mm].

Współczynnik determinacji dla równania (1) wyniósł $R^2 = 0.81$, co wykazuje dość dobre dopasowanie wartości pomierzonych do modelowych.

Dysponowano kompletem pomiarów chwilowego natężenia przepływu, a następnie na podstawie równania (1) wyznaczono chwilowe stężenia zawiesin ogólnych, końcowym działaniem było obliczeniem ładunków zanieczyszczeń transportowanych do osadnika ścieków deszczowych, wyniki zestawiono w tabeli 3 i 4. Należy zwrócić uwagę na duże nagromadzenie ładunku zawiesin ogólnych na analizowanej zlewni. Wpływ na tą sytuację ma duży spadek zlewni oraz niejednolite pokrycie terenów zielonych.

Analizując wyniki badań prowadzonych na innych zlewniach, zauważono, że znaczna część zanieczyszczeń różnego typu jest zaadsorbowana na cząstkach zawiesiny. Stwierdzono podczas badań [6,21], że najczęściej obserwuje się ścisłe zależności pomiędzy ilością

zawiesiny ogólnej a stężeniem ChZT, aproksymowalną funkcją wykładniczą o równaniu:

$$\text{ChZT} = B \times Z_{og}^C + A \quad (2)$$

gdzie:

ChZT – zapotrzebowanie na tlen oznaczone metodą dwuchromianową [mgO₂/dm³],

Z_{og} – stężenie zawiesiny ogólnej [mg/dm³],

Współczynniki wg różnych źródeł [6,20] przybierają dość rozbieżne wartości, niestety utrudnia to badania i analizy, ponieważ różnice te nie wynikają z błędów pomiarowych czy modelowych, ale z odmiennej charakterystyki zarówno opadu jak i poszczególnych zlewni, współczynniki równania (2) przyjmują następujące przedziały wartości:

- A = 0 – 112 (wyraz wolny równania 2),
- B = 0.6 - 4.8 (współczynnik proporcjonalności równania 2),
- C = 0.49 - 0.91 (współczynnik potęgowy równania 2).

Na podstawie uzyskanych wyników analiz ścieków pobranych w OWD przedstawiono w tabeli 3 i 4, przedstawione poniżej wskaźniki technologiczne dla wskaźnika zawiesin ogólnych i ChZT obliczone ze wzorów:

- Ł_d - sumaryczny ładunek zanieczyszczeń na dopływie do osadnika dla danego zjawiska opadowego [kg]:

$$\text{Ł}_d = \sum_{i=1}^n \frac{V_d \times C_d}{1000} \quad (3)$$

gdzie:

V_d - objętość zrzutu ścieków na dopływie do osadnika dla poszczególnego zjawiska opadowego, [m³];

C_z - stężenie zawiesiny ogólnej w badanych próbkach ścieków deszczowych na dopływie, [mg/l];

- L_o - ładunek zanieczyszczeń na odpływie z osadnika, [kg]:

$$L_o = \frac{V_o \times c_o}{1000} \quad (4)$$

gdzie:

V_o - objętość odpływu ścieków do osadnika dla poszczególnego zjawiska opadowego, [m³];

c_o - uśrednione stężenie zawiesiny ogólnej w badanych próbkach ścieków deszczowych, uśrednienie to było możliwe z uwagi na bardzo wyrównane stężenie w czasie trwania odpływu, [mg/l];

η - efektywność osadnika wód deszczowych obliczane jako usuwanie ładunku zanieczyszczeń ze ścieków deszczowych dla danego zjawiska, [%]:

$$\eta = \frac{L_d - L_o}{L_d} \times 100 \quad (5)$$

$\bar{c}$ - średnie ważone stężenie zanieczyszczeń w dopływie do OWD, [mg/l]:

$$\bar{c} = \frac{L_d}{V_d} \times 1000 \quad (6)$$

$L_{j.zred.}$ - ładunek jednostkowy, [kg/ha_{zred.}]:

$$L_{j.zred.} = \frac{L_d}{P_{zred.}} \quad (7)$$

gdzie:

$P_{zred.}$ - zredukowana powierzchnia zlewni (uszczelniona), [ha_{zred.}];

L_j - nagromadzenie zanieczyszczeń wg splekiwanego ładunku na powierzchnię jednostkową, [g/m²]:

$$L_j = \frac{L_{j.zred.}}{10} \quad (8)$$

$L_{j/h}$ - ładunek jednostkowy - zredukowany na jednostkę wysokości opadu, [kg/ha_{zred.} x mm]:

$$L_{j/h} = \frac{L_{j.zred.}}{h_o} \quad (9)$$

gdzie:

h_o – sumaryczna wysokość opadu dla poszczególnego zjawiska atmosferycznego, odczytana z deszczomierza, [mm];

Tabela 3. Generowany ładunek zanieczyszczeń zawiesin ogólnych dla zlewni Liściasta

Rok	Ładunek zanieczyszczeń na dopływie	Objętość zrzutu	Ładunek zanieczyszczeń na odpływie	Średnie ważone stężenie zanieczyszczeń na dopływie	Powierzchnia zlewni	Ładunek jednostkowy	Wysokość opadu efektywnego	Nagromadzenie zanieczyszczeń wg spłukiwanego ładunku	Ładunek jednostkowy na jednostkę wysokości opadu efektywnego	Efektywność osadnika wód
-	$\bar{L}_z$	V	$\bar{L}_o$	$\bar{C}$	F	$\bar{L}_{jF}$	$P_{efek.}$	$\bar{L}_j$	$\bar{L}_{j/h_o}$	η
	[kg]	[m ³]	[kg]	[g/m ³]	[ha]	[kg/ha]	[mm/rok]	[g/m ²]	[kg/ha*mm]	[%]
2013	5975	8798	880	679.1	11.9	502	228	50	2.20	85
2014	5508	10176	1402	541.2		463	297	46	2.03	75
2015	3826	4043	777	946.3		322	122	32	1.41	80

Źródło: Opracowanie własne

Kolejnym krokiem było wykazanie, czy istnieje korelacja między stężeniem zanieczyszczeń organicznych, wrażonych, jako ChZT-Cr a stężeniem zawiesin ogólnych. Najlepiej zależność między w/w parametrami opisuje funkcja wykładnicza (10), o wysokim współczynniku dopasowania - $R^2=0.93$, która została otrzymana w toku badań własnych:

$$ChZT = 0.47 C_z^{0.91} + 59.7 \quad (10)$$

gdzie:

ChZT – chwilowe zapotrzebowanie na tlen oznaczone metodą dwuchromianową [mgO_2/dm^3],

C_z – chwilowe stężenie zawiesiny ogólnej [mg/dm^3],

Ostatnim etapem badań było wyznaczenie całkowitego ładunku ChZT zrzuconego do zbiornika retencyjnego z terenu badanej zlewni, wykorzystując równanie 10. Wartości ładunku okazały się wysokie, ze względu na znaczny udział terenów zielonych w ogólnej powierzchni zlewni. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Generowany ładunek zanieczyszczeń wyrażonych jako ChZT dla zlewni Liściasta

Rok	Ładunek zanieczyszczeń na dopływie	Objętość zrzutu	Ładunek zanieczyszczeń na odpływie	Średnie ważone stężenie zanieczyszczeń na dopływie	Powierzchnia zlewni	Ładunek jednostkowy	Wysokość opadu efektywnego	Nagromadzenie zanieczyszczeń wg splukiwanego ładunku	Ładunek jednostkowy na jednostkę wysokości opadu efektywnego	Efektywność osadnika wód deszczowych
-	Ł _z	V	Ł _o	$\bar{C}$	F	Ł _{jF}	P _{efek.}	Ł _j	Ł _j /ho	η
	[kg]	[m ³]	[kg]	[g/m ³]	[ha]	[kg/ha]	[mm/rok]	[g/m ²]	[kg/haxmm]	[%]
2013	2072	8798	1144	236	11.9	174	228	17	0.76	45
2014	2041	10176	1018	201		172	297	17	0.75	50
2015	1196	4043	526	296		100	122	10	0.44	56

Źródło: Opracowanie własne

Reasumując, na podstawie badań przeprowadzonych w latach 2013-2015 stwierdzono duże nagromadzenie zanieczyszczeń w postaci zawiesiny ogólnej oraz ChZT-Cr na analizowanej zlewni. Pomimo, iż zlewnia referencyjna jest typem obszaru zabudowy jedno- i wielorodzinnej bez rozwiniętego przemysłu, czy sieci komunikacyjnej, generuje ona znaczne ilości ładunków zanieczyszczeń.

Decydującymi czynnikami, wpływającymi na ilość ładunku okazały się parametry opisujące zarówno czas, jak i natężenie opadu atmosferycznego. Dodatkowo właściwości geofizyczne analizowanej zlewni – tj. jej spadek, stopień pokrycia terenu czy rodzaj gruntu również silnie wpływają na ilość generowanego ładunku zanieczyszczeń.

5. Wnioski

1. Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych przeprowadzonych w latach 2013-2015 stwierdzono wysoką efektywność podczyszczania ścieków deszczowych przed ich zrzućeniem do odbiornika – rzeki Sokołówki. Sprawność oczyszczania zbiornika retencyjno-sedymenacyjnego w odniesieniu do zawiesiny ogólnej wyniosła ponad 80%, a do ładunku ChZT ok. 50%, co potwierdza słuszność stosowania tego typu obiektów terenowych.
2. Średnie stężenia zawiesin ogólnych transportowanych do odbiornika ścieków deszczowych z badanej zlewni przez cały okres analiz zostały przekroczone (150 mg/dm^3), jednakże dzięki wysokiej sprawności zbiornika uniknięto znacznie większego zanieczyszczenia rzeki (wartości na wlocie do zbiornika kształtowały się na poziomie średnio 600 mg/dm^3).
3. Z uwagi na szereg czynników wpływających na jakość ścieków deszczowych, charakteryzuje ich duża różnorodność oraz zmienność. Wędrówka przestrzenna opadów oraz zmienne właściwości zlewni w czasie trwania opadu dodatkowo utrudniają analizę.
4. Niewątpliwie istnieją zależności i powiązania między stężeniem zanieczyszczeń a wysokością i trwaniem opadu atmosferycznego. Dodatkowo korelacje występują między samymi parametrami

zanieczyszczeń – zawiesiną ogólną i ChZT, co potwierdza literatura przedmiotu.

5. Przeprowadzone badania wykazują, że konieczne jest monitorowanie ilości i składu zanieczyszczeń odprowadzanych ze zlewni zurbanizowanych, ponieważ wywołują one negatywny wpływ na środowisko wodne. Szczególnie niebezpieczne jest zrzucanie ścieków do małych cieków wodnych, gdzie mały strumień objętości wody nie gwarantuje prawidłowego rozcieńczenia zanieczyszczeń w ściekach deszczowych.

Literatura:

1. Karnib A, Al-Hajjar J, Boissier D. *An expert system to evaluate the sensitivity of urban areas to the functioning failure of storm drainage networks*. Urban Water, 2002, 44, str. 3-51.
2. Rajda W., Kanownik W.: *Some Water Quality Indices in Small Water-courses in Urbanized Areas*. Archives of Environmental Protection, 33(4), 2007, str. 31-38.
3. Bugajski P, Kaczor G.: *Dopuszczalne stężenie zanieczyszczeń odprowadzanych z oczyszczalni nie wpływające na zmianę klasy wód odbiornika na przykładzie wybranego obiektu*. Instal 10(288), 2008, str. 50-52.
4. Gasperi J., Gromaire MC., Kafi M., Moilleron R., Chebbo G.: *Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer system*. Water Research. 2010, 44, str. 5875-5886.

5. Soonthornnonda P., Christensen ER.: *Source apportionment of pollutants and flows of combined sewer wastewater*. Water Research, 2008, 42, str. 1989 – 1998.
6. Zawilski M.: *Prognozowanie wielkości odpływu i ładunków zanieczyszczeń ścieków opadowych odprowadzanych z terenów zurbanizowanych*. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, 1997, nr 792.
7. Zawilski M., Sakson G.: *Modelowanie spływu ścieków opadowych ze zlewni miejskiej przy wykorzystaniu programu SWMM. Część II. Weryfikacja modelu*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 9, 2011, str. 321-323.
8. Charbeneau R.J., Barrett M.E.: *Evaluation of methods for estimating stormwater pollutant loads*. Water Environmental Research, Nov/Dec. 1998, 70, 7, str.1295-1302.
9. Helman-Grubba M., Szulczewski A.: *Skład i podczyszczanie miejskich ścieków opadowych a norma drogowa; efektywność wybranych rozwiązań technologicznych w świetle doświadczeń laboratoryjnych i eksploatacyjnych*. Ecol-Unicon, 2006, Gdańsk.
10. Dąbrowski W.: *Parametry fizyczne zawiesin wód deszczowych jako podstawa do projektowania systemów podczyszczania*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna – 6/2001, 2001, str. 221-224.
11. Göbel P., Dierkes C., Coldewey W.G.: *Storm water runoff concentration matrix for urban areas*. Journal of Contaminant Hydrology 91 (2007), 2007, str. 26–42.
12. Moilleron R., Gonzalez A., Chebbo G., Thevenot D.R.: *Determination of aliphatic hydrocarbons in urban runoff samples from the ‘‘Le*

- Marais'' experimental catchment in Paris Centre*, Water Research. 36, 2002, str. 1275–1285.
13. Allan J. D.: *Ekologia wód płynących*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
 14. Bartnik. A.: *Hydrological effects of urbanization: the experience from the Sokołówka catchment (Łódź)*, European Spatial Research and Policy 2, 2013, str. 113-131.
 15. Bartnik. A., Tomalski P.: *Krótkoterminowe zmiany natężenia przepływu w małej rzece miejskiej na przykładzie Sokołówki (Łódź)*. Woda w badaniach geograficznych. T. Ciupa, R. Suligowski, red., Instytut Geografii, Uniwersytetu Jana Kochanowskiego, Kielce, str. 127-136.
 16. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Łodzi, Wydział Środowiska i Rolnictwa Łódzkiego Urzędu Wojewódzkiego, Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Łodzi.: *Raport o stanie środowiska w województwie łódzkim w 2006 roku*, 2007, Łódź.
 17. Polska Norma PN-EN 872:2007/Ap1, Jakość wody. Oznaczanie zawiesin. Metoda z zastosowaniem filtracji przez sączi z włókna szklanego, 2007, Warszawa.
 18. Polska Norma PN-EN ISO 6060:2006, Jakość wody. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu, 2006, Warszawa.
 19. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz.U. nr 2014, poz.1800.

20. Królikowski A., Grabarczyk K., Gwoździej-Mazur J., Butarewicz A.:
Osady powstające w obiektach systemu kanalizacji deszczowej,
Monografia PAN, vol.35, 2005, Lublin.

Anna Frąckiewicz¹⁾, Marcin Maksymiec²⁾, Weronika Maksymiec³⁾

^{1,3)}Katolicki Uniwersytet Lubelski

Al. Raławickie 14, 20-950 Lublin

²⁾Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

Akademicka 13, 20-950 Lublin

¹⁾annafrackiewicz7@wp.pl

Mała retencja, jako skuteczne, lecz niedoceniane narzędzie ograniczające skutki susz i powodzi

A small-scale water retention as an effective, but underestimated tool for limiting the droughts and floods effects

Słowa kluczowe: *retencja wód, susza, powódź*

Keywords: *water retention, drought, flood*

Streszczenie: Zarówno jakość, dostępność jak i zasobność w wodę są kluczowe dla zdrowia społeczeństwa i wszystkich sektorów gospodarki. W Polsce na tle pozostałych krajów europejskich, występują jedne z najniższych wartości zasobów wodnych po przeliczeniu na jednego mieszkańca (około 36% średniej europejskiej). W części kraju występują obszary z deficytem wody, który może stale się pogłębiać ze względu na zauważalne zmiany klimatu. Najbardziej zagrożone obszary znajdują się w pasie nizin środkowopolskich, gdzie: naturalne uwarunkowania geograficzne i hydrograficzne, rozwój procesów demograficznych, nieracjonalne rolnictwo, czy wodochłonny przemysł wywołują stałe lub okresowe niedobory wody. Poziom retencji wód na obszarze całego kraju jest zdecydowanie zbyt niski. Niniejsza praca służy przedstawieniu możliwości poprawy gospodarowania wodą w Polsce na przykładzie retencji rozumianej w wymiarze lokalnym, w tym Wojewódzkich Programów Małej Retencji. Mała retencja obejmuje szereg drobnych, ale efektywnych działań na rzecz wydłużenia czasu przetrzymywania wody w lokalnym środowisku. Są to m.in. spiętrzanie wody w korytach małych cieków, ochrona i odbudowa naturalnych rozlewisk, zadrzewianie, tworzenie sztucznych zbiorników wody oraz edukacja rolników, przedsiębiorców i ogółu społeczeństwa. Poprawa retencji wraz ze zwiększaniem świadomości społecznej w tym zakresie jest kluczowa w celu zabezpieczenia odpowiedniej ilości i jakości wód, a także walorów

przyrodniczych wielu obszarów kraju dla przyszłych pokoleń oraz zapobiegania powodziom i suszom.

1. Wstęp

Właściwa gospodarka wodna powinna być niezwykle istotnym elementem polityki regionalnej każdego państwa. Szczególnie dla krajów posiadających niewielkie zasoby wód. Bez zapewnienia odpowiedniej ilości jak i jakości wody nie może być mowy o rozwoju przemysłu jak i zapewnieniu, czy poprawie warunków bytowania społeczeństwa. Szczególnie istotnym staje się to zagadnienie na obszarach deficytowych, a także przy uwzględnieniu zmian w klimacie, mogących mieć wpływ na pogłębianie się obecnych niedoborów, jak i wystąpienie nowych. Polska jest krajem o niskich zasobach wody w przeliczeniu na jednego mieszkańca. Zatem odpowiednie gospodarowanie nimi powinno być priorytetowe. Zwłaszcza z uwagi na pogłębiające się deficyty wody w sporej części kraju. Ma to miejsce ze względu na fakt niskiej retencji wód rozpatrywanej pod prawie każdym kątem. Szczególnie uwydatnia się ten stan w okresach zwiększonych opadów deszczu i w konsekwencji powodzi oraz w okresach braku opadów i co za tym idzie suszy. Zmiany klimatu w Polsce na przestrzeni ostatnich lat zaczynają doprowadzać do tego, że na obszarze kraju pojawiają się coraz silniej rozdzielone tzw. pory deszczowe i suche. W takim przypadku właściwie prowadzona mała retencja staje się nieocenionym narzędziem w dążeniu do zrównoważenia gospodarki wodnej kraju. Niniejsza praca powinna przybliżyć możliwości zwiększenia dostępności i jakości wód zwłaszcza w obszarach dotykanych suszami i powodzią poprzez poprawę retencji w wymiarze lokalnym (mała retencja), za którą w konsekwencji powinna postępować poprawa

retencji w wymiarze globalnym (krajowym).

2. Stan wód w Polsce

Polska jest jednym z krajów, które posiadają nieznaczne rezerwy wodne. Zasoby te w przeliczeniu na jednego mieszkańca zaliczają się do najniższych w Europie, co jest ważnym sygnałem do rozpoczęcia rozsądnych działań, polegających na właściwym gospodarowaniu zasobami wodnymi. Wody powierzchniowe należą do zasadniczego źródła zaspokojenia potrzeb ludności oraz realizacji polityki gospodarczej. Stanowią one blisko 85% udziału w ogólnym poborze. Do zaopatrzenia ogólnej populacji kraju w wodę służącą do spożycia należą wody podziemne, które uważane są za wody o zdecydowanie lepszej jakości. W latach 2000-2012 pobór wód utrzymywał się na stałym poziomie, świadczy to o racjonalnym gospodarowaniu zasobami wodnymi. Polska zalicza się do krajów o relatywnie niskich poborach wody w porównaniu do Europy odnośnie do ilości pobieranej wody w przeliczeniu na jednego mieszkańca. Do oceny tych celów został użyty wskaźnik eksploatacji wód, który w przypadku Polski wynosi poniżej poziomu granicznego (20%), dla którego można powiedzieć, że nie występuje zjawisko stresu wodnego [1].

2.1. Struktura zasobów wodnych

Polska położona jest w zlewniach Morza Bałtyckiego, Morza Północnego oraz Morza Czarnego, zajmują one odpowiednio 99,7%, 0,1% oraz 0,2 % powierzchni kraju. Morze Bałtyckie znajduje się w dorzeczu dwóch największych, polskich rzek Wisły (168,9 tys. km² tj. 54% powierzchni kraju) i Odry (106,0 tys. km² tj. 33,9% powierzchni kraju), a także 5 dorzeczy mniejszych rzek : Jarft, Niemna, Pregoly, Świeżej oraz

Ücker a także zlewnie rzek wpadających bezpośrednio do Bałtyku (17,3 tys. km², 5,5% powierzchni kraju). Polska część dorzecza Łaby (238 km²), należy do Morza Północnego natomiast polskie fragmenty dorzeczy Dunaju (385 km²) i Dniestru (233 km²) należą do zlewni Morza Czarnego. Dorzecze Wisły (Ślupia, Łupawa, Łeba, Reda) wraz z pozostałymi rzekami uchodzącymi bezpośrednio do Bałtyku oraz rzekami wpadającymi do Zalewu Wiślanego utworzyły obszar dorzecza Wisły. Obszar dorzecza Odry należy do dorzecza Odry (Rega, Parsęta, Wieprz) oraz pozostałych rzek uchodzących bezpośrednio do Bałtyku i rzek wpadających do Zalewu Szczecińskiego. Oba obszary dorzeczy stanowią główne jednostki gospodarowania wodami [1-3].

Analiza jakości wód powierzchniowych w aspekcie możliwego występowania zjawiska eutrofizacji została dokonana w latach 2008-2011. Za wody zanieczyszczone związkami azotu pochodzenia rolniczego uznaje się wody powierzchniowe i wody podziemne, w których zawartość azotanów wynosi powyżej 50 mg/dm³. W wyniku przeprowadzonego badania stwierdzono, że zjawisko eutrofizacji występuje w 31% stanowisk monitoringowych wód powierzchniowych rzecznych [1].

Badania monitoringowe z lat 2010-2012 wykazały wysokie zawartości potencjalnie szkodliwych związków metali w osadach rzek utrzymujące się od kilku lat. Trwałe zanieczyszczenia organiczne stwierdzono głównie w rzekach południowej Polski [1]. Stan jednolitych części wód powierzchniowych objętych monitoringiem w latach 2012-2014 określono jako zły: dla rzek w 90%, dla jezior w 85% przypadków [3].

Wody podziemne jest to ogół wód występujących pod powierzchnią ziemi w strefie nasycenia (również wody gruntowe mające

kontakt z gruntem czy podglebiem). Zastosowaniem wód podziemnych jest między innymi produkcja produktów żywnościowych i farmaceutycznych, czy również dystrybucja wody na potrzeby bytowe społeczeństwa. Stąd ich dobry stan jest niezwykle istotny. [2] Niestety na przestrzeni ostatnich lat jakość wód podziemnych ulega systematycznemu obniżaniu. Wg danych GUS [3] wód należących do klas I-III, czyli o dobrej jakości w 2010 roku było 71,9%, w 2013 – 67,1%, zaś w 2014 – 64,2%.

Jak podaje literatura 40% powierzchni kraju to obszary deficytowe wody. Niedobory występują głównie w pasie nizin środkowopolskich (Wielkopolska, Kujawy, wschodnia część Mazowsza), w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym oraz na Rostoczu i Wyżynie Lubelskiej. Głównymi cechami tych obszarów są niewysokie opady, koncentracja ludności i działalności gospodarczej i/lub zanikanie wód na obszarach krasowych [4].

3. Mała retencja

Mała retencja (łac. *retentio* – przetrzymywanie) jest definiowana jako szereg działań w obrębie lokalnego środowiska mających na celu zmniejszenie odpływu wód powierzchniowych w celu ochrony i odbudowy zasobów wodnych przy jednoczesnym zachowaniu i wspieraniu rozwoju krajobrazu naturalnego. Odbudowę zasobów wodnych należy rozumieć kompleksowo, zarówno w ujęciu ilościowym, jak i jakościowym [5,6].

Pojęcie małej retencji w piśmiennictwie naukowym ma typowo polskie pochodzenie i trudno szukać jest odpowiednika w języku angielskim. W publikacjach zagranicznych występują dwa określenia: *small water retention* oraz *small-scale water retention*, jednak zazwyczaj są to publikacje autorów polskojęzycznych. W literaturze zagranicznej

zagadnienie małej retencji jest podejmowane jako opis konkretnych działań zmierzających do zwiększenia retencji w wymiarze lokalnym [7,8].

3.1. Rys historyczny

W czasach przedwojennych na obszarze Polski można mówić o wysokim stopniu zaawansowanej retencji. Wykonywano wiele zadań nie tylko o funkcji retencyjnej. Małe retencje brały udział w napędzaniu maszyny przemysłowej, zwłaszcza poprzez młyny wodne, gdzie piętrzenia wody były wykorzystywane w energetyce. Dodatkowo stawy, czy oczka wodne wykorzystano w hodowli ryb, a nawet do uszlachetniania krajobrazu na dworach, czy w parkach. W czasach powojennych rozwinęła się melioracja mająca na celu odwodnienie obszarów podmokłych. Osuszano torfowiska oraz obszary błotne. W trakcie takich czynności demontowano, czy nawet burzono wartościowe budowle, jak młynówki, likwidowano parki dworskie [9]. Takie działania doprowadziły do zachwiania gospodarki wodnej, ze względu na zanikanie retencji wód opadowych. Po kilkudziesięciu latach zaczęto zauważać zgubne konsekwencje takiego postępowania. Po raz pierwszy termin małej retencji został użyty w 1971 roku [8,10]. Pod koniec lat 70-tych rząd zdecydował o działaniach zmierzających do rekonstrukcji małych rezerwarów w celu podniesienia poziomu wód w rzekach. Kolejnym krokiem było podpisanie w 1995 roku Porozumienia pomiędzy Ministrem Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, a Ministrem Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa o współpracy w zakresie rozwoju małej retencji wodnej. Następnym, Porozumienie z 2002 roku pomiędzy Ministrem Rolnictwa i Rozwoju Wsi, a Ministrem Środowiska oraz Prezesem Agencji Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa oraz Narodowym Funduszem

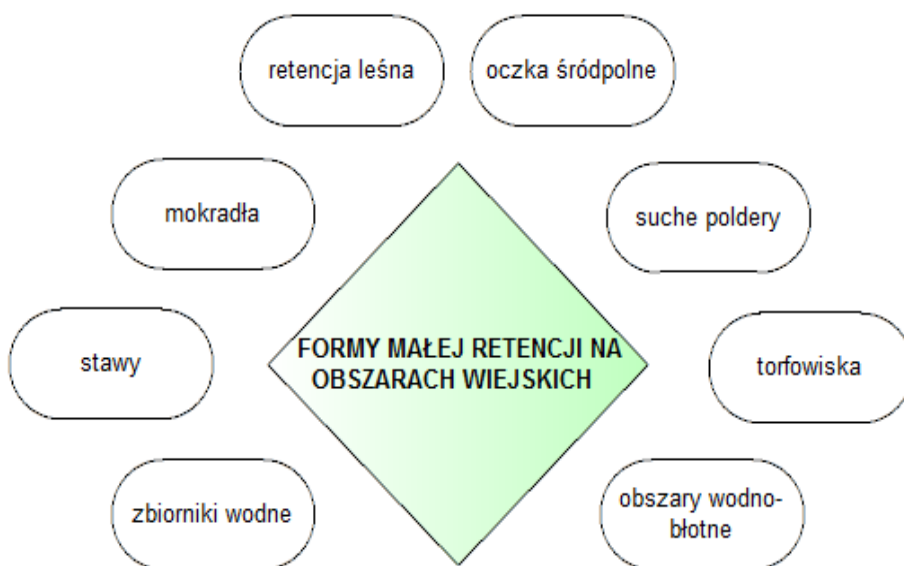
Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Dzięki tym porozumieniom utworzono Wojewódzkie Programy Małej Retencji [5,8,10].

Ze względu na zubożenie środowiska wywołane zanikaniem obszarów hydrogenicznych, w kolejnych latach problematyka małej retencji wodnej stała się jednym z ważniejszych zagadnień gospodarki wodnej kraju. Nakłady finansowe na realizację programów są stale zwiększane. W realizacji projektów małej retencji zdecydowanym liderem są od kilku lat Lasy Państwowe [11,12].

3.2. Główne obszary działań i formy małej retencji

W przeprowadzaniu działań z zakresu małej retencji można wyodrębnić 3 główne obszary działań. Są to retencja w Lasach Państwowych, na terenach wiejskich i w miastach.

W Lasach Państwowych działania związane z małą retencją prowadzone są od lat 90-tych wraz z przyjęciem zrównoważonej gospodarki leśnej [12]. Wspomaganie finansowe różnego rodzaju działań uzyskiwane jest poprzez środki Funduszu Leśnego, Ekofunduszu, Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska, czy Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska. Na nizinach mała retencja prowadzona jest w celu zatrzymywania powodzi, jak i uniknięcia susz. Natomiast działania prowadzone na obszarach górskich mają na celu hamowanie skutków migracji wód opadowych dzięki zwiększeniu retencji i dążeniu do przywrócenia, bądź zachowania naturalnych potoków górskich [10,12].



Rysunek 1. Główne formy małej retencji na obszarach wiejskich

Źródło: Opracowano na podstawie [4]

Mała retencja obszarów wiejskich składa się ze wszystkich działań ukierunkowanych na reformę systemu bilansu wodnego (Rysunek 1). Formami małej retencji na obszarach wsi i niewielkich miasteczek są między innymi oczka śródpolne, które pozytywnie wpływają na stan wód i mikroklimat. Cechują się szczególną jednostką organizacji roślinności dzięki swojemu pochodzeniu geologicznemu. Suche poldery są obiektami hydrotechnicznymi, które korzystnie wpływają na stan wód podziemnych i powierzchniowych, poprzez przywrócenie występowania terenów zalewowych. Wspomagają samooczyszczanie wód oraz wzbogacanie zapasów wód podziemnych. Są miejscami tworzącymi dogodne warunki bytowania dla wielu roślin i zwierząt narażonych na wyginięcie. Torfowiska, obszary wodno-błotne i mokradła efektywnie oczyszczają rzeki i jeziora, ze względu na występowanie w nich zmiennych warunków tlenowych i beztlenowych (osuszanie i zalewanie wodą). Stanowi to bardzo

dobrze warunki do rozkładu zanieczyszczeń. Dodatkowo służą występowaniu różnych rodzajów roślin i zwierząt, a zwłaszcza migracji ptaków w te rejony. Inną formą małej retencji są stawy. Komisja Standaryzacji Nazw Geograficznych ustaliła jednolitą definicję stawu jako „płytkiego zbiornika wodnego powstałego przez sztuczne zatamowanie (zastawienie) rzeki, najczęściej w celu hodowli ryb”. Jeśli występuje niedobór naturalnych zbiorników wodnych, zazwyczaj w tych miejscach stawy rybne wpływają na kształt środowiska. Zbiorniki wodne są wykorzystywane również w celu zahamowania erozji oraz zatrzymania związków azotu i fosforu. Nadzwyczaj cenne dla roślin i zwierząt są retencje leśne, które polegają na odpowiedniej gospodarce leśnej ukierunkowanej na regulację napływów i odpływów wód [4]. Inną formą retencji jest retencja gleby. Jej wielkość jest zależna od takich czynników jak rodzaj i struktura gleby. Określa się, że zabiegi agrotechniczne i agromelioracyjne poprawiają jakość gleb i mogą powiększyć pojemność retencyjną o 20l/m². Intensyfikowanie próchnicy ma największy wpływ na poprawę struktury gleby. Zabiegami zwiększającymi retencyjność są czynności przeciwerozryjne, agrokultura poplonów czy właściwy wybór flory. Duże znaczeniu przy odpływach wód ma roślinność. Rośliny łąk, czy pastwisk intensywniej hamują przepływ wód, natomiast rośliny na polach ornych w niższym stopniu zatrzymują przepływ wody. Dzięki poprawie retencji glebowej okresy suszy można zredukować nawet o okres od 4 do 5 dni. Jest to ważne zwłaszcza dla roślin uprawnych w czasie ich najintensywniejszego rozwoju [9].

Mała retencja to nie tylko działania prowadzone na obszarach wiejskich oraz lasów, ale to również szereg działań na obszarach silnie zurbanizowanych. Niejednokrotnie silne opady deszczów wywołują

przeciążenia systemów kanalizacji miejskiej i lokalne podtopienia, a długie okresy bez opadów powodują suszę miejską. I jedno i drugie zdecydowanie obniża komfort bytowania mieszkańców [13].



Rysunek 2. Formy i efekty małej retencji w miastach

Źródło: Opracowano na podstawie [13,14]

Infrastruktura kanalizacyjna miast niejednokrotnie projektowana i wykonywana w czasach gdy miasta były zdecydowanie mniejsze posiada obecnie często zbyt małą przepustowość. Dodatkowo nasilające się anomalie pogodowe, a także „zabetonowanie i zaasfaltowanie” miast niejednokrotnie doprowadzają do lokalnych podtopień, a nawet powodzi w miastach. Nastawienie na szybkie usunięcie wody z terenów zamieszkałych (w tym: zwiększanie wydajności sieci kanalizacyjnej, bez podejmowania innych działań) – też nie jest rozwiązaniem, może doprowadzać do tzw. suszy miejskiej, a także do zanieczyszczania lokalnych cieków, poprzez zmywanie (bez filtracji i infiltracji wody opadowej w glebie) zanieczyszczeń z asfaltu i betonu miejskiego

w okresach gwałtownych opadów. Głównym celem małej retencji miejskiej jest zatem zapobieganie wspomnianym niekorzystnym zjawiskom. Dodatkowo możliwe jest uzyskanie podniesienia walorów estetycznych przestrzeni publicznej, poprawa mikroklimatu miast, czy obniżanie kosztów utrzymania zieleni miejskiej. W skład małej retencji miejskiej wchodzi różnorodne narzędzia (Rysunek 2), których podstawową funkcją jest opóźnianie odpływu wody deszczowej do wód powierzchniowych. Innymi funkcjami (dodatkowymi lub głównymi) jest także oczyszczanie wody (filtracja, sedimentacja), przekazywanie jej do głębszych warstw gleby (infiltracja), a także całkowite zatrzymywanie wody w zbiorniku (detencja) [13-15].

3.3. Problemy funkcjonowania

Formy małej retencji oprócz pozytywnego wpływu mogą też wywołać niepożądane zjawiska (Rysunek 3). Podczas planowania wykonania zbiorników małej retencji niezwykle istotne jest przeprowadzenie działań wyprzedzających związanych z zabezpieczeniem nowych obiektów przed wpływem nieuporządkowanej gospodarki ściekowej w zlewni. Wykonanie zbiornika przed realizacją działań poprzedzających mija się z celem, gdyż najprawdopodobniej ulegnie on szybkiej eutrofizacji i jego funkcje retencyjne ulegną znacznemu ograniczeniu, a następnie w szybkim czasie będzie konieczne poniesienie dodatkowych kosztów na jego rekultywację [16]. Konieczne jest tworzenie zbiorników wstępnych i dopiero potem zbiorników głównych. Wykonywanie małej retencji powinno być nakierowane nie tylko na poprawę gospodarowania lokalnymi zasobami wody, ale także (jednocześnie) na wyeksponowanie i poprawę warunków krajobrazu,

środowiska naturalnego. Za duże spiętrzanie prowadzi do eliminacji roślinności przybrzeżnej na rzecz flory jednorocznej (terofity), która ulega szybkiemu rozkładowi, a co za tym idzie zwiększa się ilość dostarczanych do wód nutrientów (pierwiastków biogennych) [17].

Mała retencja najbardziej skuteczna jest w przeciwdziałaniu i ograniczaniu skutków długotrwałych susz. Przy krótkotrwałych opadach i średniej wielkości wezbraniach sprawdza się równie dobrze. Jednak w przypadku długotrwałych opadów i silnych wezbrań konieczna jest ścisła współpraca z dużymi zbiornikami retencyjnymi. Ze względu na możliwość nawet wywołania efektów zwiększających skutki powodzi [18].

W trakcie wprowadzania różnego rodzaju programów małej retencji na bieżąco jest sprawdzany wpływ inwestycji na naturalne środowisko. Prowadzone są działania w celu usunięcia negatywnego wpływu. W trakcie projektowania małej retencji należy mieć na uwadze obszary chronione (parki narodowe, parki krajobrazowe, obszary Natura 2000), w celu wykluczenia negatywnego oddziaływania na nie. Szczególną uwagę zwraca się na faunę i florę obszarów objętych projektami. Dodatkowo pod uwagę bierze się pomniki przyrody, czy użytki ekologiczne. Często zakazy takie jak ustawy o ochronie przyrody ograniczają możliwość wybudowania wszystkich lub niektórych z form małej retencji. Czynnikiem ograniczającym są między innymi trwałe zniekształcenia rzeźby terenu, czy zanieczyszczenia gleby, które mogą wpłynąć destrukcyjnie na naturalny krajobraz czy obiekty znajdujące się pod ochroną [19].



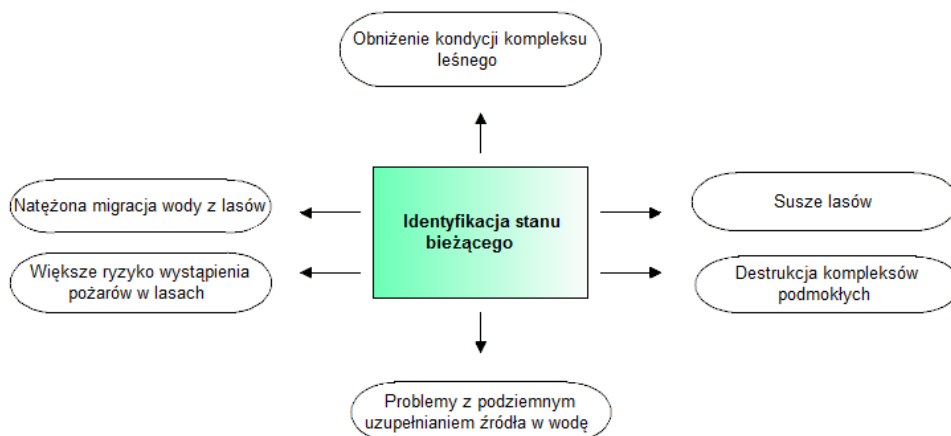
Rysunek 3. Negatywne skutki małej retencji

Źródło: Opracowano na podstawie [17,19]

Eliminacja lub znaczne ograniczenie negatywnych efektów związanych z projektowaniem i wykonywaniem małej retencji jest ściśle związana z odpowiednim planowaniem działań i indywidualnym podejściem do każdej formy retencji, ze szczególnym naciskiem na warunki środowiska naturalnego [18].

3.4. Wojewódzkie Programy Małej Retencji

Zmienność warunków klimatycznych oraz nieodpowiednie wykonywanie melioracji w sektorze rolnictwa czy leśnictwa są przyczyną licznych niepożądanych zjawisk, które najpierw powinny zostać zidentyfikowane i poddane analizie (Rysunek 4).



Rysunek 4. Identyfikacja stanu bieżącego w celu wykonania projektu małej retencji na przykładzie środowiska leśnego

Źródło: Opracowano na podstawie [7,10-12]

Celem projektów związanych z retencją wód jest minimalizacja złej sytuacji wodnej na terenach nizinnych i górskich poprzez regulację migracji wody, które będzie skutkowało regeneracją terenów podmokłych, oraz obniżeniem ryzyka susz, czy powodzi.

Jednym z programów małej retencji z dnia 27 grudnia 2007 roku jest „Program małej retencji dla województwa świętokrzyskiego” [19], finansowany po części ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej na lata 2007-2015. Podjęto budowę 174 zbiorników małej retencji o powierzchni 3170,42 ha i pojemności 74 mln m³. Koszt całkowity wyceniono na 989,754 tysięcy złotych. Jego głównym celem było umieszczenie obiektów małej retencji na obszarze województwa, poprzedzone dokładną analizą uwarunkowań środowiskowych, uzgodnieniem i konsultacją, a następnie prognozą działania retencji na warunki środowiskowe. Projekt pełnił ważną rolę dla województwa, ponieważ na objętych terenach występowało bardzo mało naturalnych zbiorników wodnych (jeziora eoliczne i krasowe), natomiast

zaletą rzeźb terenu była możliwość budowy sztucznych zbiorników wodnych. W momencie początków programu tylko 19 gmin nie posiadało stawów rybnych na swoim terytorium, a jest ich w całym województwie świętokrzyskim 150. Rocznie z terenów województwa odpływa 1890 mln m³ wody, największą ilość w zlewni Nidy (ponad 600 mln m³/rok). W okresie wegetacyjnym niedobór wody waha się od 200 do 350 mm (największy niedobór występuje w południowo-wschodniej części województwa). Intencją programu było zmniejszenie powiększającego się niedoboru wód oraz zmagazynowanie jak najwięcej wód powierzchniowych za pomocą różnorodnych form małej retencji, na przykład poprzez budowę i modernizację zbiorników wodnych, urządzeń melioracyjnych i stawów rybnych. Województwo Świętokrzyskie tylko w 3.6% posiada zdolności retencjonowania wód, jest to jeden z najniższych poziomów retencjonowania w kraju. Planowanym efektem realizacji programu była poprawa czystości wód rzek i jezior, zmagazynowanie wód na terenach zlewni do użytku w czasie susz i udoskonalenie walorów krajobrazowych województwa świętokrzyskiego [19]. Do końca 2014 roku udało się zrealizować tylko niewielką część z zaplanowanych działań. W sumie wykonano zbiorniki retencyjne o łącznej powierzchni 133,25 ha i pojemności 2,873 mln m³. Na ten cel zadysponowano środki w wysokości 32 mln zł. Stanowi to jedynie około 4 % realizacji Programu [20].

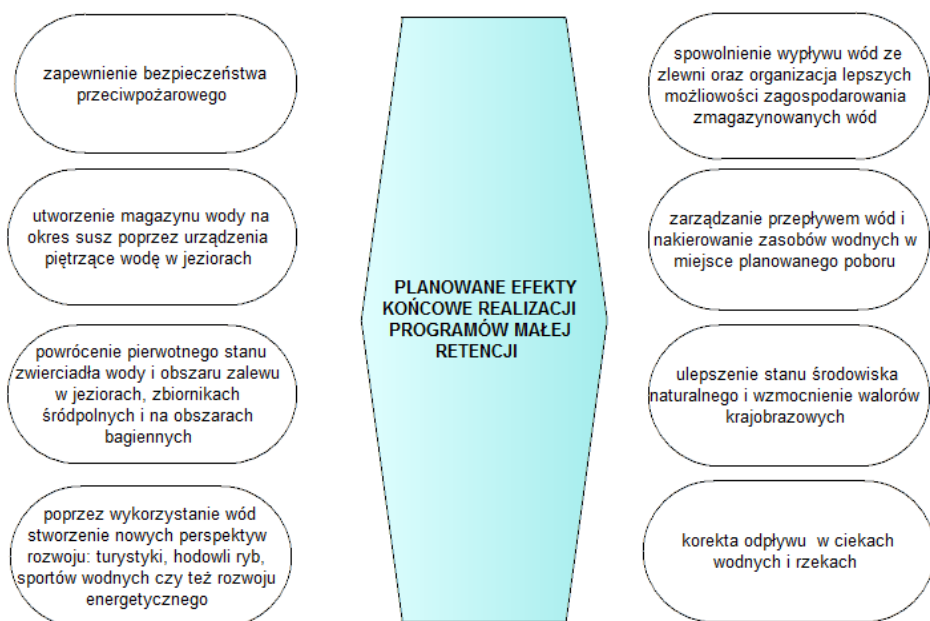


Rysunek 5. Najczęstsze formy retencji występujące w Programach Małej Retencji

Źródło: Opracowano na podstawie [19,21,22]

Innym przykładem jest program małej retencji dla województwa warmińsko-mazurskiego. W 2007 roku została podpisana uchwała Nr 66/379/07/III Zarządu Województwa Warmińsko-Mazurskiego dotycząca wprowadzeniu w życie „Programu małej retencji województwa warmińsko-mazurskiego na lata 2006-2015” [21]. Celem tego programu było jak najbardziej ekonomiczne wykonanie wielu zadań inwestycyjnych. W Projekcie zostały ustanowione do realizacji wszystkie formy i odmiany małej retencji (np. Rysunek 5). Głównym założeniem Programu było utrzymywanie rezerw wodnym w jak najdłuższym okresie czasu dla ochrony środowiska i różnych celów gospodarczych. Powyższa koncepcja była segmentem „Programu małej retencji dla województwa warmińsko-mazurskiego w latach 2006-2012”. W I części wykonano obserwacje

i analizę przyrodniczego położenia terenów, natomiast w II części ukazano urządzenia wodne które już istnieją, a które można poprzez inwestycje rozbudować czy zmodernizować.



Rysunek 6. Przykładowe planowane końcowe efekty realizacji Programów Małej Retencji

Źródło: Opracowano na podstawie [4,12,19,21]

Między innymi według planu programu ilość stawów rybnych miała wzrosnąć o 4526,5 ha, zaś sumaryczny wzrost pojemności ogółu zbiorników małej retencji miał wynieść 419,56 mln m³. Istotną rolę miały pełnić śródpolne oczka wodne i zbiorniki poniżej 1 ha, a także różnorodna rzeźba terenu, która przyczynia się do rozwoju retencji. Celem całego przedsięwzięcia było zwiększenie zasobów wodnych i ich regulacja na terytorium zlewni województwa i takie wykonanie, które nie byłoby sprzeczne z ustanowionymi planami ochrony przyrody [21]. Czy założone cele zostały osiągnięte, będzie można ocenić po przedstawieniu raportu

z realizacji Programu, który do tej pory nie został opublikowany. Można przypuszczać, że stopień realizacji Programu nie jest zbyt wysoki, tak jak to ma miejsce w przypadku innych województw [23]. Zwłaszcza, że według danych GUS [24] pojemność obiektów małej retencji wodnej w województwie warmińsko-mazurskim w latach 2006 – 2014 uległa obniżeniu.

Programy Małej Retencji w dużej części kraju pomimo ustanawianych założeń wykonania, niejednokrotnie nie są realizowane całkowicie. Dzieje się tak głównie ze względu na brak mechanizmów prawnych i finansowych, które określałyby konkretne obowiązki w zakresie planowania, wykonania i kontroli realizacji małej retencji. Przepisy są zbyt ogólne i nieprecyzyjne [23].

4. Stan obecny i perspektywy

Według danych z końca 2015 roku US w Katowicach [24] stanowiących stan na dzień 31 XII 2014 r. w Polsce zarejestrowano 31334 obiekty małej retencji wodnej o łącznej pojemności 804,4 mln m³ (Tabela 1). Wśród nich wyróżnić można około:

- 18700 spiętrzeń obiektów,
- 7600 stawów rybnych,
- 3800 sztucznych zbiorników wodnych,
- 400 spiętrzeń jezior.

Tabela 1. Pojemność obiektów małej retencji wodnej (mln m³)

2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
701,0	713,6	694,9	705,3	732,4	740,6	753,6	752,2	804,4

Źródło: [24]

Pomimo systematycznego wzrostu pojemności obiektów małej retencji wodnej, łączna pojemność zbiorników retencyjnych w Polsce nie przekracza 6% objętości rocznego odpływu wód z powierzchni kraju. Jest to ilość zdecydowanie zbyt mała, aby możliwa była skuteczna ochrona przed okresowymi suszami i powodzią [24].

Mała retencja ma nie tylko uzasadnienie przyrodnicze związane z szeroko pojętą bioróżnorodnością w ekosystemach (Rysunek 6), ale także ekonomiczne. Koszt retencjonowania 1 m³ wody w obiektach małej retencji to 2-5 zł, a w dużych zbiornikach retencyjnych oscyluje w granicach 15-40 zł. Na uwagę zasługuje też fakt, że wykonanie piętrzeń poniżej 1 m nie wymaga dodatkowych pozwoleń na ich budowę, stąd niejednokrotnie wykonywane są małe obiekty w układach kaskadowych [11].

Mała retencja posiada duży zasób niewykorzystanego potencjału. Głównym czynnikiem limitującym jest właściwe wykonanie działań już na etapie planowania.

5. Wnioski

1. Mała retencja może być głównym czynnikiem poprawienia stanu ilościowego i jakościowego zasobów wodnych na obszarach o nieregularnych okresach opadów i suszy.
2. Zwiększenie retencji w wymiarze lokalnym w terenach deficytu wody, a także narażonych na powódź powinno skutecznie niwelować możliwość wystąpienia, a także ewentualne skutki powodzi, a zwłaszcza susz.
3. W wielu krajach są realizowane projekty zwiększania retencji pomimo większych zasobów wody niż w Polsce. W Polsce zarówno stan

realizacji nowych form małej retencji jak i stan istniejących jest niezadowalający. Stopień realizacji programów małej retencji zwykle nie przekracza kilku procent.

4. Mała retencja nie dotyczy jedynie terenów wiejskich, czy leśnych, ale z powodzeniem może być wykorzystywana na terenach miast.
5. W celu sprawnej realizacji Programów Małej Retencji konieczna jest edukacja i systematyczne działanie.
6. Bardzo ważnym zagadnieniem dotyczącym małej retencji jest zrównoważone planowanie ze szczególnym uwzględnieniem gospodarki ściekowej oraz rolnej na wybranym terenie.
7. Istotne jest patrzenie przyszłościowe, mała retencja to inwestycje wieloletnie, których funkcjonowanie obejmuje dziesiątki lat, a za tym idą długoczasowe koszty i konieczność odpowiedniego utrzymania form małej retencji. Zatem budowa powinna być poprzedzona odpowiednimi badaniami w zlewni.

Literatura:

1. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Stan Środowiska w Polsce. Raport 2014.
2. Ustawa z dnia 1 kwietnia 2015 r. Prawo wodne (Dz. U. 2015 poz. 459, z późn. zm.).
3. Główny Urząd Statystyczny, Rocznik Statystyczny Rzeczypospolitej Polskiej 2015.
4. Bielakowska W.: *Retencjonowanie wód – mała retencja wodna*, http://archiwum.ekoportal.gov.pl/prawo_dokumenty_strategiczne/ochrona_srodowiska_w_polsce_zagadnienia/Woda/retencja_wodna.html [dostęp: 10.01.2016r.].

5. Liberacki D., Stachowski P.: *Ocena malej retencji wodnej w Puszczy Zielonka i jej otulinie*, Rocznik Ochrona Środowiska, 10, 2008, str. 657-678.
6. Kobus S.: *Środowiskowe skutki zwiększania możliwości retencyjnych w ekosystemach leśnych*, Proceedings of ECOpole, 7 (2), 2013, str. 627-632.
7. Okoński B.: *Przegląd bibliografii rozpoznanie najlepszych praktyk melioracyjnych i retencji wody na terenach leśnych*, Raport z projektu Baltic Landscape - innovative approaches towards sustainable forested landscapes, 2013.
8. Mioduszeński W.: *Small (natural) water retention in rural areas*, Journal of Water and Land Development, 20(I-III), 2014, str. 19-29.
9. Szałda M.: *Mała retencja – duży problem czy duże korzyści*, Aktualności Rolnicze Świętokrzyskiego Ośrodka Doradztwa Rolniczego, 6(274), 2014, str. 21-24.
10. Mioduszeński W.: *Mała retencja w lasach elementem kształtowania i ochrony zasobów wodnych*, Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej R.10, 2 (18), 2008, str. 33-48.
11. Miler A. T.: *Mała retencja wodna w polskich lasach nizinnych*, Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, IV(1), 2015, str. 979-992.
12. Zabrocka-Kostrubiec U.: *Mała retencja w Lasach Państwowych – stan i perspektywy*, Studia i Materiały Centrum Edukacji Przyrodniczo-Leśnej R.10, 2 (18), 2008, str. 55-63.
13. Matuszczak M.: *Mała wielka retencja*, Wodociągi-Kanalizacja, 9, 2015, str. 16-18.

14. Szymańska-Pulikowska A., Jurecki M., Thornagel T., Fischer W.: *Mała retencja – komory i panele drenażowe*, Zeszyty Naukowe – Inżynieria Lądowa i Wodna w Kształtowaniu Środowiska, 8-9, 2013, str. 57-63.
15. Januchta-Szostak A.: *Usługi ekosystemów wodnych w miastach*, Zrównoważony Rozwój – Zastosowania, 3, 2012.
16. Bieroński J.: *Zbiorniki małej retencji – problemy funkcjonowania*, Problemy Ekologii Krajobrazu, 17, 2005, str. 101-110.
17. Siemieniuk A., Szczukowska J., Miłaszewski R.: *Ekonomiczne i ekologiczne aspekty budowy i funkcjonowania małej retencji wodnej na Podlasiu*, Ekonomia i Środowisko, 2(53), 2015, str. 103-111.
18. Jaskuła A., Mioduszewski W., Płaza W., van Bakel J., Peerboom J.: *Mała retencja: tak, ale...*, Gospodarka Wodna, 4, 2007, str. 148-151.
19. Filip W.: *Realizacja programu małej retencji dla województwa świętokrzyskiego*. Debata „Mała retencja” – duży problem, czy duże korzyści, 14.04.2014, Modliszewice.
20. Urząd Marszałkowski Województwa Świętokrzyskiego: *Raporty z realizacji „Programu małej retencji dla województwa świętokrzyskiego”*, (2015), <http://www.sejmik.kielce.pl/>, [dostęp 04.04.2016r.].
21. Uchwała Nr 66/379/07/III Zarządu Województwa Warmińsko-Mazurskiego z dn. 11 grudnia 2007 w sprawie zatwierdzenia „Programu małej retencji województwa warmińsko-mazurskiego na lata 2006-2015”.
22. Mioduszewski W., Querner E. P., Kowalewski Z.: *The analysis of the impact of small retention on water resources in the catchment*, Journal of Water and Land Development, 23(X-XII), 2014, str. 41-51.

23. <http://www.srodowisko.abc.com.pl/czytaj/-/artykul/brak-mechanizmow-prawnych-jedna-z-przyczyn-problemow-z-mala-retencja>, [dostęp 10.02.2016r.].
24. Urząd Statystyczny w Katowicach, Wskaźniki zrównoważonego rozwoju Polski 2015.

inż. Aleksandra Grabek¹⁾, dr inż. Anna Siemieniuk²⁾
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok
¹⁾a.aleksandrgrabek@gmail.com, ²⁾a.siemieniuk@pb.edu.pl

Ocena stanu troficznego wód na terenach rolniczych

Evaluation of trophic state of waters in rural areas

Słowa kluczowe: *stan troficzny, wody powierzchniowe, związki azotu i fosforu*

Keywords: *trophic state, surface waters, nitrogen and phosphorus compounds*

Streszczenie: W pracy podjęto próbę scharakteryzowania stanu troficznego zbiorników małej retencji, położonych we wsi Karpowicze i Bobra Wielka. Obszar zlewni obu akwenów jest użytkowany prawie w całości w sposób rolniczy, co sprzyja przedostawianiu się związków biogenych do zbiorników. Badania jakości wody zostały przeprowadzone w okresie od grudnia 2014 roku do grudnia 2015 roku, w trzech punktach pomiarowych w każdym ze zbiorników. Analiza badawcza obejmowała kilka wskaźników fizykochemicznych wpływających na jakość wody, między innymi chlorofil „a”, fosfor ogólny oraz azot ogólny, tlen rozpuszczony, odczyn pH, przewodność elektrolityczną właściwą oraz mętność. Pomiarów wybranych parametrów zostały przeprowadzone zgodnie z obowiązującą metodologią a wyniki porównano z wartościami granicznymi przedstawionymi w rozporządzeniu Ministra Środowiska. W celu lepszego scharakteryzowania obecnego stanu użytkowania zbiorników posłużono się także indeksami TSI opracowanymi przez Carlsona, Kratzera i Brezonika, bowiem odnoszą się one do najistotniejszych wskaźników wpływających na proces eutrofizacji. Przeprowadzone badania wód w obu zbiornikach zaporowych dowiodły, że przez cały okres badawczy wody powierzchniowe zbiornika Suchowola i Bobra Wielka odznaczały się hipertroficzością.

1. Wstęp

Poziom trofii wód powierzchniowych jest określany w oparciu o wynik stężenia rozpuszczonych w wodzie pierwiastków biogennych, wśród których najistotniejsze znaczenie mają związki azotu i fosforu. Mimo iż to właśnie te dwa pierwiastki w największym stopniu stymulują wzrost żyzności to określenie zawartości samego azotu i fosforu ogólnego jest niewystarczające, bowiem różne formy tych związków są odmiennie przyswajalne przez organizmy występujące w ekosystemie wodnym. Do istotnych wskaźników stopnia eutrofizacji wód prócz nutrientów należy także chlorofil „a” powszechnie występujący w budowie wszystkich organizmów zdolnych do przeprowadzania fotosyntezy. Ponadto na produktywność wpływają również inne czynniki, wśród których wyróżnia się ilość docierającego do wód światła, warunki termiczne i tlenowe, odczyn pH, przewodnictwo elektrolityczne oraz inne substancje odżywcze kumulujące się w toni wodnej, które kształtują stopień mętności wód powierzchniowych [1].

2. Teren i metodyka badawcza

Teren gminy Suchowola oraz Nowy Dwór położony jest w północno – wschodnim regionie Polski, w województwie podlaskim, na obszarze powiatu sokólskiego. Mezuregion Wzgórz Sokólskich cechuje się urozmaiconymi formami rzeźby terenu, w większości dominuje morena denną falista z formami o charakterze drobno promiennym. Region Bobry Wielkiej i Karpowicz umiejscowiony jest w granicach zlewni rzeki Biebrzy, która stanowi podstawową oś hydrologiczną w Biebrzańskim Parku Narodowym, natomiast jej źródła umiejscowione są na terenie Wzgórz Sokólskich, na południe od miasta Nowy Dwór. Rzeka ma

charakter nizinny z niewielkimi spadkami, starorzeczami i zakolami, w których silnie meandruje. Zasilana jest zarówno wodami pochodzącymi ze źródeł powierzchniowych i podziemnych jak i naporowych z dna doliny oraz wypływających ze szczelin w warstwach wodonośnych terenów wysoczyznowych. Całkowita powierzchnia zlewni obu zbiorników wynosi 7051,2 km² [2].

Zachodnia część gminy Suchowola, w której umiejscowiona jest wieś Karpowicze wraz ze zbiornikiem charakteryzuje się występowaniem płaskich równin torfowiskowych, które są powiązane z doliną rzeki Brzozówki oraz Biebrzy. Rzeka Brzozówka stanowi lewostronny dopływ rzeki Biebrzy a jej długość wynosi 55,8 km. Brzozówka pełni rolę zlewni bezpośredniej dla zbiornika małej retencji Suchowola. Jej źródło położone jest we wsi Niemczyn na terenie Puszczy Knyszyńskiej skąd wypływa w kierunku zachodnim a następnie za miejscowością Krasne Folwarczne obiera kierunek północny. Mijając rozległe łąki i mokradła dopływa do Karpowicz aby poniżej wsi skręcić ponownie na zachód i wpłynąć do Biebrzy na 81 kilometrze między Dolistowem Starym a Dębowem, dzieląc się dodatkowo na dwa ramiona. Głównymi dopływami Brzozówki jest rzeka Kumiałka, Olszanka i Biebla [3]. Tereny zaliczające się do okolic Nowego Dworu podobnie jak Suchowolskie położone są w dorzeczu Biebrzy, która stanowi zlewnię bezpośrednią dla zbiornika Bobra Wielka. Prócz naturalnych cieków wodnych takich jak rzeka Nurka o długości 4 km i Sidra o długości 15 km w miejscowości Bobra Wielka istnieje kilka stawów rybnych o łącznej powierzchni użytkowej równej 15 ha i zdolności do retencji około 6 tys. m³ wody [2]. Tereny Suchowoli i Nowego Dworu to rejony typowo rolnicze, na których przeważają użytki rolne, lasy

i zadrzewienia. Głównym czynnikiem degradującym środowisko rolnicze jest nasilająca się erozja gleb.

Zbiornik małej retencji Suchowola (rysunek 1), który został oddany do użytku w 2007 roku jest położony jest we wsi Karpowicze, w gminie Suchowola. Łączna powierzchnia zalewu położonego na rzece Brzozówce wynosi 4,95 ha, zaś objętość magazynowanej wody równa jest 76,8 tys. m³. Długość zalewu wynosi 660 m, średnia głębokość 1,80 m a średnia szerokość 70 m. Koszt inwestycji poprawiającej retencję obszaru wyniósł ponad 5,45 mln zł [4]. Przed utworzeniem zbiornika retencyjnego skonstruowano w pierwszej kolejności jaz piętrzący na rzece Brzozówka. Jego powstanie umożliwiło uzyskanie większych plonów i zapobiegło przesuszeniu użytków zielonych w porach bezdeszczowych oraz podniosło walory krajobrazowe w gminie. Jest to dość nietypowy akwen, bowiem zaprojektowano go jako „zbiornik boczny”, czyli jako polder na lewej stronie brzegowej rzeki, który jest nieustannie wypełniony wodą spiętrzającą się na jazie [5].



Rysunek 1. Zalew w Karpowiczach

Źródło: Opracowanie własne

Zbiornik Bobra Wielka (rysunek 2) o całkowitej powierzchni 14 hektarów i maksymalnej pojemności 250 tys. m³ umiejscowiony jest w gminie Nowy Dwór, na rzece Biebrza. Maksymalna długość zbiornika jest równa 1070 m, natomiast szerokość 270 m. Średnia głębokość napełnienia zbiornika wodą wynosi 2,40 m. Odbudowa stawu została ukończona w okresie jesiennym w 2013 roku, natomiast łączny koszt inwestycji wraz z odbudową mostu i licznymi przeobrażeniami terenu wokół zbiornika wyniósł prawie 8 mln złotych [6].

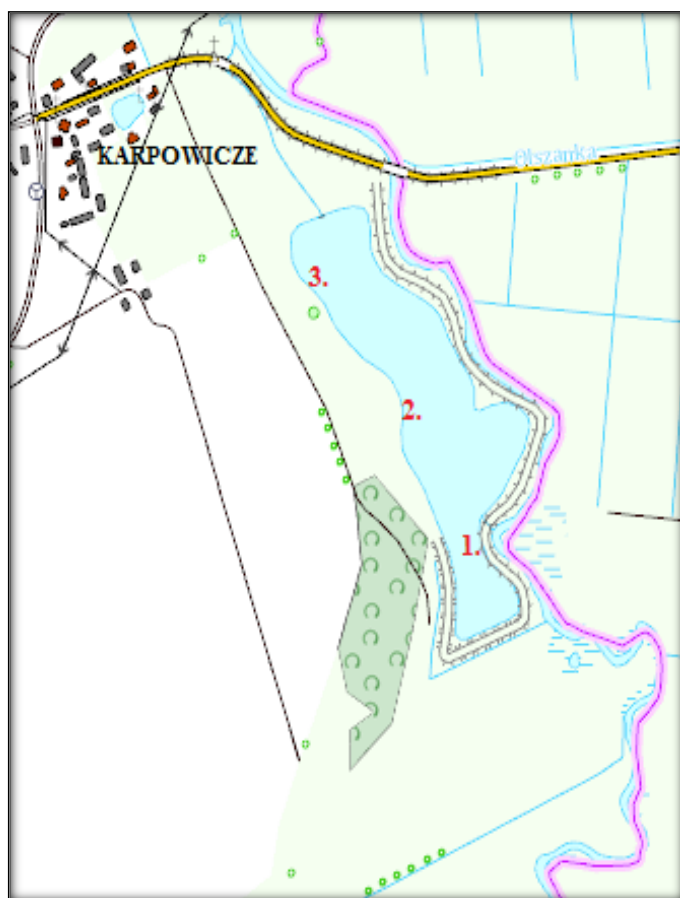


Rysunek 2. Zbiornik malej retencji Bobra Wielka

Źródło: Opracowanie własne

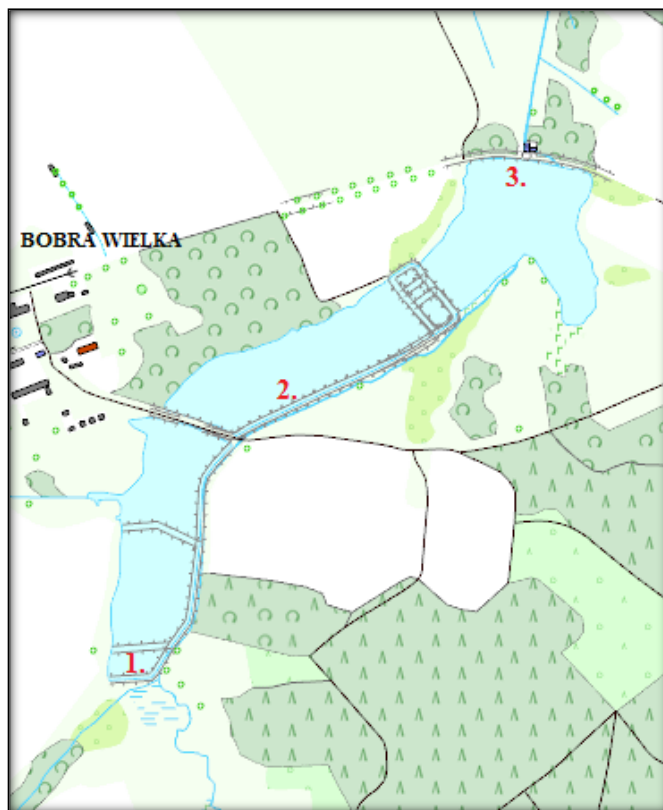
Zgodnie z załączonymi rysunkami (rysunek 3 i 4) w obu zbiornikach zaporowych wyznaczono po trzy punkty pomiarowe, w których za każdym razem pobierano wodę do badań laboratoryjnych. Pierwszy punkt był usytuowany w miejscu, gdzie dana rzeka wpływa do zbiornika, drugim punktem jest środek linii brzegowej akwenu, natomiast trzecie stanowisko znajdowało się przed ujściem rzeki ze zbiornika. Przyjęte rozmieszczenie punktów poboru w przekroju podłużnym

umożliwiało wychwycenie występujących różnic pomiędzy poszczególnymi wskaźnikami eutrofizacji. Badania fizykochemiczne poszczególnych próbek wody obejmowały oznaczenie zawartości chlorofilu „a”, stężenie fosforu ogólnego i stężenie azotu ogólnego, odczyn pH, przewodność elektrolityczną właściwą, mętność oraz stężenie tlenu. Wszystkie oznaczenia były wykonywane zgodnie z ustanowionymi i powszechnie przyjętymi normami przy pomocy odczynników i sprzętu znajdującego się w laboratorium.



Rysunek 3. Rozmieszczenie punktów poboru w zbiorniku małej retencji Suchowola

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [7]

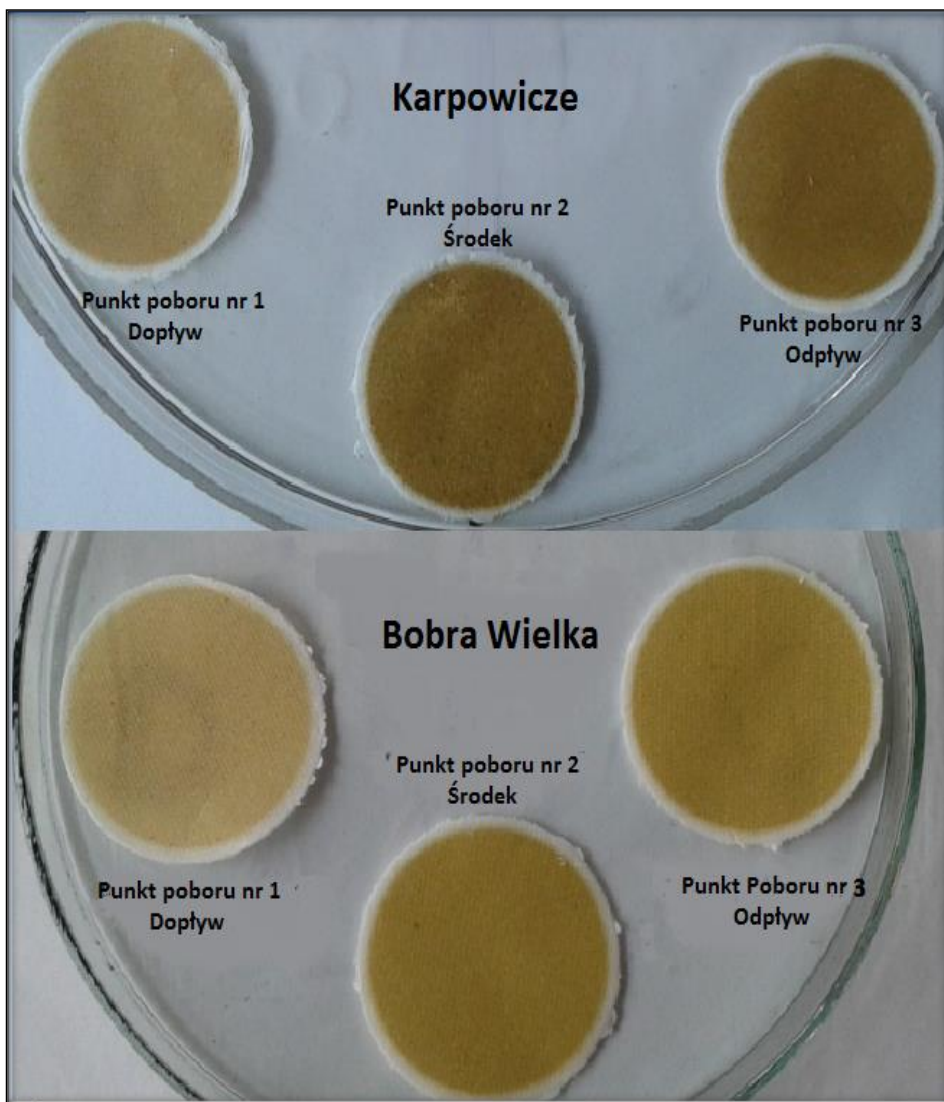


Rysunek 4. Rozmieszczenie punktów poboru w zbiorniku malej retencji Bobra Wielka

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [7]

Oznaczenie zawartości **chlorofilu „a”** w pobranych próbach wody opierało się na połączeniu metody ekstrakcyjnej i spektrofotometrycznej. Początkowo próbki wody o objętości $0,5 \text{ dm}^3$ przefiltrowano tak aby na umieszczonych w filtrze sączkach z włókna szklanego firmy Munktell pozostała przefiltrowana masa sestonu. Zagęszczony fitoplankton jednocześnie suszono i wymrażano przez około dobę (rysunek 5). Po upływie ustalonego czasu sączki umieszczano w próbkówkach, do których wlewano 5 cm^3 acetonu. Sączki wraz z acetonem macerowano aż do uzyskania wyekstrahowanego chlorofilu (rysunek 6). Po roztarciu dodawano kolejne 5 cm^3 acetonu. W celu dokładnego oddzielenia

wyekstrahowanego chlorofilu od pozostałości sączka, próbkę umieszczano w wirówce na 4 minuty, w trakcie których próbki z ekstraktem obracały się z szybkością 4 000 obrotów na minutę. Całą procedurę odwirowania powtarzano 3 lub 4 razy.



Rysunek 5. Przefiltrowany i wymrożony seston z poboru wiosennego

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 6. Zmaczerowane sączki w roztworze acetonu przygotowane do odwirowania

Źródło: Opracowanie własne

Część końcowa obejmowała pomiar absorbancji ekstraktu przy długości fali 664 nm i 750 nm. W tym celu posłużono się spektrofotometrem Merck Spectroquant Pharo 300. Po pierwszych dwóch pomiarach do kuwet dodawano 0,1 cm³ kwasu solnego, który eliminował mętność w próbkach. Po odczekaniu 1 minuty absorbancję mierzono ponownie, tym razem przy długościach fali równych 665 nm i 750 nm. Uzyskany odczyt z czterech pomiarów umożliwił dokonanie obliczeń z następujących wzorów (wzór 1, 2) [8].

$$(Chl\alpha)_{ex} = 26,7 \cdot (A_{664C} - A_{665C}) \left[\frac{mg}{dm^3} \right] \quad (1)$$

$$(Chl\alpha)_w = (Chl\alpha)_{ex} \cdot \left(\frac{V_{ex}}{V_w} \right) \cdot 1000 \left[\frac{\mu g}{dm^3} \right] \quad (2)$$

gdzie:

$$A_{664C} = A_{664} - A_{750}$$

A_{664} – wartość absorbancji przy długości fali 664 nm przed dodaniem HCl,

A_{750} – wartość absorbancji przy długości fali 750 nm przed dodaniem HCl,

$$A_{665C} = A_{665} - A_{750}$$

A_{665} – wartość absorbancji przy długości fali 664 nm po dodaniu HCl,

A_{750} – wartość absorbancji przy długości fali 750 nm po dodaniu HCl,

26,7 – współczynnik przeliczeniowy,

V_{ex} – objętość roztworu acetonowego [dm³],

V_w – objętość próby po przefiltrowaniu [dm³].

Określenia zawartości **związków fosforu** w badanych próbach również dokonano za pomocą spektrofotometru firmy HACH, po uprzednim procesie zmineralizowania roztworów. Do szklanych fiolek o objętości 10 cm³ wprowadzono 5 cm³ próbki wody a następnie dodano za pomocą szklanej pipety 2 cm³ stężonego kwasu siarkowego (VI) i odczynnik w postaci siarczanu (VI) potasu (Potassium Persulfate) firmy HACH. Po wymieszaniu zawartości fiolek wstawiono je do mineralizatora (rysunek 7). Proces odbywał się w temperaturze 105°C i trwał 30 minut. Po schłodzeniu do prób dodawano wodorotlenku sodu aby zobojętnić roztwór a następnie po dokładnym wymieszaniu odczynnik PhosVer 3. Zawartość fosforu odczytywano ze spektrofotometru DR 2004 po upływie dwóch minut [9].



Rysunek 7. Proces mineralizacji prób w celu oznaczenia związków fosforu

Źródło: Opracowanie własne

Związki azotu w badanych próbach oznaczono w oparciu o metodę Kjeldahla, która polega na zmineralizowaniu organicznych form azotu znajdujących się w wodzie z dodatkiem kwasu siarkowego (VI) i 30 % nadtlenu wodoru (perhydrol) w wysokiej temperaturze, sięgającej około 400°C. Pierwszy etap obejmował przeniesienie 30 cm³ analizowanej próby do szklanej kolby o pojemności 100 cm³, do której następnie dodano za pomocą pipety 3 cm³ stężonego H₂SO₄ i trzy szklane kulki w celu lepszego wymieszania roztworu. Kolby pod przykryciem były mineralizowane pod dygestorium do momentu pojawienia się białych oparów. Kolejną czynnością było wprowadzenie pipetą perhydrolu H₂O₂, który stwarza silnie utleniające warunki a następnie dalsza mineralizacja pod dygestorium przez 5 minut. Po upływie określonego czasu kolby studzono a roztwór znajdujący się wewnątrz przelewano ilościowo do kolb miarowych i rozcieńczano wodą destylowaną tak aby uzyskać 100 cm³ roztworu. Drugim etapem było przygotowanie uprzednio zmineralizowanych i ostudzonych prób do oznaczenia spektrofotometrycznego. W tym celu pobrano 3 cm³ próby, do której wprowadzono 0,3 cm³ wodorotlenku potasu aby zobojętnić roztwór. Po wymieszaniu dodano trzy krople stabilizatora mineralnego (Mineral Stabilizer HACH) i znów dokładnie wymieszano. Kolejnym wprowadzonym odczynnikiem dyspergującym był alkohol poliwinylowy (Polyvinyl Alcohol HACH) także w ilości trzech kropel. Dokładnie zmieszany roztwór przenoszono do kuwet spektrofotometrycznych, do których w kolejnym kroku dodawano odczynnik Nesslera w ilości 1 cm³. Po upływie minuty, czyli czasu reakcji określano stężenie azotu ogólnego na podstawie pomiarów spektrofotometru DR 2004 HACH (rysunek 8) [9].



Rysunek 8. Spektrofotometryczne oznaczanie związków azotu w badanych próbach

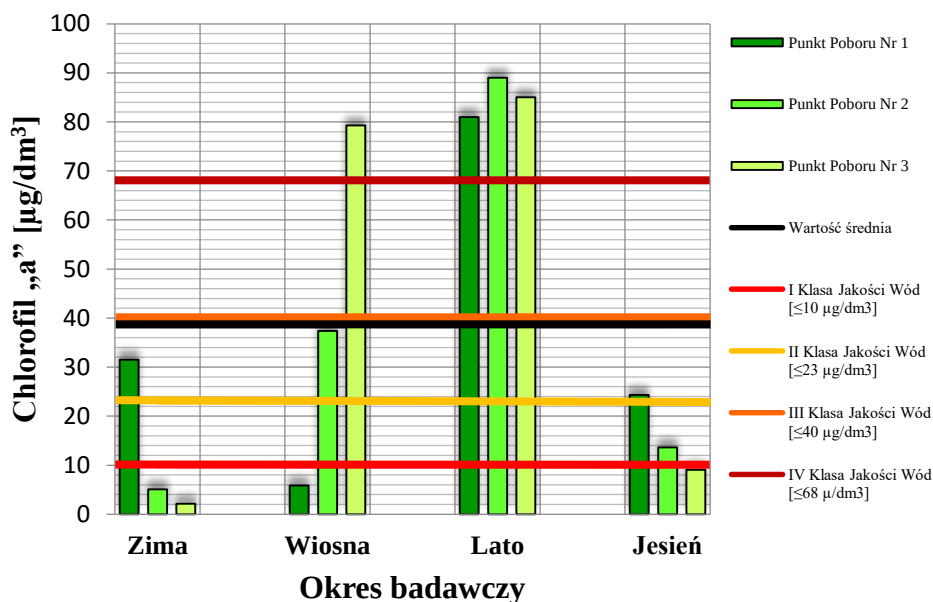
Źródło: Opracowanie własne

Oznaczenie **przewodnictwa elektrolitycznego** dokonano za pomocą konduktometru CM 204 firmy Slandi. W celu określenia rzeczywistych wyników przewodności elektrolitycznej w obliczeniach uwzględniono stałą konduktometryczną charakteryzującą użyty instrument analityczny. Wartość **odczynu** została ustalona na podstawie metody elektrometrycznej dzięki zastosowaniu pH-metru CP-401 firmy Elmetron. Zawartość **tlenu rozpuszczonego** w analizowanych próbach określano za pomocą wieloparametrowego miernika Session 156 firmy HACH, zaś stopień **mętności** wód ustalano za pomocą mętnościomierza Turb 550 IR firmy WTW [10].

3. Wyniki badań i dyskusja

Przy ocenie zawartości **chlorofilu „a”** w wodach zbiornika Suchowola wykorzystano graniczne wartości odpowiadające pięciostopniowej klasyfikacji wód. Stężenie chlorofilu na przestrzeni

całego okresu badawczego wahało się w granicach od wartości minimalnej równej $2,14 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, którą uzyskano w porze zimowej do wartości maksymalnej równej $89 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w okresie letnim (rysunek 9). Największe nagromadzenie chlorofilu miało miejsce latem. Jest to najprawdopodobniej związane z rozpoczęciem okresu wegetacji. Przebieg fotosyntezy u roślin wodnych zależny jest w dużej mierze od dodatniej temperatury otoczenia oraz wzrastającego w okresie wiosenno – letnim nasłonecznienia. Ponadto okres wegetacyjny przesuwa się z miesięcy wiosennych na miesiące letnie, wówczas gdy przedłuża się pora zimowa. Zgodnie z granicznymi wartościami zamieszczonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska średnia arytmetyczna równa $2,49 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ dla okresu zimowego klasyfikowała wody zbiornika do I klasy jakości wód. W okresie wiosennym średnia wyniosła $25,09 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ a w jesiennym $12,91 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, co umożliwiło zakwalifikowanie akwenu do III klasy jakości. Latem wartość średnia osiągnęła swoje maksimum przekraczając $95 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i przypisując wody zbiornika do najgorszej V klasy. Biorąc pod uwagę średnią roczną wartość chlorofilu równą $38,61 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, wody zbiornika Suchowola przypisano do III klasy jakości wód.

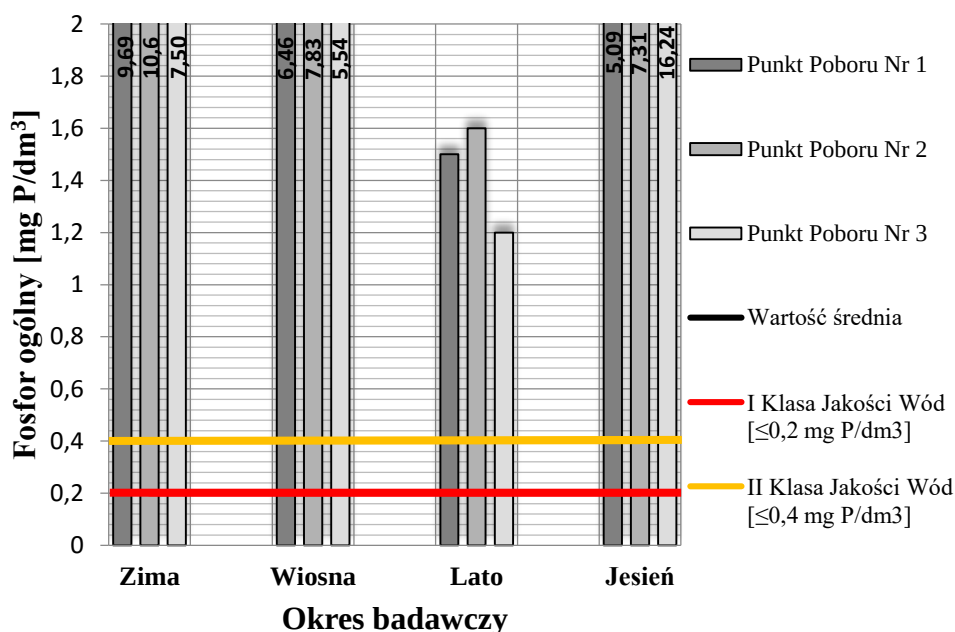


Rysunek 9. Sezonowe zmiany zawartości chlorofilu „a” w wodach zbiornika Suchowola

Źródło: Opracowanie własne

Stężenie **związków fosforu** na przestrzeni całego roku badawczego przekroczyło w każdym punkcie wartości dopuszczalne dla I i II klasy jakości (rysunek 10), jednoznacznie kwalifikując wody zbiornika Suchowola do pozaklasowych. Podobnie jak w przypadku chlorofilu zaobserwowano sezonowe zmiany stężenia związków fosforu. Najniższe stężenia występowały latem, zaś najwyższe w okresie jesienno – zimowym. Wartość minimalną uzyskano w okresie letnim, wówczas stężenie fosforu było równe $1,20 \text{ mg P/dm}^3$. Maksymalną zawartość równą $16,24 \text{ mg P/dm}^3$ odnotowano w badaniach jesiennych. Średnia wartość dla wszystkich pomiarów była równa $6,71 \text{ mg P/dm}^3$. Według Vollenweidera stężenie fosforu przekraczające wartość $0,015 \text{ mg P/dm}^3$ może spowodować masowy rozwój glonów, co jednoznacznie wskazuje na dużą podatność zbiornika Suchowola na proces eutrofizacji [11].

Pozaklasowe stężenia fosforu ogólnego świadczą o stałym i regularnym przedostawaniu się związków fosforowych poprzez spływy z otaczających pól uprawnych, licznie występujących przy samym zbiorniku. Wzbogacanie akwenu w fosfor, który przedostaje się ze źródeł zewnętrznych jest wynikiem nasilającej się antropopresji w zlewni zbiornika Suchowola, która odznacza się typowo rolniczym charakterem. Akwen Suchowola jest zbiornikiem niestratyfikowanym, toteż negatywny wpływ wewnętrznego ładunku fosforu widoczny jest szczególnie gdy występują okresowe lub stałe warunki anoksyczne w warstwach naddennych i osadach. Wysokie ilości fosforu występujące w okresie zimowym mogą świadczyć o tak zwanych przyduchach zimowych, które powstają na skutek pokrycia wód taflą lodu. Niskie stężenia fosforu ogólnego zaobserwowane latem świadczą o intensywnym pobieraniu jego przyswajalnych form przez rozwijającą się wówczas roślinność hydrofitową [1, 12]. Ponowne wzbogacenie się wód w omawiany pierwiastek zaobserwowano jesienią, co świadczy o rozkładzie organizmów fitoplanktonowych i uwalnianiu uprzednio wbudowanych fosforanów.



Rysunek 10. Sezonowe zmiany stężenia fosforu ogólnego w wodach zbiornika Suchowola

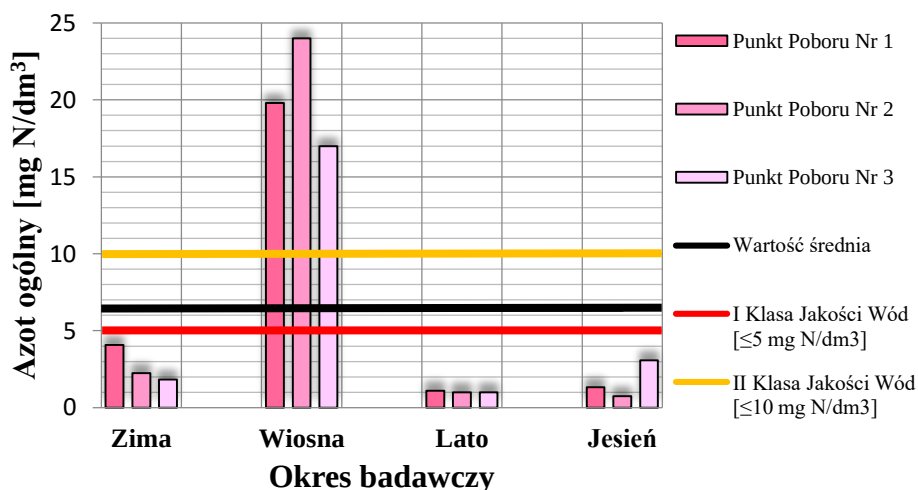
Źródło: Opracowanie własne

Dzięki ocenie zawartości **azotu ogólnego** w wodach zbiornika Suchowola stwierdzono sezonowe zmiany w jego stężeniu. Poziom tego pierwiastka przez cały okres badawczy utrzymywał się na podobnym poziomie, natomiast w okresie wiosennym odnotowano znaczący wzrost jego stężenia. Najniższą wartość otrzymano w badaniach przeprowadzonych w okresie jesiennym, wówczas stężenie azotu wyniosło $0,75 \text{ mg N/dm}^3$, zaś najwyższą w badaniach wiosennych, wtedy otrzymano wartość równą $24,0 \text{ mg N/dm}^3$. Średnia zawartość związków biogenych dla wszystkich miesięcy objętych badaniami była równa $6,44 \text{ mg N/dm}^3$.

Średnia wartość związków azotu na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska sklasyfikowała wody do drugiej klasy jakości wód ze względu na znaczny sezonowy wzrost jego stężenia w okresie wiosennym (rysunek 11). Gdyby pominięto analizę wyników z pory

wiosennej gdy średnia z tego okresu wyniosła 20,27 mg N/dm³ i jednocześnie przekroczyła wartości odpowiadające I i II klasie, wówczas wody zbiornika można byłoby przypisać do najlepszej klasy jakości.

Wyraźne skoki stężeń azotu w pierwszym punkcie kontrolnym zimą i trzecim punkcie jesienią mogą świadczyć o zaburzeniu równowagi ekosystemu wodnego przez dopływające ze zlewni zanieczyszczenia, które mogły dostać się do zbiornika wraz z nurtem rzeki Brzozówki. Innym czynnikiem zaburzającym równowagę mógł być ładunek związków azotowych niesiony wraz ze spływem powierzchniowym z terenów rolniczych, które w sezonie wiosennym poddawane są intensywnym zabiegom nawożenia. W okresie letnim można zaobserwować najniższe wartości analizowanego pierwiastka oraz jego najniższą średnią równą 1,03 mg N/dm³ w porównaniu do okresu jesienno i zimowego. Przyczyną spadku są rozwijające się w okresie letnim autotroficzne organizmy wodne, które pochłaniają związki azotu i następnie włączają je w swoje struktury poprzez liczne przemiany biochemiczne [12].

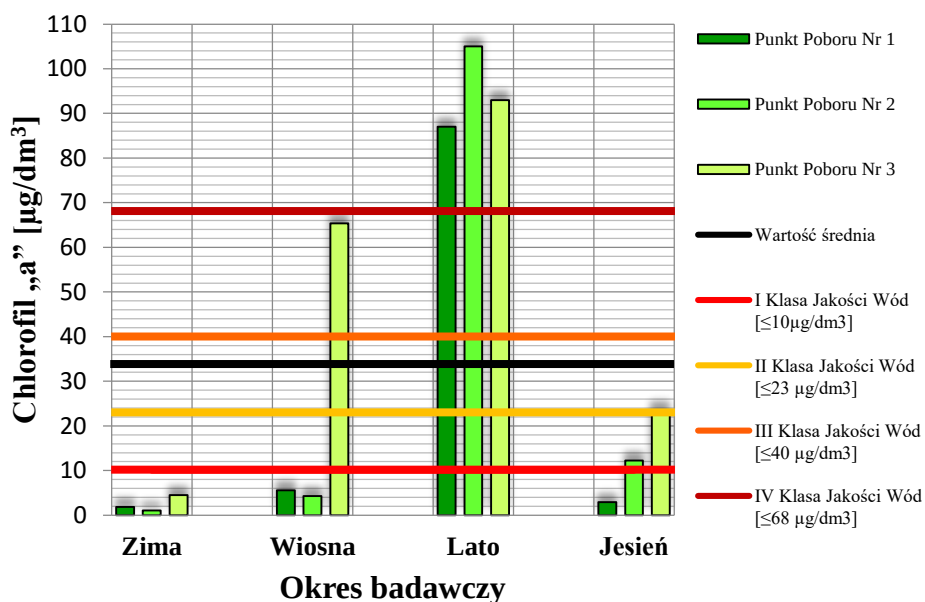


Rysunek 11. Sezonowe zmiany stężenia azotu ogólnego w wodach zbiornika Suchowola

Źródło: Opracowanie własne

Zawartość **chlorofilu „a”** w wodach zbiornika Bobra Wielka na przestrzeni całego okresu badawczego wahała się w granicach od wartości minimalnej równej $1,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, którą uzyskano w porze zimowej do wartości maksymalnej równej $105,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, w okresie letnim (rysunek 12). Chlorofil „a” w największych ilościach występował latem. Zwiększony dopływ biogenów w sezonie wiosenno-letnim wpływa na natężenie produkcji pierwotnej, co objawia się zwiększeniem stężenia chlorofilu „a”. Uzyskane wyniki mają niemal identyczny rozkład jak w przypadku akwenu Suchowola.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska otrzymane wartości z okresu letniego przekraczały normę $68,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ przypisując tym samym wody zbiornika do najgorszej klasy jakości wód. Do klasy IV przyporządkowano trzeci punkt poboru z okresu wiosennego. W klasie III znajdował się punkt badawczy umieszczony na odpływie rzeki ze zbiornika Bobra Wielka, bowiem uzyskana wartość $23,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ minimalnie przekraczała górną granicę wyznaczającą przedział między II a III klasą. Pozostałe punkty pomiarowe należały do I i II klasy jakości. Mimo dużego zróżnicowania w wynikach chlorofilu „a”, na podstawie uzyskanej średniej równej $33,87 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ wody zakwalifikowano do klasy III, podobnie jak w przypadku zbiornika małej retencji położonego w Karpowiczach.

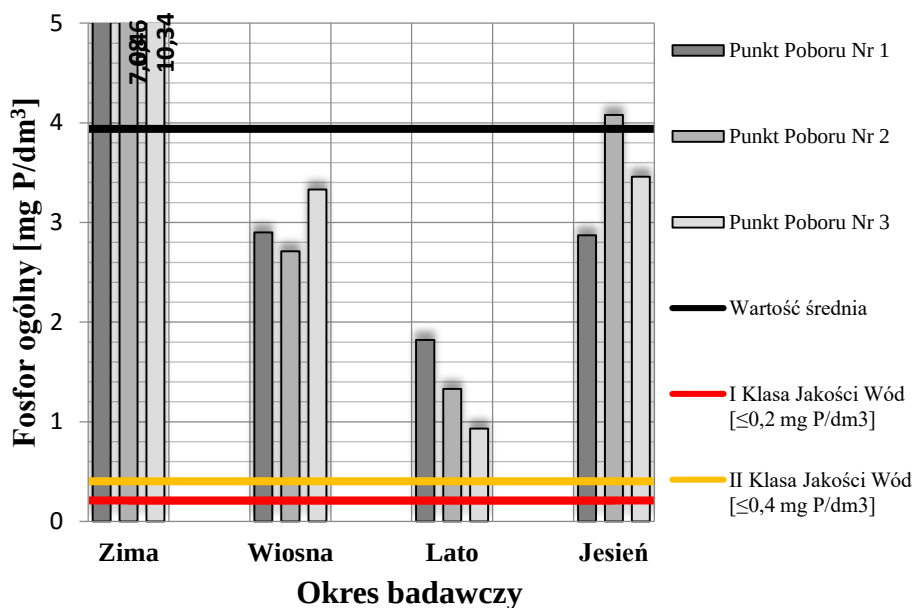


Rysunek 12. Sezonowe zmiany zawartości chlorofilu „a” w wodach zbiornika Bobra Wielka

Źródło: Opracowanie własne

Analizując otrzymane wartości stężenia **fosforu ogólnego** można zaobserwować zmienną tendencję na przestrzeni sezonu pomiarowego (rysunek 13). Największe ilości fosforu wystąpiły w porze zimowej, w punkcie położonym na odpływie rzeki ze zbiornika ($10,34 \text{ mg P/dm}^3$). Pozostałe punkty charakteryzowały się wartościami równymi odpowiednio $7,08 \text{ mg P/dm}^3$ dla pierwszego punktu pomiarowego i $6,46 \text{ mg P/dm}^3$ dla punktu drugiego. Stężenia fosforu odnotowane wiosną i jesienią zawierają się w przedziale od $2,71 \text{ mg P/dm}^3$ do $4,08 \text{ mg P/dm}^3$. Najniższe ilości omawianego biogenu wystąpiły latem, wówczas stężenie nie przekraczało ilości $1,82 \text{ mg P/dm}^3$. Wartość minimalna dla całego roku, która wystąpiła w trzecim punkcie pomiarowym wyniosła $0,93 \text{ mg P/dm}^3$. Średnia dla fosforu w odniesieniu do wszystkich prób była równa $3,94 \text{ mg P/dm}^3$.

Stężenie fosforu ogólnego w każdym badanym punkcie przekraczało normę odpowiadającą pierwszej i drugiej klasie jakości wód, zarówno pod względem wartości granicznej dla pierwszej klasy równej $0,2 \text{ mg P/dm}^3$, jak i $0,4 \text{ mg P/dm}^3$ dla klasy drugiej. Wody zbiornika Bobra Wielka zakwalifikowano do pozaklasowych. Podobnie jak w przypadku akwenu Suchowola tak duże ilości fosforu ogólnego wskazują na ciągły dopływ tego pierwiastka do rezerwuaru. Zlewnia Bobry Wielkiej odznacza się typowo rolniczym charakterem, stąd też zaistniałe przekroczenia są interpretowane wnoszeniem pierwiastka biogenego wraz z dopływem Biebrzy. Rzeka biegnąc wzdłuż pól uprawnych nasycza się związkami użyźniającymi wody a następnie wnosi cały ładunek do niewielkiego akwenu. Fosfor krążący w zbiorniku po pewnym czasie zaczyna kumulować się w osadach dennych, co stwarza dodatkowe wewnętrzne zasilanie w biogeny. Tak jak w wodach zbiornika Suchowola, wysokie ilości fosforu występujące zimą świadczą o panujących warunkach beztlenowych na skutek pokrycia zbiornika przez warstwę lodu, zaś spadek fosforu odnotowany latem potwierdza namnażającą się wówczas roślinność wodną, która włącza w swoje struktury krążące w toni wodnej fosforany [1, 12]. Fosfor w znacznych stężeniach ponownie występuje jesienią gdy większość form życia w jeziorze obumiera.

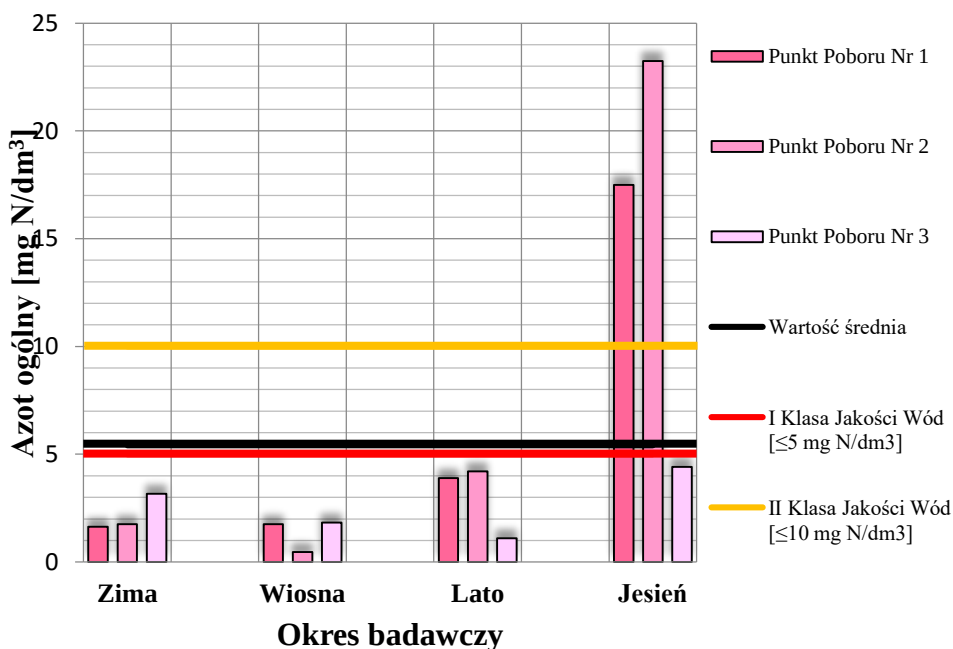


Rysunek 13. Sezonowe zmiany stężenia fosforu ogólnego w wodach zbiornika Bobra Wielka

Źródło: Opracowanie własne

Wody akwenu Bobra Wielka ocenione na podstawie stężenia **azotu ogólnego** wykazały zachodzące istotne zmiany na przestrzeni sezonu (rysunek 14). Wartość minimalną dla azotu odnotowano wiosną ($0,46 \text{ mg N/dm}^3$). Najwyższy stopień nagromadzenia azotu stwierdzono w okresie jesiennym, wówczas wartość w pierwszym i drugim punkcie pomiarowym wyniosła odpowiednio $17,5 \text{ mg N/dm}^3$ dla dopływu i $23,25 \text{ mg N/dm}^3$ dla środkowej części akwenu. Obie uzyskane wartości przekroczyły normę dla II klasy jakości równą 10 mg N/dm^3 . Jesienna wartość z punktu odpływowego mieściła się natomiast w klasie I jakości wód ($4,42 \text{ mg N/dm}^3$). Pozostałe pomiary w sezonie zimowym, wiosennym i letnim charakteryzowały się wynikami nieprzekraczającymi normy 5 mg N/dm^3 . Całoroczne średnie stężenie związków azotu równe $5,41 \text{ mg N/dm}^3$ kwalifikowało wody do klasy II. Czynnikiem powodującym wysokie

stężenie tego biogenu, szczególnie w okresie jesieni mógł być ładunek związków azotowych wnoszonych wraz ze spływami z pobliskich pól uprawnych a także niesionych wraz z dopływem Biebrzy, w której z pewnością nagromadziły się związki biogenne z całej zlewni. Istotne przekroczenia powyżej II klasy jakości mogą być także spowodowane wyciekami substancji takich jak gnojowica czy obornik z pobliskich gospodarstw rolnych, które zajmują się prowadzeniem hodowli zwierząt. W porównaniu do zbiornika Suchowola, w którym najniższe stężenia zaobserwowano latem, wody akwenu Bobry Wielkiej odznaczały się najniższymi wartościami azotu porą wiosenną.



Rysunek 14. Sezonowe zmiany stężenia azotu ogólnego w wodach zbiornika Bobra Wielka

Źródło: Opracowanie własne

W trakcie całego sezonu, zarówno w zbiorniku położonym w Karpowiczach jak i w Bobrze Wielkiej odnotowano także niewielkie

sezonowe zmiany w odniesieniu do pozostałych analizowanych wskaźników. Stężenie **tlenu rozpuszczonego** podobnie jak **odczyn** i **przewodność elektrolityczna** kwalifikowały wody obu akwenów do I klasy jakości wód. W porównaniu nie uwzględniono klas jakości pod względem **mętności**, która wahała się na poziomie 400 - 500 NTU, bowiem rozporządzenie nie odnosi się do tego parametru.

Tabela 1. Porównanie średnich wyników oraz klas jakości obu analizowanych zbiorników

Parametr wraz z jednostką	Zbiornik Suchowola		Zbiornik Bobra Wielka	
	Średnia z pomiarów	Klasa jakości wód	Średnia z pomiarów	Klasa jakości wód
Chlorofil „a” [µg/dm ³]	38,61	III klasa	33,87	III klasa
Fosfor ogólny [mg P/dm ³]	6,71	zbiornik pozaklasowy	3,94	zbiornik pozaklasowy
Azot ogólny [mg N/dm ³]	6,44	II klasa	5,41	II klasa
Tlen rozpuszczony [mg O ₂ /dm ³]	9,38	I klasa	9,37	I klasa
Odczyn [pH]	8,10	I klasa	8,12	I klasa
Przewodność właściwa [µS/cm]	441,73	I klasa	400,32	I klasa
Mętność [NTU]	9,92	–	5,81	–

Źródło: Opracowanie własne

Porównując średnie wartości poszczególnych parametrów dla akwenu Suchowola i Bobra Wielka (tabela 1) można jednoznacznie stwierdzić, że oba zbiorniki zaporowe posiadają wody odznaczające się podobnymi właściwościami. Wynika to z charakteru zlewni, bowiem zarówno akwen Suchowola jak i Bobra Wielka położone są na terenach użytkowanych rolniczo. Oba rezerwuary zaliczają się do tych samych klas jakości wód pod względem każdego z poszczególnych parametrów. Mniejszą zawartością chlorofilu, fosforu i azotu ogólnego a tym samym niższą mętnością odznaczał się zbiornik Bobra Wielka.

Etapem końcowym w ocenie stanu troficznego było obliczenie indeksu Carlsona TSI (Chl) w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ odnoszącego się do chlorofilu i TSI (TP) w $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ uwzględniającego fosfor oraz indeksu opracowanego przez Kratzera i Brezonika TSI (TN) w mg/dm^3 odwołującego się do stężenia azotu (wzór 3, 4, 5). Wyniki porównano zgodnie z podziałem troficznym ustalonym przez Carlsona (tabela 2). Ogólny poziom trofii TSI został określony w oparciu o wartość średnią z trzech obliczonych wcześniej indeksów TSI (Chl), TSI (TP) i TSI (TN).

$$TSI(TN) = 14,43 \cdot \ln(TN) + 54,45 \quad (3)$$

$$TSI(Chl) = 9,81 \cdot \ln(Chl) + 30,6 \quad (4)$$

$$TSI(TP) = 14,42 \cdot \ln(TP) + 4,15 \quad (5)$$

gdzie:

TN – stężenie azotu ogólnego [mg/dm^3],

Chl – zawartość chlorofil „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$],

TP – zawartość fosforu ogólnego [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$].

Tabela 2. Zakres indeksu TSI dla poszczególnych typów troficznych według R. Carlsona

Zakres wartości TSI	Stan troficzny
< 40	Oligotrofia
40 – 50	Mezotrofia
50 – 70	Eutrofia
>70	Hipertrofia

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [13]

Ocena stanu troficznego zbiorników położonych na terenach odznaczających się typowo rolniczym charakterem dowodzi, iż zarówno akwen Suchowola jak i Bobra Wielka cechują się hipertrofią (tabela 3 i 4). Obliczony indeks potwierdza niską klasę jakości wód pod względem panujących warunków biogennych. Na wysokie wartości TSI największy wpływ miało stężenie związków biogennych, czyli fosforu i azotu, zaś najmniejszą rolę odgrywał chlorofil „a”. Wysokie wartości indeksu TSI (TP) potwierdzają iż to właśnie fosfor jest najbardziej istotnym pierwiastkiem biogennym, który przesądza w dużej mierze o ogólnym stanie trofii akwenu. Widoczna jest także zależność pomiędzy fosforem a chlorofilem, bowiem im mniejsze wartości indeksu TSI (TP), tym większe wyniki indeksu TSI (Chl) co jednoznacznie potwierdza, że fosfor przyswajany przez rośliny fitoplanktonowe powoduje ich zwiększony przyrost szczególnie w okresie letnim, determinując jednocześnie wzrost chlorofilu i ogólnego poziomu troficznego zbiorników. Wysokie wartości odnotowano także w przypadku indeksu TSI (TN), który wskazywał na eutrofię lub hipertrofię w poszczególnych porach roku.

Tabela 3. Ocena stanu troficznego zbiornika malej retencji Suchowola na podstawie indeksu TSI

Indeks TSI	TSI (Chl)		TSI (TP)		TSI (TN)		TSI (ogólny)	
	Wynik	Stan	Wynik	Stan	Wynik	Stan	Wynik	Stan
Zima	55,69	Eutrofia	129,8	Hipertrofia	68,89	Eutrofia	84,79	Hipertrofia
Wiosna	67,0	Eutrofia	131,0	Hipertrofia	97,87	Hipertrofia	98,62	Hipertrofia
Lato	74,18	Hipertrofia	109,0	Hipertrofia	54,92	Eutrofia	79,36	Hipertrofia
Jesień	57,59	Eutrofia	136,3	Hipertrofia	62,28	Eutrofia	85,39	Hipertrofia
Cały sezon	63,62	Eutrofia	126,53	Hipertrofia	70,99	Hipertrofia	87,04	Hipertrofia

Źródło: Opracowanie własne

Tabela 4. Ocena stanu troficznego zbiornika malej retencji Bobra Wielka na podstawie indeksu TSI

Indeks TSI	TSI (Chl)		TSI (TP)		TSI (TN)		TSI (ogólny)	
	Wynik	Stan	Wynik	Stan	Wynik	Stan	Wynik	Stan
Zima	39,56	Oligotrofia	133,7	Hipertrofia	65,72	Eutrofia	79,66	Hipertrofia
Wiosna	62,21	Eutrofia	119,5	Hipertrofia	58,74	Eutrofia	80,15	Hipertrofia
Lato	75,27	Hipertrofia	108,2	Hipertrofia	70,62	Hipertrofia	84,70	Hipertrofia
Jesień	55,69	Eutrofia	121,7	Hipertrofia	93,58	Hipertrofia	90,32	Hipertrofia
Cały sezon	58,18	Eutrofia	120,78	Hipertrofia	72,17	Hipertrofia	83,71	Hipertrofia

Źródło: Opracowanie własne

Zbiorniki retencjonujące wodę o wysokim poziomie troficzności odznaczają się zakwitami organizmów sinicowych w okresie letnim a sprzyjają temu z pewnością niewielkie głębokości zbiorników oraz ich stosunkowo duże powierzchnie. Istotna jest także ich lokalizacja, bowiem obszary poddane antropopresji rolniczej zwiększają podatność akwenów na proces użyźniania. Istotne staje się podjęcie stosownych działań w kierunku poprawy jakości parametrów analizowanych wód. Bez zastosowania konkretnych zabiegów rekultywacyjnych stany obu zbiorników w krótkim czasie mogą ulec niekorzystnym zmianom. Dodatkowo niesprzyjające i ponownie pojawiające się złe warunki atmosferyczne takie jak wysoka temperatura oraz okresy bezdeszczowe, które miały miejsce w okresie letnim w 2015 r., przy tak zaawansowanej trofii mogą przyczynić się do długotrwałych „zakwitów sinicy”. Jest to zasadnicze zagrożenie dla środowiska naturalnego a także na pewno nie wpłynie to korzystnie na rozwój rekreacyjny obu zbiorników zaporowych [14].

4. Wnioski

1. Ogólny stan trofii określony na podstawie indeksu TSI zbiornika Suchowola i Bobra Wielka oceniono jako hipertroficzny.
2. W ciągu całego okresu pomiarowego odnotowano sezonowe zmiany poszczególnych wskaźników eutrofizacji, szczególnie chlorofilu „a” oraz związków biogennych.
3. Najistotniejszy czynnikiem wpływającym na proces eutrofizacji jest stężenie związków biogennych, czyli azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego, które kwalifikowały wody obu zbiorników do klasy II lub też jako zbiorniki pozaklasowe.

4. Zauważalna zależność wystąpiła pomiędzy chlorofilem a fosforem ogólnym. Nie odnotowano większego związku między stężeniem chlorofilu „a” a azotem ogólnym, co jest typowe dla zbiorników odznaczających się wyższym poziomem trofii.
5. Stężenie tlenu rozpuszczonego, odczyn pH oraz przewodność elektrolityczna kwalifikowała zbiorniki do I klasy jakości wód.

Literatura:

1. Lampert W., Sommer U.: *Ekologia wód śródlądowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
2. Gminna Strategia Rozwiązywania Problemów Społecznych Gminy Nowy Dwór na lata 2007-2017 – Załącznik do Uchwały VI/43/07 Rady Gminy Nowy Dwór z 29 czerwca 2007r.
3. Program Ochrony Środowiska dla Gminy Suchowola do 2014 r.
4. Siemieniuk A., Szczykowska J., Miłaszewski R.: *Ekonomiczne i ekologiczne aspekty budowy i funkcjonowania małej retencji wodnej na Podlasiu*, *Ekonomia i Środowisko*, Nr 2(53), 2015.
5. Żelaziński J., Wawręty R.: *Środowiskowe skutki przedsięwzięć hydrotechnicznych współfinansowanych ze środków Unii Europejskiej, Raport Towarzystwa na rzecz Ziemi i Polskiej Zielonej Sieci*, Oświęcim – Kraków 2007.
6. *Odbudowa zbiornika małej retencji wodnej Bobra Wielka na rzece Biebrza, w miejscowości Bobra Wielka, gmina Nowy Dwór, powiat Sokółka, województwo podlaskie*, Załącznik nr 8.5. do SIWZ, WZMiUW w Białymstoku.
7. http://www.wzmiuw.wrotapodlasia.pl/pl/22246bc59829f84/var/resources/44/58/16/ogolna_specyfikacja_techiczna.pdf,

- [dostęp: 18.01.2015r.].
8. www.geoportal.gov.pl, [dostęp: 30.11.2015r.].
 9. PN-86-C-05560/02 – Woda i ścieki. Badania zawartości chlorofilu w wodach powierzchniowych, Oznaczanie chlorofilu alfa w glonach planktonowych metodą spektrofotometryczną monochromatyczną z poprawką na feopigmenty alfa.
 10. HACH Company Loveland, *Water Analysis Handbook*, Colorado, USA 1992.
 11. Siemieniuk A., Szczukowska J.: *Chemia wody i ścieków*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2010.
 12. Vollenweider R. A.: *Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular references to nitrogen and phosphorus un eutrophication*, OECD Technical Report DAS/CSI/68.28, Paris 1968.
 13. Kajak Z.: *Hydrobiologia – Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
 14. Carlson R. E.: *A trophic state index for lakes*, Limnology and Oceanography, Volume 22, 1977, str. 361 – 369.
 15. Gałczyński Ł.: *Eutrofizacja wód – problem cywilizacji*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 12/2008, str. 34 – 37.

Aleksandra Kociuba¹⁾, dr hab. inż. Mariusz Dudziak²⁾
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
¹⁾aleksandrakociuba@wp.pl, ²⁾mariusz.dudziak@polsl.pl

Obecność związków farmaceutycznych w środowisku wodnym

Occurrence of pharmaceutical compounds in water environment

Słowa kluczowe: *związki farmaceutyczne, środowisko wodne, poziomy stężenie, techniki eliminacji*

Keywords: *pharmaceutical compounds, water environment, concentration levels, techniques of elimination*

Streszczenie: Praca dotyczy kilku różnych zagadnień związanych z obecnością związków farmaceutycznych w środowisku wodnym. Problem ten w ostatnich latach zaczął budzić coraz większe zainteresowanie wśród naukowców, co wynika m.in. z faktu wciąż wzrastającej konsumpcji środków farmakologicznych jak i wzrastającej świadomości dotyczącej potencjalnych skutków tego zjawiska zarówno na ekosystemy wodne jak i zdrowie człowieka. Udokumentowano poziomy stężenie wybranych farmaceutyków w ściekach, wodach powierzchniowych oraz w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi z różnych miejsc świata. Poruszono kwestie dotyczące zagrożenia zdrowia i życia organizmów wodnych jak i człowieka powodowanego występowaniem farmaceutyków w środowisku przyrodniczym. Przytoczono wyniki badań prowadzonych na organizmach powszechnie wykorzystywanych w testach ekotoksykologicznych tj. skorupiaki *Daphnia magna* i roślina wodna *Lemna minor*. Omówiono zjawisko lekooporności będące konsekwencją narażenia człowieka na mieszaninę związków farmaceutycznych w wodzie pitnej. Opisano możliwe strategie i rozwiązania mogące zagwarantować większą efektywność

eliminacji farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków skupiając się głównie na membranowych technikach separacji.

1. Wstęp

Farmaceutyki są substancjami aktywnymi biologicznie, które stosowane są w celu zapewniania ochrony zdrowia ludzi i zwierząt hodowlanych. Związki farmaceutyczne są nieustannie doskonalone i unowocześniane, tak aby po wprowadzeniu do ustroju odpowiedniej dawki leku uzyskać pożądaną efekt leczniczy [1, 2]. Starzejące się społeczeństwo, rozwój nowych gałęzi przemysłu farmaceutycznego, a także polepszenie się jakości życia i stale wzrastająca ilość dostępnych bez recepty wyrobów farmaceutycznych wpływają na zwiększenie się konsumpcji leków na świecie i w Polsce. Według danych Instytutu IMS (z ang. *Institute for Healthcare Infromatics*) światowe wydatki na leki wzrosną od 2013 roku do 2018 roku o ok. 290 – 320 bilionów dolarów amerykańskich [3]. Natomiast, zgodnie z informacjami Światowej Organizacji Zdrowia (z ang. **World Health Organization**) w Polsce w 2004 roku leki spożywało 54% społeczeństwa, w przeciągu kolejnych 5 lat leki spożywało już 71% mieszkańców kraju [4].

Zwiększające się zużycie leków stanowi poważny problem środowiska przyrodniczego, w tym szczególne niebezpieczeństwo dotyczy ekosystemów wodnych. Farmaceutyki trafiające do ścieków pochodzą zarówno z zakładów produkujących leki jak i z gospodarstw domowych. Do ścieków komunalnych substancje te wydalone są wraz z moczem w postaci metabolitów. Zdarzają się również sytuacje wyrzucania przeterminowanych bądź niewykorzystanych i niepotrzebnych już leków do kanalizacji, co jest wynikiem braku świadomości

społeczeństwa o zagrożeniu jakie niesie ze sobą obecność tych związków w środowisku. Zrzut ścieków komunalnych jest główną przyczyną występowania farmaceutyków w wodach powierzchniowych oraz w wodzie pitnej. Inne źródła, za przyczyną których związki farmaceutyczne mogą występować w środowisku wodnym to odcieki z pól rolnych, odchody zwierząt hodowlanych i odcieki ze składowisk odpadów [5].

Związki trafiające do ścieków należą do różnych grup farmaceutycznych wśród nich wymienia się między innymi niesteroidowe leki przeciwzapalne, leki przeciwbólowe i przeciwgorączkowe, antybiotyki, leki przeciwpadaczkowe oraz farmaceutyki przeciwnowotworowe, środki moczopędne, leki antydepresyjne i psychotropowe, środki hormonalne oraz inne [1, 4, 6]. Oszacowano, że około 50% tych związków trafia do ścieków w formie początkowej, natomiast pozostała część w postaci metabolitów zarówno fazy I i II [4]. Związki farmaceutyczne zawarte w ściekach komunalnych trafiają do standardowych oczyszczalni ścieków, gdzie nie jest możliwe ich całkowite usunięcie przy zastosowaniu tradycyjnych procesów oczyszczania i uzdatniania wody. Przeprowadzone badania wykazały, że oczyszczalnie ścieków opuszczają znaczące ilości farmaceutyków w wodzie oczyszczonej [4, 6]. Mimo tego, iż stężenia środków farmaceutycznych w wodach mogą wydawać się znikome (wynoszą około kilku ng lub $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) istnieje jednak ryzyko związane z negatywnymi skutkami zdrowotnymi wynikającymi z długotrwałego narażenia na obecność tych związków w wodzie zarówno dla organizmów wodnych jak i zdrowie człowieka. Wielokrotnie przeprowadzone badania mają zapewnić o braku szkodliwego wpływu farmaceutyków zawartych

w wodzie pitnej w wyniku krótkotrwałej ekspozycji organizmu. Nawet dwa litry wypitej dziennie wody zawierającej śladowe ilości związków farmaceutycznych w ciągu całego życia nie przekroczą dawki, którą przyjmujemy w trakcie jednorazowego bezpośredniego spożycia leku. Nie można jednak jednoznacznie stwierdzić braku jakiegokolwiek negatywnego wpływu na zdrowie człowieka podczas długoterminowego narażenia ze względu na niedostatek wystarczająco długo trwających badań i obserwacji [6].

2. Obecność farmaceutyków w wodach

Ostatnio wzrosło zainteresowanie związane z obecnością farmaceutyków w środowisku, pomimo tego, że wspomniana problematyka nie jest zupełnie nowa dla badaczy bowiem raporty dotyczące leków antybakteryjnych oraz weterynaryjnych pochodzą z 1969 roku [7]. W latach 70 – tych w Stanach Zjednoczonych po raz pierwszy wykryto kwas klofibrowy (składnik leków stosowanych w zaburzeniach gospodarki lipidowej) obecny w ściekach oczyszczonych, które następnie miały trafić do wód powierzchniowych [8]. Pierwsze publikacje dotyczące możliwych efektów oddziaływania farmaceutyków na niebędące przedmiotem zwalczania organizmy wodne pojawiły się dopiero w późnych latach 90 – tych [7]. Obecnie związki farmaceutyczne identyfikowane są zarówno w wodach powierzchniowych, wodach gruntowych oraz w wodzie pitnej. Aktualnie niewiele jednak jest dostępnych danych dotyczących obecności związków farmaceutycznych w wodzie pitnej, przypuszczalnie niedobór informacji na ten temat wynika z trudności w analizie pobranych próbek środowiskowych ze względu na trudność w wyodrębnieniu substancji przeznaczonych do badania oraz

nadzwyczaj niskiego stężenie tych związków, które sięga mikro – lub nawet nanogramów w litrze [6]. Przeprowadzone w 1993 roku w Niemczech badania są jednymi z pierwszych przeprowadzonych w tym zakresie [9]. Udokumentowano w nich poziomy stężenie farmaceutyków w ściekach i w wodach powierzchniowych (tabela 1.).

Tabela 1. Ilość wybranych substancji farmaceutycznych stosowanych w Niemczech w 1993 roku i ich stężenia w ściekach oraz w wodzie powierzchniowej

Substancja	Ilość [t/a]	Stężenie w ściekach [µg/dm ³]	Stężenie w wodzie powierzchniowej [µg/dm ³]
Kwas acetylosalicylowy	23 – 116	0,05 – 1,51	<0,05
Ibuprofen	48 – 96	0,05 – 3,35	0,05 – 0,28
Diklofenak	48 – 72	0,005 – 1,59	0,005 – 0,49
Bezafibrat	38 – 57	0,25 – 4,56	0,005 – 0,38
Kwas klofibrowy	15 – 21	0,46 – 1,56	0,005 – 0,30
Kwas fenofibrynowy	11 – 15	0,05 – 1,19	0,005 – 0,17

Źródło: Zwiener C., Frimmel F. H.: *Oxidative treatment of pharmaceuticals in water*, Water Research, tom 34, nr 6, 2000, str.1881 – 1885

W ściekach najwyższe zakresy stężeń dotyczą ibuprofenu oraz bezafibratu, jednak ich stopień oczyszczania charakteryzuje się wysoką skutecznością wynoszącą prawie 92% usunięcia zarówno dla ibuprofenu jak i bezafibratu. Najmniejszą skuteczność usunięcia uzyskano w przypadku diklofenaku. Stopień usunięcia diklofenaku z wody osiągnął

około 69%. Jest to związek należący do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych, jest składnikiem leków powszechnie stosowanych i łatwo dostępnych, dlatego też należy szukać coraz to nowszych rozwiązań, aby osiągnąć większą efektywność w jego usuwaniu. Obecność farmaceutyków w środowisku wodnym zdobywa coraz większe zainteresowanie ze strony naukowców. W wielu krajach zostały przeprowadzone badania, które uzasadniają powagę problemu na skalę globalną. W powyższej tabeli przedstawiono bieżące wyniki badań dotyczących stężenia farmaceutyków w ściekach oczyszczonych, w wodach powierzchniowych oraz w wodzie pitnej [1].

Tabela 2. Stężenia wybranych farmaceutyków w wodach powierzchniowych i wodzie przeznaczonej do picia w różnych państwach

Grupa terapeutyczna	Lek	Występowanie	Stężenie [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Państwo
Przeciwbólowe/ przeciwzapalne	Diklofenak	wody powierzchniowe	0,3–0,5	Polska
		wody powierzchniowe	0,001–0,033	Francja
		woda pitna	<0,0025	Francja
	Kwas salicylowy	wody powierzchniowe	0,007–0,2	Włochy
		wody powierzchniowe	0,05 – 0,1	Polska
		wody powierzchniowe	<0,0045	Francja
	Ibuprofen	woda pitna	<0,0006	Francja
		woda pitna	0,003	Niemcy
		wody powierzchniowe	0,01–0,072	Francja
		wody powierzchniowe	0,22–1,0	Wielka Brytania
		wody powierzchniowe	0,011–0,058	Polska
		woda pitna	<0,21	Francja
Beta - blokery	Metoprolol	wody powierzchniowe	0,05–0,15	Polska

Regulatory tłuszczów	Propanolol	wody powierzchniowe	0,005– 0,007	Wielka Brytania
	Bezafibrat	woda pitna	0,027	Niemcy
	Kwas	wody		
	klofibrowy	powierzchniowe	<0,45	Niemcy
Leki psychotropowe	Karbamazepina	wody	0,001–	Wielka
		powierzchniowe	0,009	Brytania
		wody	0,025–	
		powierzchniowe	1,07	Niemcy
Antybiotyki	Erytromycyna- H ₂ O	woda pitna	0,258	USA
		wody	0,007–	Wielka
		powierzchniowe	0,022	Brytania
Grupa terapeutyczna	Sulfametaksozol	wody	0,026–	
		powierzchniowe	0,06	Polska
		Lek	Występowanie	Stężenie [µg/dm ³]
				Państwo
Hormony	17β-estradiol	wody		
		powierzchniowe	0,0006	Niemcy
	Estron	woda pitna	0,0003	Niemcy
		wody	0,0007	Niemcy
		powierzchniowe		
		woda pitna	0,0004	Niemcy

Źródło: Czech B.: *Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych i fotokatalitycznych*, [w:] *Adsorbenty i katalizatory : wybrane technologie a środowisko*, Agencja Wydawnicza PAJ-Press Rzeszów, 2012, str. 443 – 452.

Przedstawione w tabeli 2 dane ukazują różnorodność związków farmaceutycznych współcześnie identyfikowanych w środowisku wodnym. Współwystępowanie tak wielu substancji chemicznych o różnych właściwościach może prowadzić do trudnych do przewidzenia skutków środowiskowych. Mieszanina związków farmaceutycznych może wywołać efekt synergistyczny, czyli wykazywać silniejsze działanie niż w przypadku oddzielnego wpływu tych związków. Występowanie efektu synergistycznego znacznie komplikuje oszacowanie jednoznacznych

skutków wpływu farmaceutyków na zdrowie organizmów wodnych, w tym człowieka. Uzyskanie wiarygodnych wyników badań jest czasochłonne oraz wymaga dużych nakładów finansowych. Aktualnie można jedynie snuć przypuszczenia na temat realnego zagrożenia jakie niesie ze sobą obecność farmaceutyków w środowisku wodnym.

3. Zagrożenia związane z obecnością farmaceutyków w środowisku wodnym

Obecność farmaceutyków w środowisku wodnym ma wpływ na stan ekosystemów wodnych. Związki farmaceutyczne w wodach ulegają naturalnemu procesowi biodegradacji. W zależności od budowy i rodzaju związku proces ten zachodzi w różnym stopniu i z różną szybkością. Farmaceutyki trudno biodegradowalne mogą ulegać akumulacji w organach organizmów wodnych [1, 10]. Stąd występuje potrzeba oceny toksykologicznej.

Do badania próbek środowiskowych wykorzystuje się na szeroką skalę biotesty ze względu na ich prostotę wykonania, niski koszt analiz, możliwość przeprowadzenia badań w warunkach laboratoryjnych oraz standaryzację wyników. W Korei przeprowadzono testy toksyczności ostrej na organizmach wodnych takich jak skorupiaki *Daphnia magna* oraz bakterie *Vibrio fischeri* [2]. Najbardziej toksycznym związkiem wobec *Daphnia magna* okazał się być diltiazem (lek z grupy antagonistów wapnia). Po 96 godzinnej ekspozycji na działanie substancji aktywnej biologicznie wartość stężenia wywołującego 50% przyżyciową reakcję testową (EC_{50}) wynosiła 8,2 mg/dm³. W przypadku acetaminofenu (lek o działaniu przeciwbólowym i przeciwgorączkowym) EC_{50} dla *Daphnia magna* było równe 30 mg/dm³. Wartość ta była różna od wartości z innych

pozycji literaturowych równych $9,2 \text{ mg/dm}^3$ lub 50 mg/dm^3 [2]. Trzecią substancją, dla której przeprowadzono testy była karbamazepina (lek psychotropowy i przeciwdrgawkowy). Dla tej substancji EC_{50} zarówno dla *Vibrio fischeri* jak i *Daphnia magna* po czasie ekspozycji wynoszącym 5 minut było równe $52,5 \text{ mg/dm}^3$. Natomiast po czasie ekspozycji wynoszącym 96 godzin EC_{50} osiągnęło wartość $76,3 \text{ mg/dm}^3$ [2]. W analogiczny sposób oceniono toksyczność ibuprofenu, diklofenaku i innych środków farmaceutycznych. Do badań wykorzystano gatunki *Daphnia Magna* oraz *Lemna minor*. Rzęsa wodna (*Lemna minor*) to gatunek byliny należący do rodziny obrazkowatych lub odrębnej rodziny rzęśowatych powszechnie wykorzystywany w biotestach. Jest jedną z najmniejszych na świecie roślin naczyniowych. Odczyty dla testu z wykorzystaniem *Daphnia magna* dokonano po 48 godzinach, natomiast EC_{50} dla *Lemna minor* określono po 3 i 7 dniach ekspozycji (tabela 3).

Tabela 3. EC_{50} (w mg/dm^3) wybranych farmaceutyków otrzymane podczas przeprowadzania biotestów na organizmach *Daphnia magna* i *Lemna minor*

Substancja	EC_{50} [mg/dm^3]	
	<i>Daphnia magna</i>	<i>Lemna minor</i>
Kwas klofibrowy	72	12,5
Karbamazepina	>100	25,5
Ibuprofen	108	22
Diklofenak	68	7,5
Naproxen	174	24,2
Propanolol	7,5	114
Metoprolol	>100	>320

Źródło: Cleuvers M.: *Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects*, Toxicology Letters, nr 142, 2003, str. 185 – 194. [zmodyfikowano]

Określone wartości EC_{50} (w mg/dm^3) dla poszczególnych farmaceutyków i dla *Daphnia magna* mieściła się w przedziale od 7,5 (propanolol) do 174 (naproxen) w zależności od badanego związku. EC_{50} tych substancji określone dla *Lemna minor* były w zakresie od 7,5 (diklofenak) do 114 (propanolol). W trakcie badań stwierdzono, że *Lemna minor* jest gatunkiem najbardziej wrażliwym w przypadku narażenia na większość badanych farmaceutyków. Przeprowadzenie powyższych testów toksyczności dowiodło, że nie istnieje zagrożenie wystąpienia niepożądanych skutków dla człowieka i organizmów wyższych po krótkotrwałym narażeniu organizmu na działanie badanych farmaceutyków [11]. Podczas powyższych badań jednak tylko oceniono efekt oddziaływania na organizmy pojedynczych substancji. Nie jest wiadome jaki efekt wywołuje narażenie organizmów na mieszaninę tych związków. Z badań wynika, że najbardziej niebezpieczna dla organizmów wodnych jest obecność w wodach diklofenaku (niesteroidowy lek przeciwzapalny). Długotrwała ekspozycja na tą substancję powoduje efekt toksyczny zarówno wobec bentosu jak i zooplanktonu. Toksyczność chroniczną zaobserwowano również u pstrąga tęczowego u którego styczność z diklofenakiem obecnym w wodzie doprowadziła do uszkodzenia nerek oraz zmian w skrzelach [1]. Szkodliwość diklofenaku dla organizmów zaobserwowano nie tylko w środowisku wodnym. W Azji diklofenak stosowany jako lek weterynaryjny do leczenia zwierząt hodowlanych (głównie bydła) doprowadził do śmierci kilkudziesięciu milionów sępów. W przeciągu 15 lat trzy gatunki sępów wyginęły w 97%. Obecnie zaliczane są do gatunków krytycznie zagrożonych [10].

Istotnym niebezpieczeństwem wynikającym z przyjmowania farmaceutyków wraz z wodą pitną jest zjawisko lekooporności, czyli uodpornienie się organizmu na przyjmowany lek. Wówczas aby otrzymać pożądaną efekt należy przyjmować większe dawki leku. Tak dzieje się między innymi w przypadku niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Jednak większy problem dotyczy stosowania antybiotyków. Mikroorganizmy chorobotwórcze mające styczność z danym antybiotykiem uodparniają się na niego, w wyniku czego skuteczny dotychczas antybiotyk staje się bezużyteczny. Występuje więc konieczność stworzenia leku nowej generacji, który będzie zdolny do zniszczenia uodpornionych bakterii oraz wirusów. Potrzeba uzyskania leku, który będzie zdolny do wyeliminowania uodpornionych mikroorganizmów powoduje zwiększenie dawki substancji aktywnej w wybranym leku. Takie rozwiązanie daje krótkotrwały efekt oraz pociąga to za sobą przedostawanie się coraz większych stężeń farmaceutyków do środowiska. Po określonym czasie adaptacji mikroorganizmów lek ponownie staje się nieefektywny. Celem niedopuszczenia do pogorszenia się stanu jakości środowiska i zdrowia ludzkiego stale poszukuje się metod umożliwiających całkowite wykluczenie obecności związków farmaceutycznych z wód powierzchniowych i głębinowych, które są źródłem wody pitnej.

4. Eliminacja związków farmaceutycznych ze środowiska wodnego

Farmaceutyki obecne w ściekach komunalnych oraz szpitalnych trafiają na miejskie oczyszczalnie ścieków, gdzie stosowane są różne fizyko-chemiczne procesy separacji zanieczyszczeń. Tradycyjne procesy wykorzystywane na oczyszczalniach ścieków oparte o metodę osadu

czynnego nie gwarantują całkowitego usunięcia tych związków. Na skutek niezupełnego procesu eliminacji farmaceutyki trafiają do wód powierzchniowych, które stanowią możliwe źródło wody pitnej. Chociaż wody powierzchniowe zanim trafią do konsumenta również podlegają różnym procesom oczyszczania prowadzonych w ramach działalności stacji uzdatniania wody. Usuwanie farmaceutyków odbywa się na drodze filtracji, flokulacji, adsorpcji oraz utleniania, a także przy zastosowaniu metod biologicznych oraz z wykorzystaniem modułów membranowych. Wysoki stopień usunięcia związków farmaceutycznych gwarantuje: adsorpcja na węglu aktywnym, wykorzystanie technik membranowych zwłaszcza odwróconej osmozy oraz nanofiltracji jak również chlorowanie, ozonowanie czy też fotoliza [13, 14].

4.1. Ozonowanie

Ozonowanie wykazuje dużą efektywność w eliminacji związków farmaceutycznych ze strumieni wodnych. Zastosowanie dawki ozonu od 5 do 15 mg/dm³ umożliwia całkowite usunięcie większości farmaceutyków [14]. Ozon szybko reaguje z związkami posiadającymi dostępne grupy aminowe lub wiązania podwójne [15]. Tabela 4 przedstawia zależność pomiędzy rodzajem związku farmaceutycznego a stałą szybkości reakcji rozkładu pod wpływem ozony. Wykorzystanie ozonu do usuwania farmaceutyków jest efektywne w przypadku karbamazepiny, gdzie ozon reaguje z wiązaniem podwójnym obecnym w cząsteczce tego związku oraz w przypadku diklofenaku i sulfametoksazolu, których funkcyjne grupy aminowe ulegają utlenieniu pod wpływem ozonu [15]. W przypadku etynyloestradiolu oraz ibuprofenu utlenianie ozonem tych związków

będzie zachodziło wolniej, ze względu na brak wyżej wymienionych właściwości [15].

Tabela 4. Zależność pomiędzy rodzajem związku farmaceutycznego a stałą szybkości reakcji rozkładu

Środek farmaceutyczny	Stala szybkości reakcji rozkładu k [M ⁻¹ ·s ⁻¹]
Etynyloestradiol	~3,0 x 10 ⁶
Bezafibrat	~0,6 x 10 ³
Karbamazepina	~0,3 x 10 ⁶
Diklofenak	~1,0 x 10 ⁶
Ibuprofen	~9,6 x 10 ³
Sulfametoksazol	~2,5 x 10 ⁶

Źródło: www.xylemwatersolutions.com [dostęp: 04.01.2015]

4.2. Ciśnieniowe techniki membranowe – nanofiltracja i odwróconej osmozy

Nanofiltracja (NF) oraz odwrócona osmoza (RO) należą do ciśnieniowych technik membranowych, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, a mechanizm separacji opiera się głównie na zjawisku rozpuszczaniu oraz dyfuzji. Membrany stosowane w obu procesach są zazwyczaj membranami asymetrycznymi kompozytowymi pozwalającymi na separację cząstek o średnicy od 0,005 do 0,001 μm w przypadku nanofiltracji oraz cząstek o średnicach mieszczących się w przedziale od 0,001 do 0,0001 μm w przypadku odwróconej osmozy [16]. Skuteczność procesów NF i RO zależy od wydajności instalacji, materiału z jakiego została wykonana membrana, właściwości fizyko-chemicznych separowanych związków oraz ich

stężenia. W badaniach porównawczych dotyczących efektywności wysokociśnieniowych procesów membranowych w eliminacji farmaceutyków w zależności od ich stężenia opisanych w pracy [17] badano dwa różne stężenia związków w wodzie tj. 100 ng/dm^3 i $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. W rezultacie udowodniono, że efektywność procesów nanofiltracji i odwróconej osmozy jest mniejsza przy niższych stężeniach związków. Dla stężenia 100 ng/dm^3 współczynnik retencji wynosił maksymalnie 72% dla NF oraz 78% dla RO, a w przypadku stężenia $100 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ najwyższe wartości tego parametru wyniosły 93% dla NF i 95% dla RO.

W 2001 roku w Niemczech rozpoczęto badania pilotowe oparte na pracy trójstopniowej instalacji wykorzystującej proces odwróconej osmozy, których celem było zweryfikowanie skuteczności zastosowania procesu odwróconej osmozy do usuwania substancji aktywnych farmaceutycznie [17]. Próbkę wody jak i ścieków oczyszczonych będących przedmiotem badań zostały pobrane z kanału Teltow oraz z oczyszczalni ścieków w Berlinie. W tabeli 5 przedstawiono stopień usunięcia wybranych związków farmaceutycznych z wód [17]. Na podstawie danych przedstawionych w tabeli można stwierdzić, że proces RO charakteryzuje się wysoką zdolnością do usuwania farmaceutyków z wód wynoszącą ponad 99%.

Tabela 5. Efektywność usuwania wybranych związków farmaceutycznych z wód z wykorzystaniem procesu odwróconej osmozy

Związek	Średnie stężenie w wodzie surowej, ng/dm^3	Średnie stężenie w permeacie, ng/dm^3	Współczynnik retencji, %
Kofeina	429	<1	>99

Kwas klofibrowy	155	<1	>99
Diklofenak	330	<1	>99
Ketoprofen	17	<1	>99
Naproksen	38	<1	>99

Źródło: Bodzek M.: *Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, nr 1, 2013, str. 5 – 37.

Z kolei w Hiszpanii przeprowadzono badania mające na celu ocenę efektywności NF i RO w uzdatnianiu wody pitnej pod kątem eliminacji z niej farmaceutyków. Instalacja pilotowa składała się z jednej linii wykorzystującej moduły membranowe nanofiltracyjne i dwóch, gdzie zastosowana została odwrócona osmoza. W sumie cała instalacja składała się z 60 membran RO oraz 46 membran NF [18]. W przypadku karbamazepiny, hydrochlorotiazidu, propyfenazonu i glibenklamidu uzyskano stopień usunięcia przekraczający 85%, dla acetaminofenu współczynnik retencji zawierał się w przedziale 44,8 – 73%. Powodem otrzymania niższego stopnia usunięcia tej substancji prawdopodobnie była mała masa cząsteczkowa. Najlepszy rezultat uzyskano podczas usuwania z badanej wody diklofenaku, ketopforenu oraz sulfametoksazolu. Współczynniki retencji dla tych związków wynosiły ponad 95% [18].

4.3. Bioreaktory membranowe

Biologiczny reaktor membranowy (MBR) nazywany potocznie bioreaktorem umożliwia zintegrowanie biologicznych metod oraz nowoczesnych technologii membranowych na drodze oczyszczania ścieków. Zastosowanie reaktorów membranowych w oczyszczaniu ścieków polega na wyeliminowaniu osadników wtórnych w metodzie

osadu czynnego i zastąpieniu ich modułami membranowymi, które mogą być usytuowane bezpośrednio w komorze napowietrzania lub stanowić osobne urządzenie poprzez umieszczenie systemu membranowego w osobnym zbiorniku [19]. Korzystanie z technologii membranowych cieszy się stale rosnącą popularnością ze względu na ich wysoką skuteczność w usuwaniu trudnych do eliminacji zanieczyszczeń. Dużą sprawność bioreaktorów w usuwaniu farmaceutyków z wód i ścieków potwierdzają wyniki badań przeprowadzonych w Hiszpanii już prawie 10 lat temu. W eksperymencie wykorzystano instalację pilotową na którą składał się bioreaktor membranowy zbudowany z dwóch płaskich membran o wymiarach formatu A4 i powierzchni 0,106 m² oraz wielkości porów 0,4 μm [20]. W przypadku takich związków jak diklofenak, ketoprofen, bezafibrat i gemfibrozyl uzyskano ponad 90% usunięcie przy zastosowaniu systemu z MBR. Jednak metoda ta okazała się być nieskuteczna w przypadku karbamazepiny, której usunięcie było mniejsze niż 20% [20]. Porównanie skuteczności usuwania farmaceutyków ze ścieków z wykorzystaniem MBR i metod konwencjonalnych przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Porównanie efektywności eliminacji wybranych związków farmaceutycznych w oczyszczalni z bioreaktorem membranowym (MBR) i konwencjonalnej

Farmaceutyk	Efektywność usunięcia w oczyszczalni z MBR, %	Efektywność usunięcia w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków, %
Naproksen	99,3	85,1
Ketoprofen	91,9	51,5
Ibuprofen	99,8	82,5

Diklofenak	87,4	50,1
Indometacin	46,6	23,4
Acetaminofen	99,6	98,4
Kwas mefenamowy	74,8	29,4
Propyfenazon	64,6	42,7
Ranitydyna	95,0	42,2
Karbamazepina	brak eliminacji	brak eliminacji
Paroksetyna	89,7	90,6
Ofloksacyna	94	23,8
Sulfametoksazol	60,5	55,6
Erytromycyna	67,3	23,8
Atenolol	65,5	brak eliminacji
Metoprolol	58,7	brak eliminacji
Hydrochlorotiazyd	66,3	76,3
Glibenklamid	47,3	44,5
Gemfibrozil	89,6	38,8
Bezafibrat	95,8	48,4
Kwas klofibrowy	71,8	27,7
Pravastatyna	90,8	61,8

Źródło: Bodzek M.: Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego, Inżynieria i Ochrona Środowiska, nr 1, 2013, str. 5 – 37.

Analizując wartości efektywności usuwania farmaceutyków przy zastosowaniu MBR dla naproksenu, ibuprofenu i acetaminofenu obserwuje się bardzo wysoki współczynnik retencji wynoszący ponad 99%, co umożliwia prawie całkowite usunięcie tych związków z wód jak i ścieków. Wyniki te są korzystniejszy, niż w przypadku

oczyszczania ścieków w metodzie konwencjonalnej. Podobne obserwacje dotyczą kwasu klofibrowego, gemifibrozilu, bazafibratu, erytromecyny, ofloksacyny, ramitydyny oraz kwasu mefenamowego. Prowadzenie procesu oczyszczania w biologicznym reaktorze membranowym daje również możliwość usuwania ze środowiska wodnego atenololu oraz metoprololu co nie jest możliwe do osiągnięcia w ramach konwencjonalnej oczyszczalni ścieków. Według danych zawartych w tabeli 6 zarówno MBR jak i metoda konwencjonalna nie pozwalają na usunięcie ze środowiska wodnego związku farmaceutycznego jakim jest karbamazepina. Również w Hiszpanii karbamazepinę usunięto w stopniu mniejszym niż 20% w bioreaktorze membranowym [20]. Powyższe stwierdzenie potwierdzeniem konieczności prowadzenia dalszych badań w tym zakresie. Wiele mechanizmów eliminacji farmaceutyków ze środowiska wodnego wciąż nie jest do końca rozpoznanych.

5. Wnioski

1. Związki farmaceutyczne w środowisku wodnym występują w szerokim zakresie stężeń, a przeważnie w śladowych stężeniach i ich koncentracja równa się setnym bądź nawet tysięcznym mikrograma w litrze wody. Niemniej jednak stale rosnąca konsumpcja leków oraz brak zdolności farmaceutyków do biodegradacji, może spowodować wzrost stężenia tych związków w ekosystemach wodnych.
2. Badania przeprowadzone dotychczas na organizmach wodnych potwierdzają toksyczne oddziaływanie tych związków. W wyniku długotrwałej ekspozycji organizmów wodnych na obecność np. diklofenaku w wodzie zaobserwowano zarówno efekt toksyczny wobec bentosu i zooplanktonu, a także uszkodzenia organów u pstręga

tęczowego. Przeprowadzone do tej pory eksperymenty dokumentują jedynie efekty działania pojedynczych związków. Nie udokumentowano jeszcze możliwych negatywnych skutków wynikających z zespołowego działania środków farmaceutycznych lub ich działania w wyniku kontaktu z innymi zanieczyszczeniami środowiska. Stanowi to wyzwanie dla przyszłych prac badawczych.

3. Dotychczas nie udowodniono negatywnego wpływu farmaceutyków zawartych w środowisku oraz w wodzie przeznaczonej do spożycia na zdrowie człowieka. Wynika to z trudności wynikających z przeprowadzania tego typu badań jak i faktu, że negatywny efekt tego zjawiska może ujawniać się w postaci skutków długoterminowych. Skutki te obecnie są trudne do przewidzenia z powodu zbyt krótkiego czasu trwania badań w tym zakresie.
4. Stosowanie konwencjonalnych systemów oczyszczania ścieków i uzdatniania wód nie gwarantuje pełnego usunięcia farmaceutyków. W celu uzyskania większej efektywności eliminacji tych związków należy rozpatrzyć wprowadzenie biologicznych reaktorów membranowych wykorzystujących wysokociśnieniowe procesy membranowe. Efektywność eliminacji farmaceutyków w oczyszczalniach z MBR w wybranych przypadkach przekracza 99%. Jednak istotny jest w tym przypadku rodzaj substancji farmaceutycznej.
5. Jak dotychczas określono, spośród substancji farmaceutycznych kłopotliwym do usunięcia związkiem jest karbamazepina w przypadku której zastosowanie MBR nie daje wysokiej skuteczności eliminacji. Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie procesów utleniania, w tym ozonowania.

6. Przeprowadzone studium literaturowe dowiodło złożoności problemu jaki jest związany z obecnością substancji farmaceutycznych w środowisku wodnym.

Literatura:

1. Boroń M., Pawlas Krystyna: *Farmaceutyki w środowisku wodnym – przegląd literatury*, Problemy Higieny i Epidemiologii, tom 96, nr 2, 2015, str. 357 – 363.
2. Kim Y., Choi K., Jung J., Park S., Kim P., Park J.: *Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea*, Environment International, nr 33, 2007, str. 370 – 375
3. IMS Institute for Healthcare Informatics: *Global Outlook for Medicines through 2018*, USA, 2014, str. 4.
4. Kumirska J: *Omówienie publikacji pt. Rozwój metod analitycznych i badanie sposobów rozprzestrzeniania się badanych farmaceutyków w środowisku*, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2014
5. Benotti M. J., Trenholm R. A., Vanderford B. J., Holady J. C., Stanford B. D., Snyder S. A.: *Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. drinking water*, Environmental Science & Technology, tom 43, nr 3, 2009, str. 597- 603.
6. Jones O. A., Lester J. N., Voulvoulis N.: *Pharmaceuticals: a threat to drinking water?*, Trends in Biotechnology, tom 23, nr4, 2005, str. 4-8.
7. Brain R. A., Hanson M. L., Solomon K. R., Brooks B. W.: *Aquatic Plants Exposed and Risks*, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, nr 192, 2007, str. 67-115.

8. Rezka P., Balczerzak W.: *Występowanie wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych w ściekach i środowisku wodnym oraz metody ich usuwania*, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, nr 1, 2015, str. 33-38.
9. Zwiener C., Frimmel F. H.: *Oxidative treatment of pharmaceuticals in water*, Water Research, tom 34, nr 6, 2000, str.1881-1885.
10. Pod red.: Kümmerer K.: *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, Springer, Heidelberg, 2008, str. 13.
11. Cleuvers M.: *Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects*, Toxicology Letters, nr 142, 2003, str. 185 – 194
12. European Enviromental Agency: *Pharmaceuticals in environment*, EEA Technical report, 2010
13. Czech B.: *Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych i fotokatalitycznych*, [w:] *Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko*, Agencja Wydawnicza PAJ-Press Rzeszów, 2012, str. 443-452.
14. Huber M. M., Göbel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., Mcardell C. S., Ried A., Siegrist H., Ternes T. A., Von Gunten U.: *Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study*, Environmental Scienc & Technology, nr 39, 2005, str. 4290-4299.
15. www.xylemwatersolutions.com [dostęp: 04.01.2015].
16. www.up.poznan.pl [dostęp: 05.01.2015].
17. Bodzek M.: *Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń*

- organicznych ze środowiska wodnego*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, nr 1, 2013, str. 5-37.
18. Radjenović J., Petrović M., Ventura F., Barceló D.: *Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment*, Water Research, 42, 2008, str. 3601-3610.
19. Konieczny K.: *Efektywność oczyszczania ścieków przy zastosowaniu reaktora membranowego*, Rocznik Ochrona Środowiska, tom 17, 2015, str. 1034-1052.
20. Radjenović J., Petrović M., Barceló D.: *Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, nr 4, 2007, str. 1365-1377.

mgr inż. Edyta Kudlek¹⁾, prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz,
dr hab. inż. Mariusz Dudziak
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice
¹⁾edyta.kudlek@pols.pl

Usuwanie wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych w sekwencyjnych układach oczyszczania ścieków

*The removal of selected organic micropollutants in sequential
wastewater treatment systems*

Słowa kluczowe: *związki farmaceutyczne, fotokataliza, ciśnieniowe procesy membranowe, układy sekwencyjne*

Keywords: *pharmaceutical compounds, photocatalysis, pressure membrane processes, sequential systems*

Streszczenie: Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków oparte głównie o procesy biologiczne nie pozwalają na efektywne usuwanie szerokiej gamy mikrozanieczyszczeń organicznych, wśród których wymieniane są farmaceutyki, obecne w ściekach komunalnych. Farmaceutyki po technologicznych ciągach oczyszczania występują w postaci natywnej lub częściowo metabolizowanej zachowują swoją aktywność biologiczną. W świetle potencjalnie toksycznego charakteru tych mikrozanieczyszczeń oraz wzrastających wymagań co do jakości ścieków oczyszczonych odprowadzanych do zbiorników naturalnych istnieje potrzeba opracowania technologii pozwalającej na doczyszczanie ścieków po kątem usunięcia tego typu toksykantów. W pracy przedstawiono porównanie skuteczności usuwania wybranych związków farmaceutycznych (diklofenak, ibuprofen i karbamazepina) w sekwencyjnych układach oczyszczania ścieków łączących proces heterogenicznej fotokatalizy z ciśnieniowymi procesami membranowymi. W pierwszym etapie badań ścieki zawierające badane związki poddano procesowi fotokatalizy prowadzonej w obecności TiO_2 jako katalizatora. Mieszaninę po naświetlaniu doczyszczano w procesie ultrafiltracji, nanofiltracji lub

odwróconej osmozy. Wykonane badania wykazały, że proces fotokatalizy prowadzony w czasie 30 minut pozwala na skuteczną eliminację diklofenaku i ibuprofenu – stopień usunięcia przekraczał 98%. Natomiast stężenie karbamazepiny obniżyło się o 74%. Jednak, w trakcie naświetlania ścieków dochodzi do generowania ubocznych produktów rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń pogarszających jakość oczyszczanego strumienia wodnego. Zintegrowanie procesu fotokatalizy z procesem nanofiltracji lub odwróconej osmozy pozwoliło na kompletną eliminację wszystkich badanych związków farmaceutycznych, jak również ubocznych produktów ich rozkładu.

1. Wstęp

Nasilający się problem wzrostu obecności specyfików farmakologicznych w środowisku skupia uwagę wielu badaczy na opracowaniu strategii oraz rozwiązań pozwalających na ograniczenie przedostawania się tego rodzaju mikrozanieczyszczeń do ekosystemu, w tym szczególnie do ekosystemów wodnych. Głównym źródłem leków w środowisku wodnym są ścieki z przemysłu farmaceutycznego i kosmetycznego oraz ścieki bytowe [1]. Wśród substancji farmakologicznie czynnych najpowszechniej identyfikowanych w dopływie i odpływie z oczyszczalni ścieków wymienia się specyfiki należące do grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych tj. diklofenak, naproksen i ibuprofen, leki psychotropowe reprezentowane przez karbamazepinę, jak również antybiotyki, beta-blokery, hormony i chemioterapeutyki [2,3].

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. [4] zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej nakazała sporządzenie listy obserwacyjnej substancji do celów monitorowania w całej Unii, na której zgodnie z Decyzją Wykonawczą

Komisji (EU) 2015/495 z dnia 20 marca 2015 r. [5] obok dziewięciu innych mikrozanieczyszczeń organicznych wpisany został diklofenak. Uzyskane w trakcie monitoringu dane zadecydują o zaklasyfikowaniu tego związku farmaceutycznego do substancji priorytetowych, których obecność w środowisku ma negatywny wpływ na zachowanie równowagi w całym ekosystemie, oddziałując również niekorzystnie na zdrowie i życie człowieka. Konieczna stała się więc całkowita eliminacja tego rodzaju związków ze środowiska wodnego, a szczególnie ze zbiorników wodnych mogących stanowić źródło wody pitnej.

Stopnie usunięcia związków farmaceutycznych osiągnane w układach technologicznych wykorzystujących jedynie procesy biologicznego oczyszczania mieszczą się w zależności od rodzaju związku farmaceutycznego w zakresie od 40 do 60% [6]. Zatem stężenia mikrozanieczyszczeń identyfikowane w odpływach z komunalnych oczyszczalni ścieków mogą sięgać do $2,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [7]. Nawet tak niewielkie stężenia substancji aktywnych chemicznie mogą wywierać określone skutki biologiczne na organizmy żywe zależne od rodzaju danej grupy specyfików [8].

Wysokie stopnie usunięcia mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych można uzyskać poddając roztwory wodne oczyszczaniu przy pomocy zaawansowanych procesów utleniania [9,10], wśród których wymieniamy między innymi ozonowanie, reakcję Fentona, promieniowanie ultrafioletowe, heterogeniczną fotokatalizę z wykorzystaniem katalizatorów pełniących rolę półprzewodników, sonolizę, radiolizę oraz szereg metod elektrycznych i elektrochemicznych. Jednakże procesy te nie zawsze gwarantują całkowite utlenianie, czy też mineralizację mikrozanieczyszczeń, a powstające uboczne produkty

rozkładu mogą nadal stanowić zagrożenie dla środowiska przyrodniczego.

Szerokie zastosowanie w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych o działaniu terapeutycznym znajdują również wysokociśnieniowe techniki membranowe tj. nanofiltracja i odwrócona osmoza [11,12]. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w procesach membranowych determinowana jest przez szereg czynników, do których zaliczamy między innymi hydrofobowość, ładunek i wielkość porów membrany. Wśród warunków operacyjnych procesu rolę odgrywa temperatura, przepływ oraz ciśnienie transmembranowe. Retencja związków zależy jest również od ich właściwości fizykochemicznych, stężenia jak i składu chemicznego i pH roztworu, w którym się znajdują. Należy jednak podkreślić, że w trakcie spacji membranowej obok strumienia oczyszczonego permeatu powstaje strumień retentatu, który stanowi niebezpieczny odpad ze względu na wysoką koncentrację usuwanych mikrozanieczyszczeń.

Zintegrowanie zaawansowanych procesów utleniania i ciśnieniowych technik membranowych w sekwencyjne układy oczyszczania pozwala na uzyskanie zadowalających stopni usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych oraz ich ubocznych produktów rozkładu powstających w trakcie procesu naturalnej lub wspomagannej degradacji. Układy sekwencyjne opierające się na procesach pogłębionego utleniania mogą stanowić również rozwiązanie dla unieszkodliwienia i/lub oczyszczenia wysoko obciążonego strumienia retentatu powstającego w trakcie filtracji membranowej.

W pracy podjęto próbę opracowania jak i oceny metody pozwalającej na usunięcie z oczyszczonych biologicznie ścieków komunalnych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych reprezentowanych

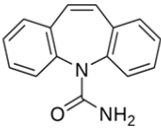
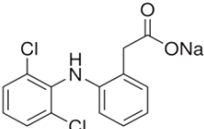
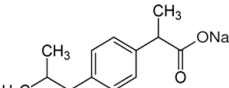
przez dwa niesteroidowe leki przeciwbólowe i przeciwzapalne – diklofenak i ibuprofen oraz jeden lek psychotropowy – karbamazepina. Metodę doczyszczania ścieków oczyszczonych oparto o proces heterogenicznej fotokatalizy i ciśnieniowe techniki membranowe tj. mikro- i nanofiltrację.

2. Metodyka badań

2.1. Materiały i odczynniki

Wzorce leków, które wprowadzano do badanych roztworów wodnych, w postaci karbamazepiny oraz soli sodowej diklofenaku (DCL) i ibuprofenu (IBU) o czystości > 98%, pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (tab. 1). Jako katalizator w procesie heterogenicznej fotokatalizy stosowano komercyjny ditlenek tytanu (TiO_2) firmy Evonik Degussa GmbH oznaczony symbolem producenta P25. Do reakcji upochadniania próbek przed oznaczeniem chromatograficznym stężenia poszczególnych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych stosowano N-metylo-N-(trimetylosililo)-trifluoroacetamid (MSTFA) firmy Sigma-Aldrich. W trakcie ekstrakcji próbek do fazy stałej (SPE) stosowano kolumnienki Supelclean™ ENVI-8 o objętości 6 cm^3 (1,0 g) firmy Supelco i komorę ciśnieniową SPE firmy Supelco.

Tabela 1. Charakterystyka fizyko-chemiczna wybranych farmaceutyków

Nazwa	Związek farmaceutyczny		
	Karbamazepina	Sól sodowa diklofenaku	Sól sodowa ibuprofenu
Wzór strukturalny			
Charakterystyka			
Wzór sumaryczny	$C_{16}H_{12}N_2O$	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	$C_{13}H_{17}O_2Na$
Masa molowa, g/mol	236,30	318,13	228,26
Rozpuszczalność w H_2O , mg/dm ³	17	50	100
pK _a , -	2,30	4.15	4,91
log K _{ow} , -	2,45	4,51	3,97
Promień Stokesa, nm	0,319	0,414	0,295
Źródło: Opracowanie własne			

Proces heterogenicznej fotokatalizy prowadzono w laboratoryjnym reaktorze porcjowym firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. o objętości 10 dm³. Mieszaninę reakcyjną naświetlano średniociśnieniową rtęciową lampą UV firmy Heraeus o mocy 15 W. Lampę umieszczono w płaszczu chłodzonym wodą, co pozwalało na utrzymanie stałej temperatury prowadzenia procesu na poziomie 21±1°C. Do napowietrzania układu użyto pompkę napowietrzającą firmy sera GmbH o wydajności 4 dm³ powietrza na minutę, co pozwoliło na utrzymanie w mieszaninie stałej koncentracji tlenu na poziomie 6,32 mg/dm³ [13]. Reaktor umieszczony był na mieszadle magnetycznym, co zapewniało równomierne rozproszanie katalizatora w trakcie prowadzenia procesu. Na podstawie badań własnych przedstawionych w ramach pracy [14] wyznaczono dawkę

katalizatora wynoszącą $50 \text{ mgTiO}_2/\text{dm}^3$ oraz ustalono czas kontaktu katalizatora z mieszaniną przed rozpoczęciem procesu naświetlania promieniami UV na 15 min.

Separację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej przeprowadzono w procesie mikrofiltracji przy użyciu układu filtracyjnego wyposażonego w filtry membranowe porowatości $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ firmy Millipore, który wyposażony był w pompę próżniową AGA Labor.

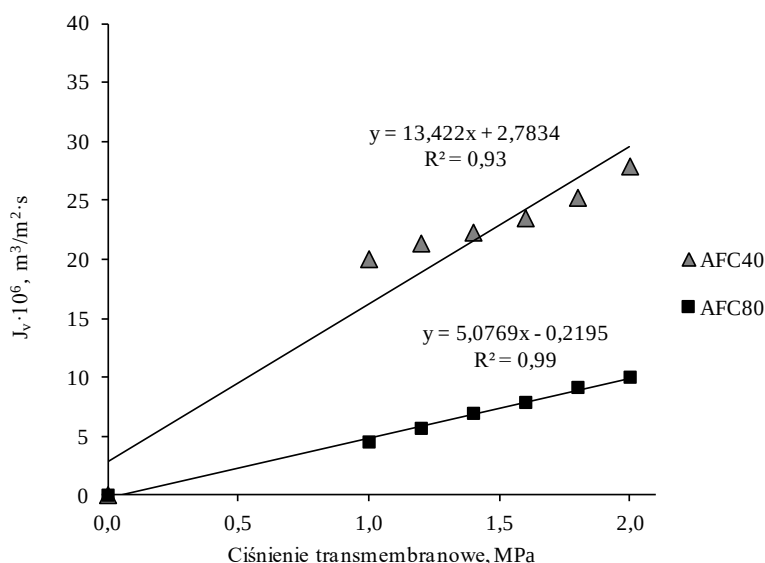
Proces nanofiltracji prowadzono w wielkolaboratoryjnej instalacji TMI 14 firmy J.A.M. INOX Produkt, w której zainstalowano przepływowy moduł nanofiltracyjny. Filtracja zachodziła w układzie krzyżowym przy wykorzystaniu membran rurowych AFC40 i AFC80 firmy PCI Membrane System Inc. (USA) o powierzchni 240 cm^2 . Charakterystyka zastosowanych membran przedstawiona została w tabeli 2. Proces przeprowadzano do odbioru 20% nadawy. Ciśnienie transmembranowe stosowane w trakcie procesu wyznaczono w ramach badań wstępnych i ustalono na 2 MPa (rys. 1).

Tabela 1. Charakterystyka membran naofiltracyjnych

Typ membrany	AFC40	AFC80
Warstwa naskórkowa	polyamide	polyamide
Cut-off membrany, Da	200	< 200
Retencja NaCl, %	60	80
Retencja MgSO ₄ , %	92	98
Zakres pH, -	1,5 – 9,5	1,5 – 10,5
Hydrofilowość*, -	4	4

*1- niska hydrofilowość, 5 – wysoka hydrofilowość

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 1. Wpływ ciśnienia transmembranowego na wartość objętościowego strumienia permeatu dla membrany AFC40 i AFC80

Źródło: Opracowanie własne

4.2. Badane próbki

Przedmiot badań stanowiły dwa roztwory wodne z dodatkiem związków farmaceutycznych o stężeniu 1 mg/dm^3 . Wysokie stężenia DCL, IBU oraz CBZ, przekraczające stężenia środowiskowe zastosowano z uwagi na zwiększenie dokładności przeprowadzonych pomiarów analitycznych.

Pierwszy roztwór stanowił odpływ modelowy sporządzony na bazie wody wodociągowej z dodatkiem bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, chlorku sodu, chlorku amonu, sześciowodnego chlorku wapnia, siedmiowodnego siarczanu(VI) magnezu, wodorofosforanu(V) potasu oraz diwodorofosforanu(V) potasu. Roztwór ten swoimi parametrami fizyko-chemicznymi odzwierciedlał rzeczywisty odpływ po mechaniczno-biologicznym ciągu oczyszczania ścieków. Drugi roztwór

stanowił rzeczywisty średniodobowy odpływ z komunalnej oczyszczalni ścieków, której mechaniczno-biologiczny ciąg oczyszczania oparty jest o separację cząstek stałych na kratkach i sitach oraz biologiczny rozkład związków organicznych w procesie predentryfikacji, defosfatacji oraz nitrifikacji z symultaniczną denitryfikacją. Charakterystyka fizyko-chemiczna obu badanych roztworów przedstawiona została w tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanych roztworów wodnych

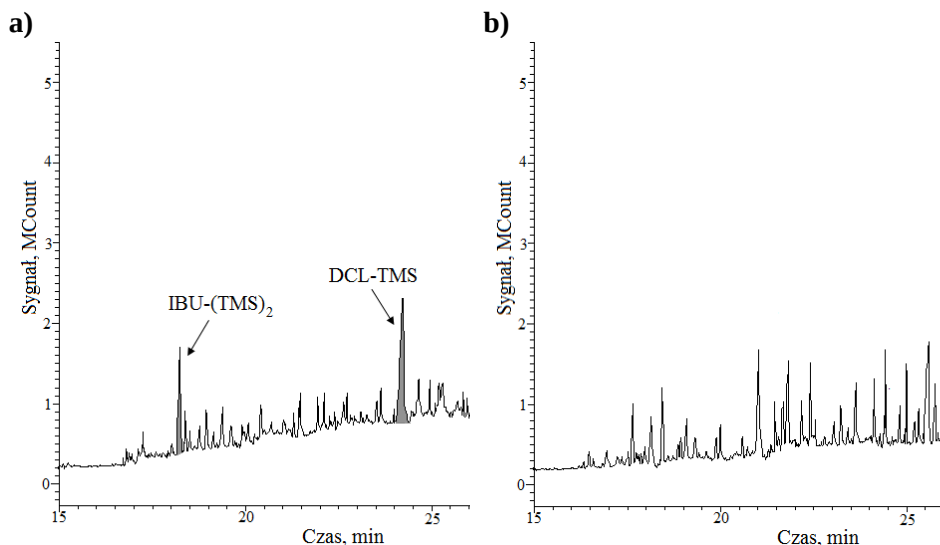
Roztwór wodny	Odpływ modelowy	Odpływ rzeczywisty
pH	7,10	7,05
Przewodność, $\mu\text{S}/\text{cm}$	772,12	925,45
Absorbancja ($\lambda=254$ nm), cm^{-1}	0,063	0,068
ChZT, $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	32,21	30,54
BZT ₅ $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	5,23	5,01
N-NH ₄ , mg/dm^3	1,58	1,67
N-NO ₃ , mg/dm^3	3,50	3,54
N _{og} , mg/dm^3	6,60	7,02
P-PO ₄ , mg/dm^3	0,40	0,35
OWO, mg/dm^3	21,38	22,83
OWN, mg/dm^3	50,54	51,87
Stężenie DCL, mg/dm^3	1,00	1,00
Stężenie IBU, mg/dm^3	1,00	1,00
Stężenie CBZ, mg/dm^3	1,00	1,00

Źródło: Opracowanie własne

4.3. Oznaczenie związków farmaceutycznych

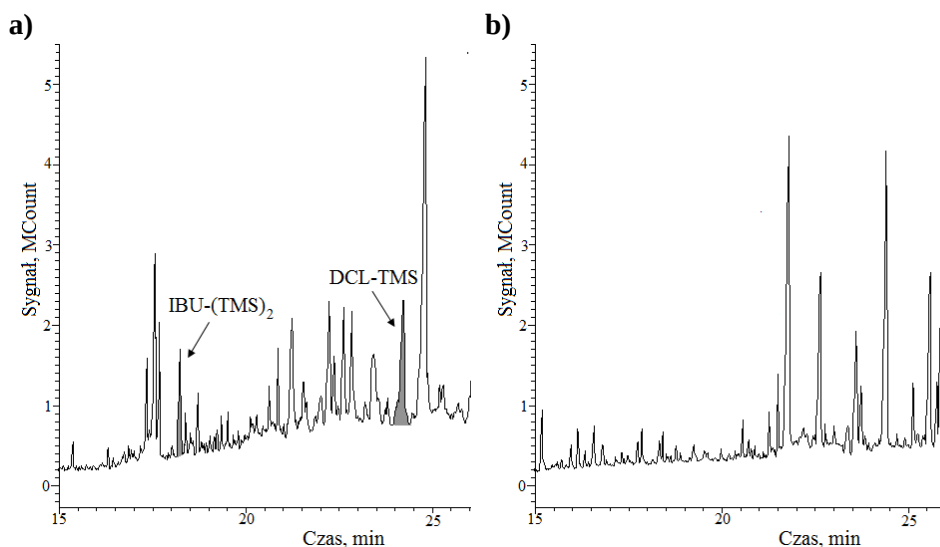
Oznaczenie leków w roztworach wodnych przed i po procesie doczyszczania w układach sekwencyjnych realizowano stosując ilościowo-jakościową analizę techniką chromatografii gazowej sprzężonej z detektorem masowym (GC-MS z EI), model Saturn 2100 T firmy Varian. Analizę chromatograficzną poprzedzono wydzieleniem badanych związków z próbek roztworów wodnych przy użyciu ekstrakcji do fazy stałej (SPE). W tym celu złożę kolumnienek ekstrakcyjnych przemywano metanolem oraz kondycjonowano wodą zdejonizowaną, a następnie podawano na kolumnienkę analizowaną próbkę roztworu wodnego w objętości 20 cm³ o pH skorygowanym do wartości 7. Zatrzymany na złożu kolumnienki ekstrakt eluowano metanolem i poddawano osuszaniu pod strumieniem azotu. Oznaczenie mikrozanieczyszczeń z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych – diklofenak i ibuprofen realizowano po uprzednim upochodnieniu analitów czynnikiem siliującym – N-metylo-N-(trimetylosililo)-trifluoroacetamid (MSTFA) firmy Sigma-Aldrich. Szczegóły metody przedstawiono w pracy [15]. Natomiast stężenie karbamazepiny oceniano bez przeprowadzania reakcji upochadniania związku.

Ekstrakty rozdzielano w kolumnie SLBTM - 5 ms firmy Supelco o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm o programie temperaturowym pieca kolumny: 80°C (8 min), 10°C/min do 300°C (5 min). Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: injektor -230°C, pułapka jonowa - 180°C, źródło jonów - 290°C. Fazę nośną stanowił hel o przepływie 1,1 cm³/min. Detektor masowy pracował w trybie rejestracji jonów w zakresie od 70 do 400 m/z. Rysunek 2 przedstawia typowy chromatogram GC-MS pochodnych siliowych farmaceutyków.



Rysunek 2. Chromatogram GC-MS a) pochodnych siliowych ibuprofenu i diklofenaku oraz b) karbamazepiny zawartych w odpływie modelowym

Źródło: Opracowanie własne



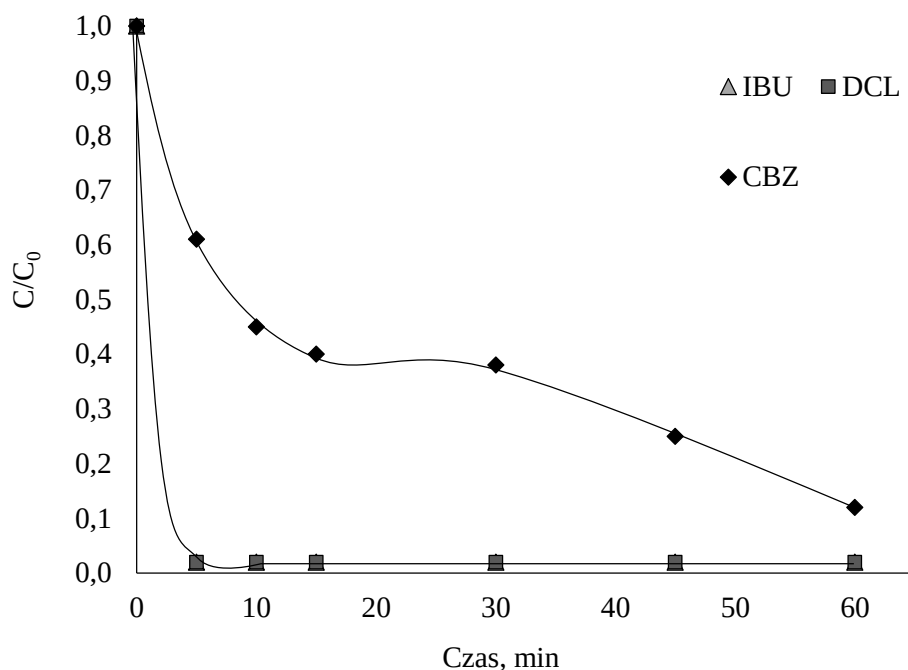
Rysunek 3. Chromatogram GC-MS a) pochodnych siliowych ibuprofenu i diklofenaku oraz b) karbamazepiny zawartych w odpływie rzeczywisty

Źródło: Opracowanie własne

3. Wyniki badań i dyskusja

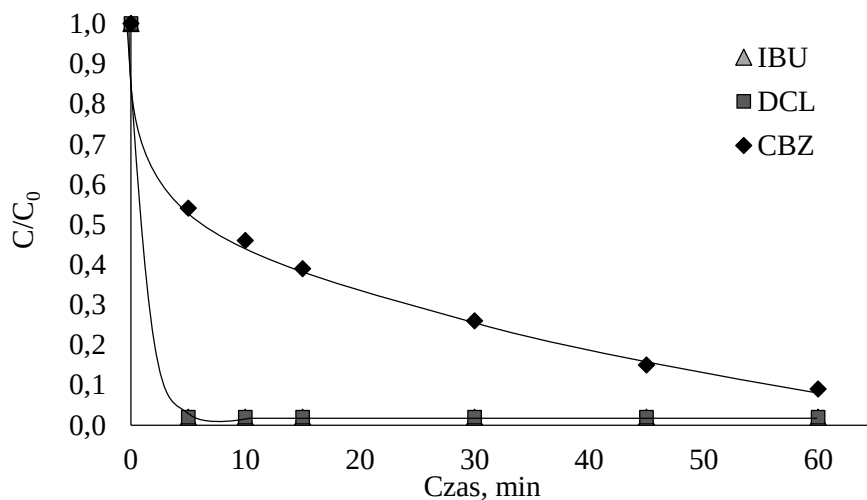
W pierwszym etapie badań oceniono stopień usunięcia badanych związków farmaceutycznych w trakcie procesu heterogenicznej fotokatalizy odpływu modelowego (rys. 4) i rzeczywistego (rys. 5). Separację cząsteczek katalizatora w próbkach podprocesowych wykonano w procesie mikrofiltracji. Należy zaznaczyć, że proces mikrofiltracji nie pozwala na zatrzymanie mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych, co związane jest z charakterystyką membran mikrofiltracyjnych, a w szczególności z średnicą ich porów, która przekracza średnicę cząstek substancji farmakologicznych (tabela 1). Największe obniżenie stężenia zarówno mikrozanieczyszczeń z grupy leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych – DCL i IBU, jak i leku psychotropowego – CBZ zaobserwowano w pierwszym etapie prowadzenia procesu naświetlania (do 5 min). Zjawisko to wynika głównie z sorbowania się cząsteczek farmaceutyków na powierzchni katalizatora, który następnie oddzielany jest od mieszaniny reakcyjnej w procesie mikrofiltracji. Stopień zaadsorbowania mikrozanieczyszczeń na powierzchni cząsteczek katalizatora wpływa na efektywność procesu ich fotokatalitycznej mineralizacji [16]. Lepszą zdolnością do adsorpcji na powierzchni katalizatora wykazały DCL i IBU. Związane jest to z większą hydrofobowością tych leków (Tabela 1) w porównaniu do leku psychotropowego.

W pracy [17] udokumentowano, że ditlenek tytanu ma wysoką stabilność chemiczną i może być ponownie użyty po oddzieleniu go od mieszaniny reakcyjnej w procesie mikrofiltracji. Badania wskazują, że istnieje możliwość pięciokrotnego wykorzystania TiO_2 w procesie fotokatalitycznego utleniania bez obniżenia efektywności procesu [17].



Rysunek 4. Wpływ czasu naświetlania promieniami UV na obniżenie stężenia związków farmaceutycznych obecnych w odpływie modelowym

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5. Wpływ czasu naświetlania promieniami UV na obniżenie stężenia farmaceutyków obecnych w odpływie rzeczywistym

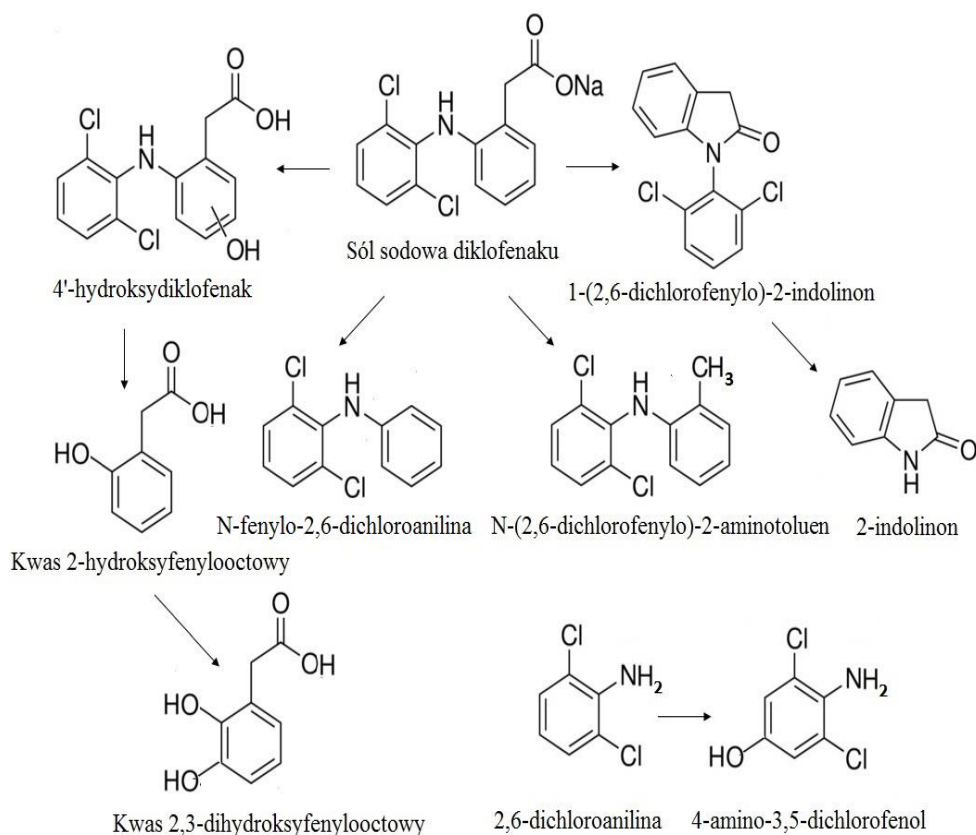
Źródło: Opracowanie własne

Efektywność reakcji utleniania i redukcji związków w procesie fotokatalizy wzrastała w obu naświetlanych roztworach wodnych wraz z wydłużaniem czasu naświetlania. Dla DCL i IBU po 5 min prowadzenia procesu uzyskano ponad 98% rozkład związków. Dalsze naświetlanie promieniami UV skutkowało dalszym obniżeniem stężenia badanych mikrozanieczyszczeń. Natomiast w przypadku CBZ odnotowano wzrost stopnia jej eliminacji wraz ze wzrostem czasu prowadzenia procesu. Dla przykładu stężenie tego leku po 5 min naświetlania obniżyło się dla odpływu modelowego o 39%, a dla odpływu rzeczywistego o 64%. Po zakończeniu procesu naświetlania stopień usunięcia farmaceutyku przekroczył w obu roztworach kolejno 88% i 91%.

Wysokie stopnie usunięcia badanych leków uzyskane w trakcie ich fotochemicznego rozkładu nie świadczą jednak o ich kompletnej mineralizacji. Analiza chromatograficzna wykazała, w trakcie procesu fotokatalizy generowane są uboczne produkty utlenienia i redukcji badanych mikrozanieczyszczeń. Największy przyrost ubocznych produktów degradacji niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych odnotowany został po 10 minutach naświetlania roztworu. Zidentyfikowano między innymi 4 pochodne diklofenaku, będące pochodnymi I rzędu tj. 4'-hydroksydiklofenak, 2,6-dichlorodifenyloaminę, 1-(2,6-dichlorofenylo)-2-indolinon, i N-(2,6-dichlorofenylo)-2-aminotoluen oraz pochodne II rzędu stanowiące produkty degradacji pochodnych I rzędu (rys. 6). W przypadku fotooksydacji ibuprofenu również zaobserwowano generowanie 4 pochodnych I rzędu tj. 1-hydroksyibuprofen, 2-hydroksyibuprofen, 1-(4-isobutylofenylo)-1-etanol i kwas 2-hydroksy-2-[4-(2-metylopropylo)fenylo] propionowy oraz szereg ich dalszych produktów

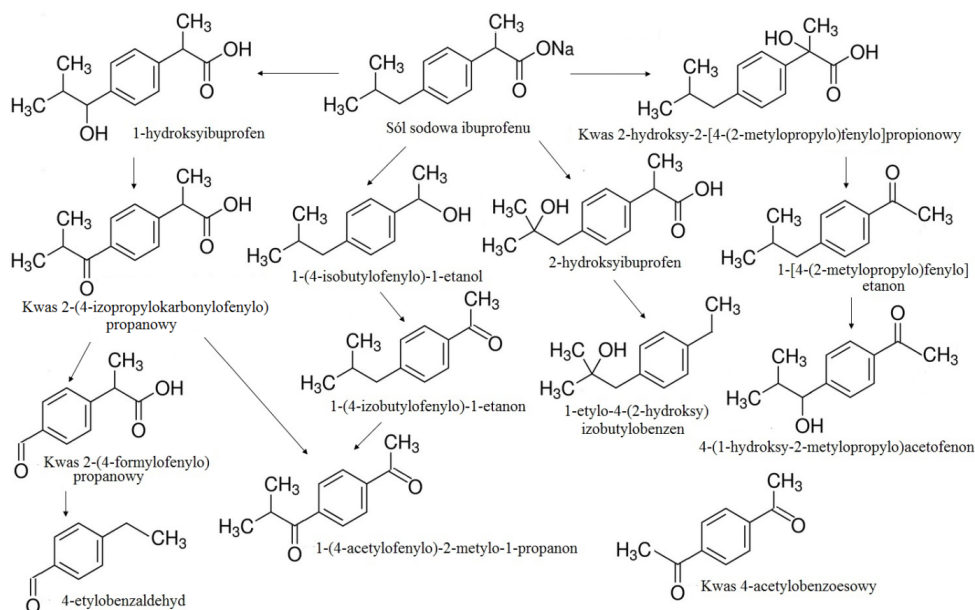
utleniania i redukcji (rys. 7). Natomiast produkty rozkładu karbamazepiny, takie jak oksykarmamazepina, dihydroksykarmamazepina oraz 10,11-epoksykarmamazepina, identyfikowano na każdym etapie prowadzenia procesu fotokatalitycznego utleniania.

Uboczne produkty utlenienia związków farmaceutycznych mogą nadal wykazywać aktywność biologiczną, w tym farmakologiczną i charakteryzować się znacznie wyższą toksycznością niż substancja wyjściowa, co w konsekwencji może mieć negatywny wpływ na jakość oczyszczanego strumienia wodnego.



Rysunek 6. Szlak fotochemicznego rozkładu soli sodowej diklofenaku

Źródło: Opracowanie własne



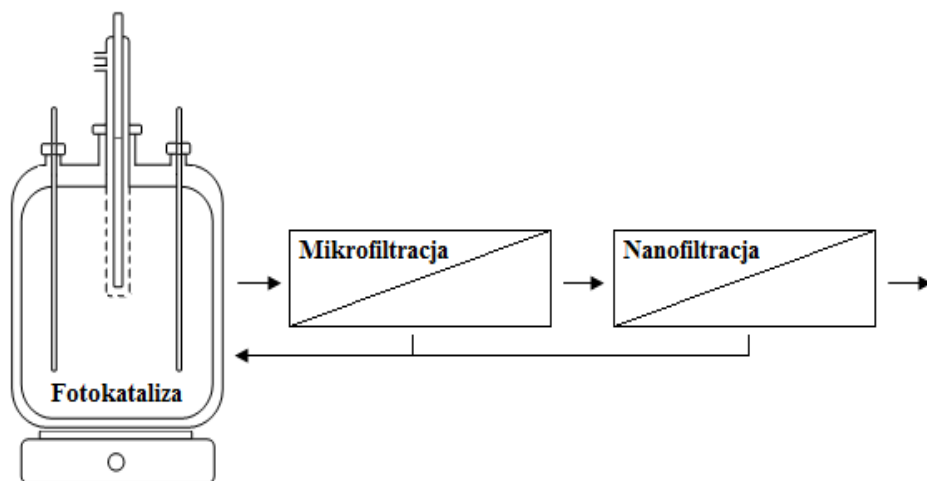
Rysunek 7. Szlak fotochemicznego rozkładu soli sodowej ibuprofenu

Źródło: Opracowanie własne

W celu usunięcia ubocznych produktów utleniania i redukcji generowanych w trakcie procesu fotokatalizy permeat uzyskany po procesie mikrofiltracji poddano procesowi nanofiltracji. Zaproponowany sekwencyjny układ oczyszczania fotokataliza/mikrofiltracja/nanofiltracja (rys. 8). wydaje się stanowić również rozwiązanie dla oczyszczania strumienia retentatu powstałego w trakcie procesu nanofiltracji, który może być klasyfikowany jako toksyczny odpad ze względu na zawarte w nim podwyższone stężenia usuwanych związków.

W pierwszym etapie oczyszczania ścieki poddano procesowi fotokatalitycznego utlenienia w czasie 10 minut, a następnie poddano procesowi mikrofiltracji w celu odseparowania od mieszaniny cząstek katalizatora. Uzyskany permeat kierowano na drugi stopień filtracji membranowej prowadzonej przy wykorzystaniu membran

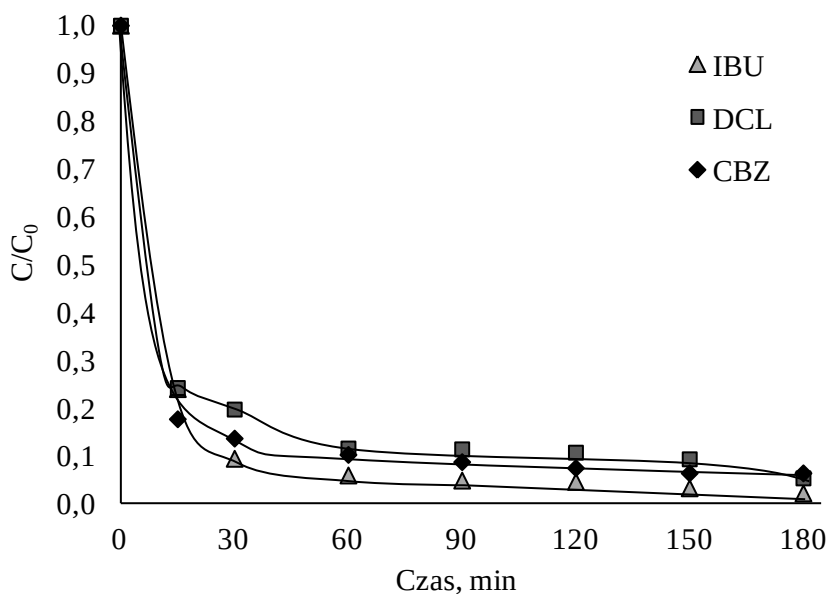
nanofiltracyjnych. Natomiast retentat po procesie nanofiltracji zawracany jest do reaktora fotokatalitycznego, gdzie ulega unieszkodliwieniu poprzez dalszy fotochemiczny rozkład zawartych w nim mikrozanieczyszczeń.



Rysunek 8. Uproszczony schemat układu sekwencyjnego fotokataliza/mikrofiltracja/nanofiltracja

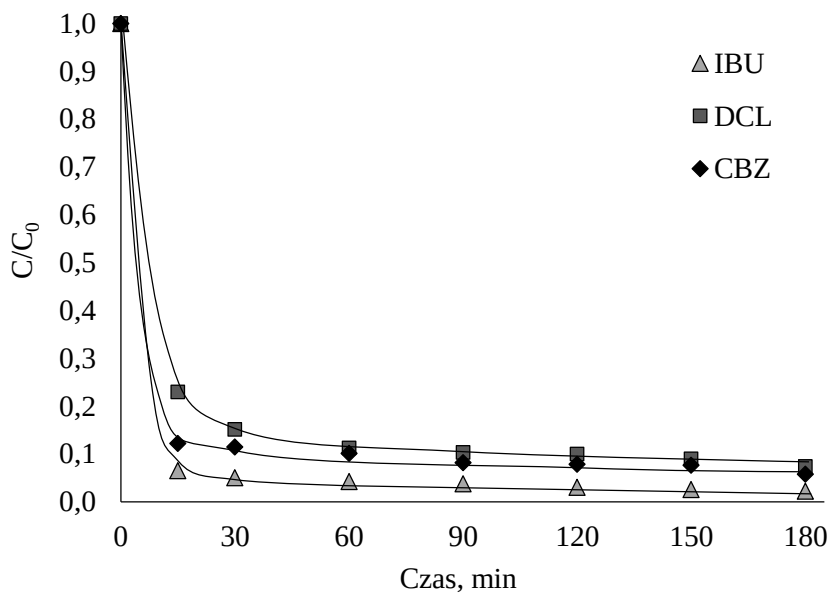
Źródło: Opracowanie własne

W ramach badań wstępnych związanych z doбором odpowiedniej membrany nanofiltracyjnej oceniono współczynnik retencji DCL, IBU oraz CBZ obecnych w modelowym i rzeczywistym odpływie w trakcie filtracji na membranach AFC40 i AFC80. Zaobserwowano, że w przypadku filtracji zarówno modelowego jak rzeczywistego odpływu na obu badanych membranach stężenia mikrozanieczyszczeń obniżały się wraz z czasem prowadzenia procesu filtracji (rys. 9 - 12.).



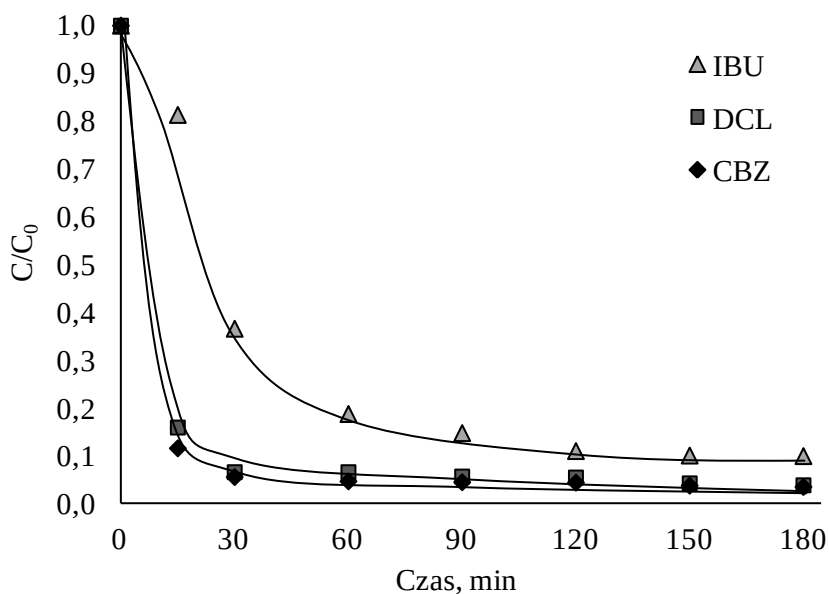
Rysunek 9. Zmiana stężenia związków farmaceutycznych w permeacie w trakcie procesu nanofiltracji odpływu modelowego dla membrany AFC40

Źródło: Opracowanie własne



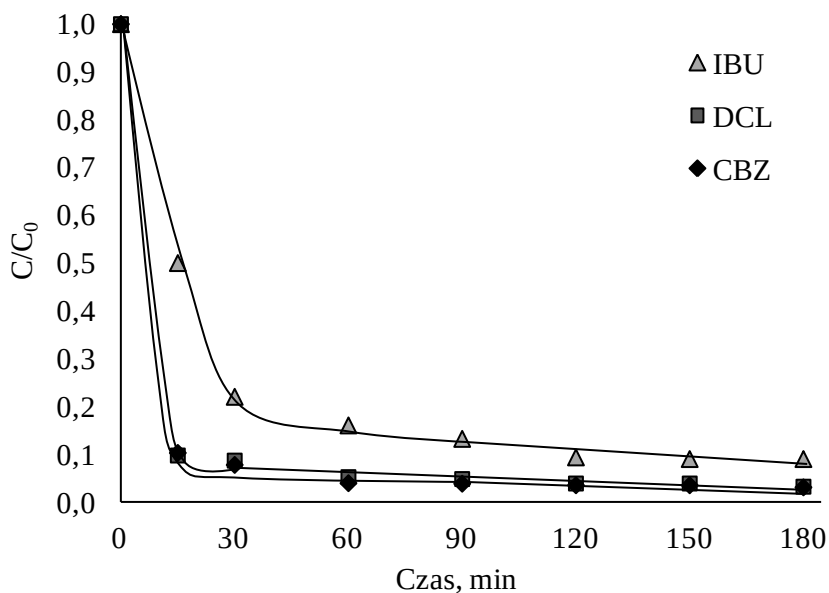
Rysunek 10. Zmiana stężenia związków farmaceutycznych w permeacie w trakcie procesu nanofiltracji odpływu rzeczywistego dla membrany AFC40

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 11. Zmiana stężenia związków farmaceutycznych w permeacie w trakcie procesu nanofiltracji odpływu modelowego dla membrany AFC80

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 12. Zmiana stężenia związków farmaceutycznych w permeacie w trakcie procesu nanofiltracji odpływu rzeczywistego dla membrany AFC80

Źródło: Opracowanie własne

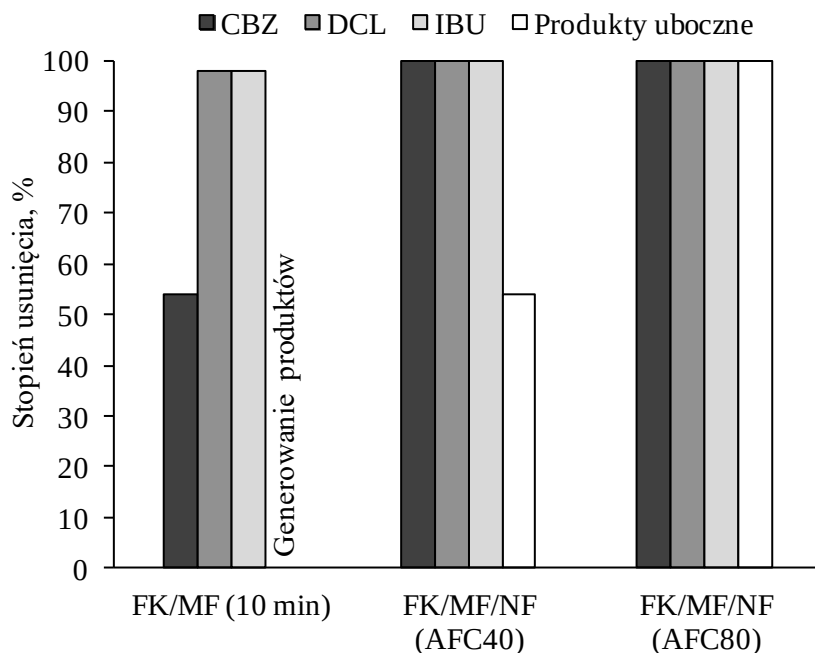
Współczynnik retencji CBZ i DCL obecnych w odpływie modelowym po 15 minutach prowadzenia procesu filtracji przy użyciu membrany AFC80 wyniósł ponad 82%. Dla odpływu rzeczywistego wartość współczynnika retencji obu leków przekraczała 90%. W przypadku IBU zaobserwowano 19% obniżenie stężenia farmaceutyku obecnego w odpływie modelowym oraz ponad 50% obniżenie koncentracji tego mikrozanieczyszczenia w odpływie rzeczywistym. Współczynnik retencji IBU wzrastał wraz z czasem filtracji i wzrastającą intensywnością zjawiska foulingu. Zjawisko to polegało na odkładaniu się substancji organicznych i nieorganicznych na powierzchni membrany. Wartości współczynnika retencji dla membrany AFC40 po 15 minutach filtracji wynosiły odpowiednio 77% dla DCL, 93% dla IBU oraz 88% dla CBZ. Po 2 h prowadzenia procesu współczynnik retencji wszystkich trzech badanych farmaceutyków obecnych zarówno w modelowym jak i rzeczywistym odpływie dla obu testowanych membran przekroczył 91%.

Ze względu na brak możliwości jednoznacznego wyboru membrany nanofiltracyjnej, charakteryzującej się możliwie najwyższym współczynnikiem retencji wszystkich badanych związków farmaceutycznych, dalsze badania prowadzono w dwóch układach sekwencyjnych różniących się między sobą rodzajem zastosowanej membrany nanofiltracyjnej.

Oczyszczanie odpływu modelowego jak i rzeczywistego w układzie sekwencyjnym fotokataliza/mikrofiltracja/nanofiltracja pozwoliło na kompletną eliminację badanych związków farmaceutycznych (rys. 13). Natomiast uboczne produkty utleniania i redukcji mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych, które nie uległy mineralizacji w trakcie procesu utleniania fotochemicznego zostały zatrzymane w trakcie nanofiltracji

z różną skutecznością. Proces nanofiltracji realizowany przy użyciu membrany AFC40 pozwolił jedynie na uzyskanie 54% sumarycznego współczynnika ich retencji. Układ oczyszczania wykorzystujący membranę AFC80 pozwolił natomiast na 100% retencję zarówno ubocznych produktów fotodegradacji niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych, jak i produktów utleniania i redukcji leku psychotropowego. Wysoki współczynnik retencji, zarówno natywnych form związków farmaceutycznych, jak i produktów ich utleniania, które charakteryzują się znacznie mniejszymi masami cząsteczkowymi i uproszczoną strukturą cząsteczki, jest wynikiem pojawienia się na powierzchni membrany zjawiska foulingu skutkującego wzrostem oporów filtracji. Dochodzi zatem do wytworzenia się na powierzchni membrany nanofiltracyjnej tzw. membrany wtórnej o porowatości mniejszej niż membrana pierwotna [18].

Zjawisko foulingu obserwowane w trakcie filtracji odpływu po procesie fotokatalizy wpływa znacznie bardziej korzystnie na retencję farmaceutyków niezależnie od efektów sterycznych związanych z budową mikrozanieczyszczeń niż zjawisko foulingu obserwowane w trakcie filtracji odpływu nie poddanego procesowi naświetlania promieniami UV (rys. 10 i 12).



Rysunek 13. Stopień usunięcia związków farmaceutycznych i ubocznych produktów ich utleniania i redukcji w procesie fotokatalizy i układzie sekwencyjnym fotokataliza/mikrofiltracja/nanofiltracja (gdzie FK – fotokataliza, MF – mikrofiltracja, NF – nanofiltracja)

Źródło: Opracowanie własne

4. Wnioski

1. Jednostkowe procesy oczyszczania ścieków pozwalają na uzyskanie wysokich stopni usunięcia substancji macierzystych, dla przykładu stopień usunięcia ibuprofenu oraz diklofenaku w procesie fotokatalizy przekraczał 98%, ale nie gwarantują eliminacji ich metabolitów.
2. W trakcie procesu nanofiltracji obok strumienia permeatu nie zawierającego w swoim składzie mikrozanieczyszczeń organicznych, powstaje strumień retentatu będący skoncentrowanym roztworem związków zatrzymywanych przez membranę.

3. Zaproponowany sekwencyjny układ doczyszczania ścieków oparty o proces heterogenicznej fotokatalizy oraz mikro- i nanofiltrację przy użyciu membrany AFC80 pozwolił na kompletną eliminację zarówno badanych związków farmaceutycznych jak i metabolitów generowanych w trakcie ich naturalnego oraz wspomaganego rozkładu.
4. Otrzymane wyniki będą mogły w przyszłości posłużyć do opracowania założeń projektu technologicznego, niezbędnego w projektowaniu nowoczesnych oczyszczalni ścieków i modernizacji obiektów już funkcjonujących w świetle wzrastających wymagań stawianym eksploatatorom dotyczącym eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych.

Literatura:

1. Santos L.H.M.L.M., Araújo A.N., Fachini A., Pena A., Delerue-Matos C., Montenegro M.C.B.S.M.: *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*, Journal of Hazardous Materials, nr 1-3, 2010, str. 45–95.
2. Vieno N.M., Härkki H., Tuhkanen T., Kronberg L.: *Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant*, Environmental Science and Technology, nr 14, 2007, str. 5077–5084.
3. Santos J.L., Aparicio I., Alonso E., *Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain)*, Environment International, nr 4, 2010, str. 596–601.
4. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w

- zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej (Dz. Urz. L 226 z 24.8.2013, s.1).
5. Decyzja Wykonawcza Komisji (EU) 2015/495 z dnia 20 marca 2015 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE (Dz.U.U.E.L.2015.78.40).
 6. Miège C., Choubert J.M., Ribeiro L., Eusèbe M., Coquery M.: *Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. Conception of a database and first results*, Environmental Pollution, nr 5, 2009, str. 1721–1726.
 7. Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D.: *Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment*, Water Research, nr 3, 2011, str. 1165–1176.
 8. Doerr-MacEwen N.A., Haight M.E.: *Expert stakeholders' views on the management of human pharmaceuticals in the environment*, Environmental Management, nr 5, 2006, str. 853–866.
 9. Keen O.S., Baik S., Linden K.G., Aga D.S., Love N.G.: *Enhanced biodegradation of carbamazepine after UV/H₂O₂ advanced oxidation*, Environmental Science and Technology, 46, 2012, str. 6222–6227.
 10. Hey G., Ledin A., Jansen J.L.C., Andersen H.R.: *Oxidation of pharmaceuticals by chlorine dioxide in biologically treated wastewater*, Chemical Engineering Journal, 185–186 (2012), str. 236–242.
 11. Ozaki H., Ikejima N., Shimizu Y., Fukami K., Taniguchi S., Takanami R., Giri R.R., Matsui S.: *Rejection of pharmaceuticals and personal*

- care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) by low pressure reverse osmosis membranes*, Water Science and Technology, nr 1, 2008, str. 73–81.
12. Simon A., Nghiem L.D., Le-Clech P., Khan S.J., Drewes J.E.: *Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes*, Journal of Membrane Science, nr 1-2, 2009, str. 16–25.
 13. Kudlek E.: *The influence of oxygen on the efficiency and the mechanism of cabrmazepine decomposition by means of the photocatalysis process*, ACEE Architecture Civil Engineering Environment , nr 4, 2015, str. 93-98.
 14. Kudlek-Jelonek E., Bohdziewicz J., Dudziak M.: *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu strumieni wodnych pod kątem usuwania substancji farmaceutycznych* : pod red. Skoczko I., Piekutin J. Monografie „Inżynieria Środowiska – Młodym Okiem”, tom 6, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok, 2014, str. 153-189.
 15. Kudlek E., Bohdziewicz J., Dudziak M.: *Determination of selected nonsteroidal anti-inflammatory drugs in the aquatic environment*, Ecological Chemistry and Engineering. A, nr 2, 2014, str. 177-187.
 16. Nawrocki J.: *Zaawansowane procesu utleniania w oczyszczaniu wody*, Ochrona Środowiska, , nr 74, 1999, str. 31-36.
 17. Suryaman D., Hasegawa K., Kagaya S., Yoshimura T.: *Continuous mineralization of concentrated phenol dissolved in an electrolyte-containing tap water by integrating biological–photocatalytic treatment with TiO₂ separation: utilization of sunlight and reuse of TiO₂*, Environmental Technology, nr 30, 2009, str. 215-224.

18. Simon A., Nghiem L.D., Le-Clech P., Khan S.J., Drewes J.E.: *Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes*, Journal of Membrane Science, nr 1-2, 2009, str. 16–25.

dr hab. inż., prof. nadzw. Mirosław Wiatkowski¹⁾, inż. Paweł Tomczyk²⁾

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Wydział Inżynierii Kształtowania Środowiska i Geodezji
Plac Grunwaldzki 24
50-375 Wrocław

¹⁾mirosław.wiatkowski@up.wroc.pl, ²⁾p.tomczyk@poczta.onet.pl

Infrastruktura wodna na obszarach Natura 2000 w zlewni rzeki Radwi – studium przypadków

*Water infrastructure in Natura 2000 areas in the Radew river basin –
case study*

Słowa kluczowe: *infrastruktura wodna, obszary Natura 2000, rzeka Radew, hydrotechnika, elektrownie wodne*

Keywords: *water infrastructure, Natura 2000 areas, Radew river, hydro-engineering, hydro power*

Streszczenie: Głównym celem artykułu jest przedstawienie zagadnień z zakresu infrastruktury gospodarki wodnej i ochrony przyrody na obszarach Natura 2000 w zlewni rzeki Radwi (województwo zachodniopomorskie). W pierwszej części artykułu dokonano charakterystyki obszaru zlewni i rzeki Radwi, włącznie z opracowaniem warunków hydrologicznych cieków w oparciu o roczniki hydrologiczne i dane literaturowe oraz obserwacje terenowe. Następnie opisano dwa obszary Natura 2000 występujące na tym terenie. Ponadto krótko zaprezentowano główne założenia aktów prawnych określających funkcjonowanie tej formy ochrony przyrody. Główną część pracy stanowi inwentaryzacja wybranych budowli hydrotechnicznych znajdujących się na obszarze badań. W opisie tychże obiektów zwrócono uwagę zarówno na ich parametry techniczne, ale też pełnione funkcje. Przybliżono również problemy związane z ich eksploatacją oraz środki, które mogłyby je zminimalizować. Krótko opisano też konflikty społeczne związane z funkcjonowaniem przedstawionych przedsięwzięć. Czwarta część artykułu przedstawia planowane przedsięwzięcia z zakresu gospodarki wodnej na analizowanym terenie. Opisano również środki kompensujące oraz minimalizujące ich wpływ na poszczególne elementy środowiska. Pracę kończy podsumowanie, w którym stwierdzono, że obiekty związane z gospodarką wodną na obszarach Natura 2000 mogą dobrze funkcjonować, jednakże pod pewnymi przeszkodami społeczno-prawnymi. Problemy te są jednak

usuwane, użytkownicy w sposób mniej lub bardziej racjonalny gospodarują zasobami środowiska – dokonując modernizacji czy też stosując środki kompensujące.

1. Charakterystyka obszaru zlewni i rzeki Radwi oraz opracowanie warunków hydrologicznych ciek

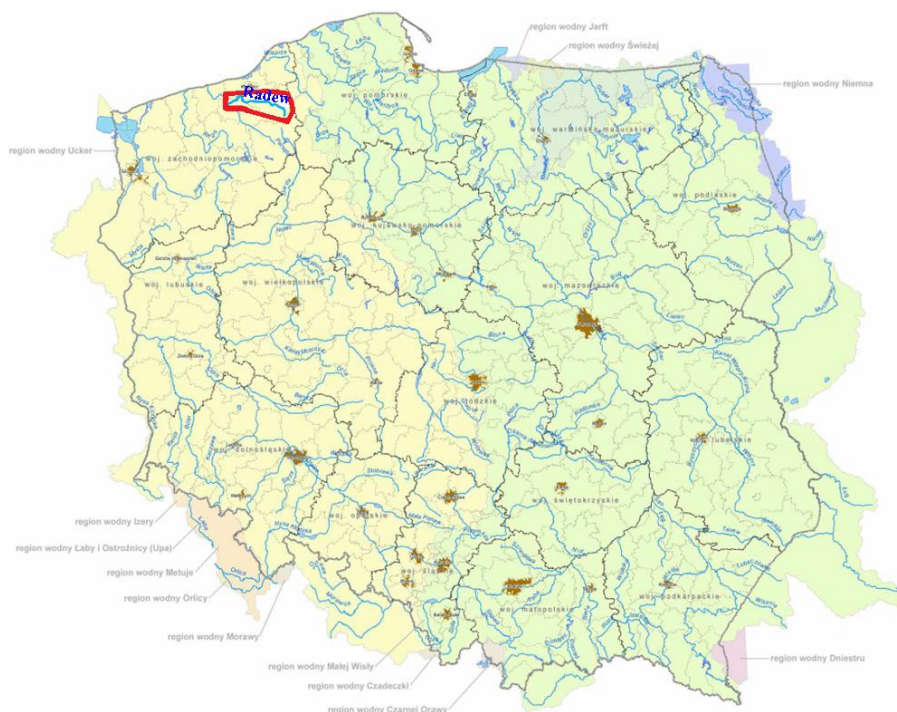
1.1. Opis aktualnego stanu środowiska zlewni Radwi

Obszar badań zlokalizowany jest we wschodniej części województwa zachodniopomorskiego, na obszarze dwóch powiatów: koszalińskiego i białogardzkiego, a także ośmiu gmin, w kolejności: Polanów, Bobolice, Manowo, Tychowo, Świeszyno, Białogard, Biesiekierz i Karlino [1, 2]. Ponadto, w podziale według Kondrackiego [3], obszar ten znajduje się w południowo-wschodniej części makroregionu Pobrzeże Koszalińskie, w zachodniej części mezoregionu Pojezierze Bytowskie oraz w środkowo-wschodniej części mezoregionu Równina Białogardzka. Należy więc do pasu pobraży i ma przebieg równoleżnikowy – płynie ze wschodu na zachód [4].

Radew jest rzeką niziną – tj. o spokojnym przepływie, o najczęściej mulistym dnie, niewielkim spadku, dominacji erozji bocznej, biegu krętym, mocno meandrującym, szerokiej dolinie i usytuowaniem zlewni na wysokości niższej niż 200 m n.p.m. [5, 6]. Ma długość 93 km – wypływa z jeziora Kwiecko w okolicach Żydowa, a swoje ujście ma w miejscowości Karlino, gdzie uchodzi do Parsęty (ciek II rzędu). Jego spadek wynosi 0,81‰ [7, 8, 9].

Zlewnia rzeki Radew odprowadza ogromne ilości wody – ma powierzchnię 1082,4 km², co klasyfikuje ten ciek jako największy (prawobrzeżny) dopływ Parsęty, stanowiący około 34% powierzchni jej zlewni. Rzeką posiada 20 dopływów, w tym 12 lewobrzeżnych. Gęstość

zlewni jest w przybliżeniu podobna jak w województwie zachodniopomorskim i oscyluje wokół $1,32 \text{ km/km}^2$ – oznacza to, że ciek ten jest zasobny w wodę. Rzeka należy do regionu wodnego Przymorza Zachodniego, co ilustruje rysunek nr 1. Warto wspomnieć, że zlewnia ta jest częścią obszarów Natura 2000 „Dolina Radwi, Chocieli i Chotli” oraz „Wiązogóra”, a także innych form ochrony przyrody. Obszar charakteryzuje się wysokimi walorami przyrodniczymi, o czym w dalszej części artykułu [9, 10, 11, 12, 13, 14].



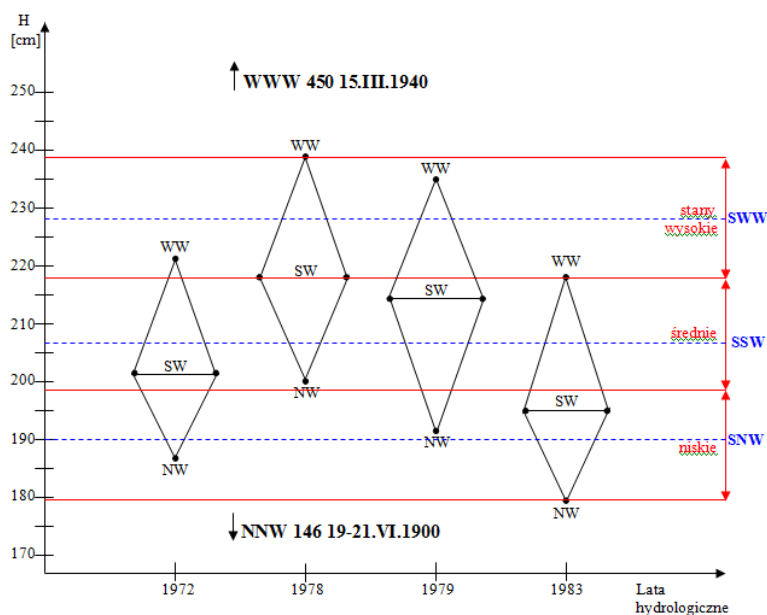
Rysunek 1. Lokalizacja rzeki Radew w Podziale Hydrograficznym Polski

Źródło: [7]

1.2. Opracowanie warunków hydrologicznych Radwi

Charakterystykę warunków hydrologicznych rzeki Radwi przeprowadzono dla profilu wodowskazowego Karlino, który

zlokalizowany jest w ujściowym odcinku rzeki (km 2,8; lokalizacja: 54°02'36''N 15°53'35''E; poziom zera wodowskazowego na wysokości 11,9 m nad Kronsztadt). Założony on został w roku 1893. Do charakterystyki hydrologicznej wykorzystano wyniki opublikowane w wybranych „Rocznikach Hydrologicznych Wód Powierzchniowych” (lata 1972, 1978, 1979 i 1983) [14], wydawane za darmo niegdyś przez Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej. W artykule zostaną przybliżone jedynie informacje na temat stanów charakterystycznych wody rzeki Radew w charakteryzowanym profilu.



Rysunek 2. Graficzne przedstawienie przebiegu stanów charakterystycznych wody rzeki Radew, profil Karlino w okresie 1972 – 1983

Źródło: opracowanie własne

Badana rzeka Radew w punkcie wodowskazowym Karlino jest ciekim powierzchniowym nadzwyczaj różnorodnym, jeśli chodzi o stany i wahania poziomu wód – ma ona charakter dynamiczny, jest największym dopływem Parsęty, zaś na każdym ze swoich odcinków różni się

diametralnie. O jej wyjątkowości świadczy chociażby fakt, że pomiary w posterunku dokonuje się trzy razy w ciągu doby. Dodatkowym argumentem jest to, że amplituda między najwyższym wysokim stanem wód, a najniższym niskim stanem wód zaobserwowanym od początku prowadzenia pomiarów, tj. od ponad 100 lat, wynosi 304 cm (co widać na wykresie nr 1, zamieszczonym wyżej), podczas gdy stan wody zwyczajnej dla rzeki Radew w tymże punkcie określono jako 2/3 tej wartości (tj. 207 cm). Rokrocznie amplitudy stanów wód ulegają dużym wahaniom i znajduje to odzwierciedlenie w warunkach atmosferycznych właściwych dla danego okresu – suszy, bądź też intensywnych opadów. Ponadto rzeka jest regulowana przez kilka elektrowni wodnych spiętrzających - chociażby nad jeziorem Hajka czy też u źródła rzeki. Kształtuje to w niebagatelny sposób stany wód, ale też, w razie dużych wezbrań, pozwala na regulację poziomu wód i przepływu rzeki, co chroni przed powodzią – zbiorniki zaporowe spełniają tę funkcję w bardzo dobrym stopniu. Reżim rzeki jest zaliczany do złożonego śnieżno-deszczowego (dwa okresy wezbrań – po roztopach wiosennych oraz w wyniku opadów jesiennych) i gruntowo-deszczowo-śnieżnego w ujęciu Dynowskiej (tj. dominacja zasilania podziemnego – powyżej 65%) [10, 14, 15, 16, 17, 18].

Warto dodać, że opisywany ciek stanowi duże źródło, które może być użyteczne dla gospodarki wodnej – ma duże walory energetyczne (moc 3,0 kW/km² zlewni) [17], ale także silne zdolności retencyjne (klasyfikowany jako obszar o najmniejszych potrzebach rozwoju małej retencji wg IMUZ i IMGW) [19], oraz jako kategoria V, czyli o najmniejszych potrzebach obszarowych małej retencji (wg Kowalczaka) [20], zagrożenie powodziowe na tym obszarze jest małe, podobnie

uregulowany jest problem suszy, ze względu na odpowiednią wysokość opadów i łagodny klimat [21].

2. Opis obszarów Natura 2000 na terenie badań wraz z uwarunkowaniami prawnymi związanymi z ich funkcjonowaniem

W rozdziale tym opisany zostanie Obszar Specjalnej Ochrony Siedlisk „Dolina Radwi, Chocieli i Chotli” oraz SOO „Wiązogóra”, a także główne założenia Dyrektywy Ptasiej i Siedliskowej oraz ustawy o ochronie przyrody.

2.1. Specjalny Obszar Ochrony Siedlisk „Dolina Radwi, Chocieli i Chotli”

„Dolina Radwi, Chocieli i Chotli” została zatwierdzona decyzją Komisji Europejskiej w marcu 2009 roku jako obszar Natura 2000 chroniący cenne siedliska przyrodnicze. Obejmuje swoim zasięgiem obszar doliny Radwi od źródła aż do ujścia, łącznie z jej największymi dopływami: Chocielą i Chotlą. Ma powierzchnię około 22 tysiące hektarów (to jest więcej niż piąty co do wielkości park narodowy w Polsce – Tatrzański) [1, 22, 23].

Cały obszar chroniony obejmuje 39 gatunków flory i fauny z załączników do dyrektywy siedliskowej (DS) i ptasiej (DP) oraz 24 typy siedlisk z załącznika DS, w tym 4 siedliska priorytetowe (tj.: źródła wapienne, bory i lasy bagienne, torfowiska wysokie żywe oraz łągi wierzbowe, topolowe, olszowe i jesionowe) [23].

Z cech wyróżniających warto wymienić ponadto: występowanie rzadkich torfowisk zasadowych, największa koncentracja zjawisk

źródłiskowych na Pomorzu, jedyne w Polsce znane stanowisko rzęśli, tarliska ryb łososiowatych, żyzne buczyny na trawertynach, wąwozy i jary, stanowiska dla ptaków wodno-błotnych na zbiornikach Rosnowo i Hajka czy też doliny rzeczne z lasami łągowymi ze storczykiem Fuchsa [9, 11, 12, 24].

Obszar Natura 2000 jest atrakcyjny również pod względem turystyczno-rekreacyjnym – utworzono tu wiele ścieżek rowerowych i pieszych, ośrodki wczasowe, kąpieliska, miejsca do wędkowania, a także ścieżki edukacyjne dla młodszych odbiorców [2, 24, 25, 26].

2.2. Specjalny Obszar Ochrony Siedlisk „Wiązogóra”

Specjalny obszar ochrony siedlisk Natura 2000 „Wiązogóra” został zatwierdzony w marcu 2011 roku przez Komisję Europejską. Znajduje się on w gminie Świeszyno, we wschodniej części województwa zachodniopomorskiego. Jest to region biogeograficzny kontynentalny o powierzchni 489,5 hektara [1, 9, 12].

Został utworzony ze względu na występowanie na tym obszarze 7 typów siedlisk z załącznika nr 1 Dyrektywy Siedliskowej – przy czym najbardziej reprezentatywne są torfowiska przejściowe, których stan zachowania oceniono jako doskonały. Poza tym występują bory bagienne – priorytetowe siedliska Natura 2000 oraz naturalne, dystroficzne zbiorniki wodne – to jest jezioro Czarne, które jest oczkiem wytopiskowym pochodzenia fluwioglacjalnego (rysunek nr 1). Wspomniane torfowiska tworzą skomplikowaną, charakterystyczną mozaikę roślinności, są miejscem rozrodu płazów oraz stanowią siedlisko do życia dla awifauny. Jest to też miejsce gniazdowania pewnych gatunków ptaków – na terenie tym występują 3 gatunki z załącznika do Dyrektywy Ptasiej (lelek, dzięcioł

czarny i żuraw zwyczajny) [12, 27, 28].



Rysunek 3. Jezioro Czarne – oczko wytopiskowe w SOO „Wiązogóra”

Źródło: fotografia własna

2.3. Uwarunkowania prawne związane z funkcjonowaniem obszarów Natura 2000

Funkcjonowanie opisanych obszarów należących do Europejskiej Sieci Ekologicznej „Natura 2000” określają akty prawa międzynarodowego oraz krajowego, m.in.: Dyrektywa Siedliskowa – DS (Dyrektywa Rady 92/43/EWG z 21 maja 1992 r. o ochronie siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory) i Ptasia – DP (Dyrektywa Rady 2009/147/WE z 30 listopada 2009 r. w sprawie ochrony dzikiego ptactwa) oraz Ustawa o ochronie przyrody.

Uogólniając, Natura 2000 jest siecią ekologiczną, funkcjonującą jako nadrzędna w krajach Unii Europejskiej. W Polsce obszary te zostały uwzględnione w prawodawstwie w 2004 roku (tj. włączeniem do Wspólnoty Europejskiej i koniecznością przetransponowania prawa europejskiego do polskiego), wraz z wejściem w życie nowej ustawy

o ochronie przyrody z 16 kwietnia 2004 roku [22, 29]. Od tej pory stały się jedną z obszarowych form ochrony przyrody w naszym państwie [30].

Jako nadrzędny cel uznaje się zachowanie walorów przyrodniczych – zarówno siedlisk, jak i zagrożonych gatunków (w tym oddzielnie ptaków) – w jak najlepszym stanie, zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju, to jest pogodzenia interesów społeczno-gospodarczych z przyrodniczymi z myślą o przyszłych pokoleniach. Ochrona rozciąga się na całą różnorodność biologiczną, która obejmuje zarówno wielość gatunków na kuli ziemskiej, zachowanie ich puli genowej, ekosystemów, a w szerszej skali – również ochronę krajobrazową, to jest unikatowość siedlisk w szerszej skali [22, 31, 32].

Jak wspomniano, wszystkie obszary Natura 2000 funkcjonują według przepisów prawnych zapisanych w dwóch dyrektywach, powołanych przez Komisję Europejską, tj. Dyrektywa Ptasia oraz Dyrektywa Siedliskowa. W pierwszym przypadku tworzy się obszary specjalnej ochrony ptaków (OSO), zaś w drugim - specjalne obszary ochrony siedlisk (SOO) oraz obszary mające znaczenie dla Wspólnoty (OZW). Przy nadawaniu określonym terenom wyżej wymienionych statusów pod uwagę bierze się kryteria naukowe – np. informacje z inwentaryzacji przyrodniczych. Należy wspomnieć, że OSO i SOO mogą się na siebie nakładać albo być takie same, ponieważ istnieją niezależnie od siebie. Ich zasięg może się również pokrywać z krajowymi formami ochrony przyrody [22, 30, 31, 33].

Ustawa o ochronie przyrody jest najważniejszym aktem prawa polskiego w odniesieniu do form ochrony obszarowej, jak i indywidualnej. Jednym z przykładów, jednocześnie najmłodszym, są właśnie powołane mocą tejże ustawy z dnia 16 kwietnia 2004 roku obszary Natura 2000, zaś

zasady ich ochrony dokładnie opisują artykuły 33-37 według których nie wolno dopuszczać się działań, które będą negatywnie wpływać na cele ochrony obszaru, a zwłaszcza pogarszać stan siedlisk i gatunków w ich żyjących, a także takich, które zmniejszą ciągłość obszaru Natura 2000. Co jednak ważne, wszelka działalność jest dopuszczalna, ma tylko nie pogarszać aktualnego stanu [22, 33].

W przypadku stwierdzenia negatywnego wpływu na środowisko niezbędne jest wykonanie oceny oddziaływania przedsięwzięcia na elementy środowiska (określa to Ustawa z dnia 3 października 2008 roku o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa oraz o ocenach oddziaływania na środowisko).

3. Inwentaryzacja wybranych budowli hydrotechnicznych w zlewni Radwi i konflikty społeczne związane z ich realizacją na konkretnym przykładzie

Niniejszy rozdział obejmuje inwentaryzację 10 budowli hydrotechnicznych na obszarze badań, a także opisane zostały konflikty społeczne dotyczące Ośrodka Hodowli Pstrąga w Ubiedrze nad rzeką Chocielą.

3.1. Inwentaryzacja wybranych obiektów infrastruktury wodnej na obszarze badań

Na obszarze zlewni Radwi realizowany jest szereg przedsięwzięć z zakresu gospodarki wodnej (ich funkcjonowanie reguluje Ramowa Dyrektywa Wodna oraz ustawa „Prawo wodne”), jednakże wybrano najważniejsze z nich – jest to 10 obiektów infrastruktury wodnej, wśród nich: hydroelektrownie, młyn wodny, gospodarstwa pstrągowe oraz ujęcia

wody wraz ze stacją uzdatniania wód, co prezentuje tabela nr 1. Jeśli chodzi o rozmieszczenie, to są one zlokalizowane na całej długości cieku głównego, zarówno w biegu górnym, środkowym, jak i dolnym – co widać na rysunku nr 2 [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42].

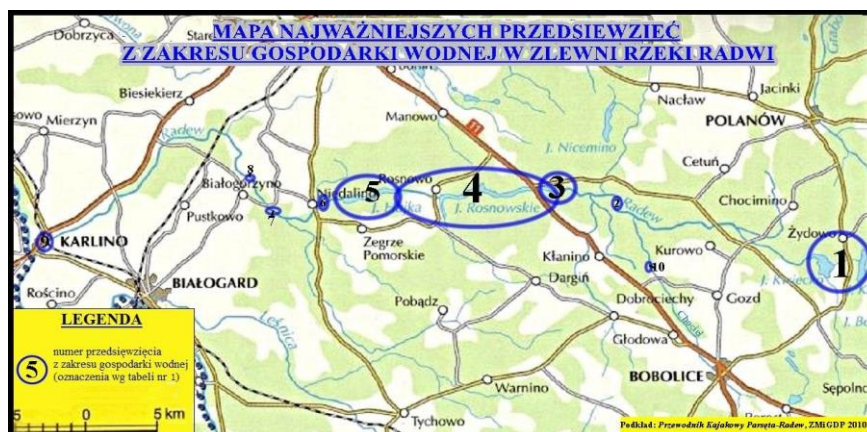
Tabela 1. Wykaz najważniejszych przedsięwzięć z zakresu gospodarki wodnej istniejących obecnie na Radwi wraz z kilometrem biegu, w którym występują

Lp.	Nazwa obiektu	Km	Rok budowy*
1.	Elektrownia Szczytowo-Pompowa „Żydowo”	82+300	1971
2.	Ośrodek Hodowli Pstrąga Tęczowego „AQUA-FARM” – jaz	59+600	2006
3.	Ujęcia wód ze stacją uzdatniania w Mostowie	55+500	1976/2005**
4.	Elektrownia wodna Rosnowo	44+700	1922
5.	Elektrownia wodna Niedalino	36+000	1912
6.	Młyn w Niedalinie (nieczynny)	33+800	1906
7.	Ośrodek Hodowli Pstrąga w Bardzlinie – jaz	30+330	1977
8.	Gospodarstwo Pstrągowe „Zmuda” w Białogórzynie - jaz	23+450	1999
9.	Mała elektrownia wodna Karlino	0+880	1926
10.	Ośrodek Hodowli Pstrąga w Ubiedrze – jaz (rzeka Chociel)	60+400	2015

* zakończenie i oddanie do użytku (często z późniejszymi rozbudowami i konserwacjami)

** oddanie ujęć do użytku/rozruch stacji uzdatniania wód

Źródło: Opracowanie własne [2]



Rysunek 4. Rozmieszczenie obiektów infrastruktury wodnej na obszarze zlewni Radwi

Źródło: opracowanie własne [2]

3.1.1. Elektrownia Szczytowo-Pompowa „Żydowo”

Elektrownia im. prof. Alfonsa Hoffmana zlokalizowana jest na południe od wsi Żydowo, w gminie Polanów, powiecie koszalińskim, na północnym brzegu jeziora Kwiecko. Należy do elektrowni wodnych dużych. Powstawała w latach 1966-1971, ale koncepcja jej budowy pojawiła się już w 1932, zaś w 1941 opracowano jej projekt. Nie został on jednak zrealizowany ze względu na działania wojenne. W latach 50. podjęto jednak ponownie prace projektowe nad tym przedsięwzięciem – zainicjował je Alfons Hoffmann. Według jego koncepcji powstała w późniejszych latach elektrownia taka jak działa obecnie – tj. o mocy turbinowej 156 MW i mocy pompowej 2 x 68 MW. Została wyposażona w dwa hydrozespoły rewersyjne i jeden klasyczny. Działa od 1971 (z przerwą w pracy w latach 2001-2006), pełniąc do roku 1983 funkcję interwencyjną w razie awarii albo dużego zapotrzebowania na energię, zaś później – jako źródło energii elektrycznej i część polskiej sieci elektroenergetycznej. Warto wspomnieć, że w momencie oddania do użytku była to jedyna elektrownia szczytowo-pompowa w kraju (obecnie – 1 z 6) [1, 2, 8, 24, 41, 43, 44].

Elektrownia zlokalizowana w km 82+300 biegu Radwi, korzysta z wód w zlewni od jeziora Kwiecko do zapory na odpływie ze zbiornika - jest to więc jego zlewnia, a także cieków do niego dopływających – tj. dorzeczem Debrzycy. Należy wspomnieć, że granica tego dorzecza nie jest wyraźna ze względu na liczne zjawiska źródłiskowe – pochodzące ze zlewni jeziora Kamiennego i Bobęcińskiego Wielkiego przecieki w postaci źródeł i potoków napływających z wyżej położonej od Kwiecka moreny czołowej [1, 2, 8, 11, 43].

Zasada jej działania polega na wykorzystaniu różnicy poziomów wody (80 m) pomiędzy jeziorami Kamiennym (zbiornik górny) a Kwiecko (dolny), oddalonymi 1,75 km od siebie. Rzeka Radew przepływająca przez jezioro Kwiecko zapewnia dopływ średni związany ze stratami na wsiąkanie i parowanie wody w jeziorach oraz kanale derywacyjnym i zapewnia przepływ wód nie mniejszy od nienaruszalnego (według pozwolenia wodnoprawnego wynoszący $0,16 \text{ m}^3/\text{s}$), dzięki temu wymagane stosunki wodne w cieku są zachowane. W wyniku pracy elektrowni wahania dobowe zwierciadła wód zawierają się pomiędzy 158,5 a 162,2 m. W nocy, kiedy zapotrzebowanie na energię jest mniejsze, elektrownia pracuje w trybie pompowym – tj. woda wędruje ze zbiornika dolnego do górnego, zaś proces odwrotny następuje w dzień (tryb szczytowy, ze zbiornika górnego do dolnego), przy dużym zapotrzebowaniu na energię elektryczną - energia grawitacji jest zamieniana na ten właśnie rodzaj energii [2, 24, 43, 44].

Jeziora zostały połączone kanałem derywacyjnym otwartym o długości 1316 m i średnim spadku 0,3‰. 1200 m od jeziora Kamiennego zlokalizowana jest budowla ujęcia wody do trzech rurociągów ciśnieniowych, o długości 466,8 m i zmiennej średnicy równej 4500-5000 mm, wsparte na podporach betonowych. Ich średni spadek to 185‰ [2, 43, 44].

Budynek elektrowni zlokalizowany został nad jeziorem Kwiecko, jak wcześniej wspomniano, zaś zbiornik został na ujściu rzeki Radwi zamknięty zaporą ziemną filtracyjną, dzięki czemu wahania poziomu wód w tymże zbiorniku mogą mieścić się w zakresie 79,5-82,6 m n.p.m., a w razie awarii - może wzrosnąć do 84,3 m n.p.m., ale nie dłużej niż przez 4 doby [2, 43, 44].

Elektrownię modernizowano w latach 2007-2013 – zarówno urządzenia, jak i instalacje. Została wyposażona w trzy turbiny Francisza pochodzące z roku 2011 (dwie) i 1969 o mocy około 62 MW. Ponadto znajdują się w niej trzy generatory z lat 1968-1969 (zmodernizowane w latach 2011-2013), o 250 obrotach na minutę. Regulatory obrotów zostały dobudowane podczas unowocześniania elektrowni w latach 2011-2013. Moc zainstalowana całej elektrowni wynosi 157 MW, zaś produkcja energii brutto za rok 2012 – 21,85 GWh, a w przypadku jej pobierania w celu pompowania – 38,885 GWh [2, 43, 44].

Hydrowęzeł „Żydowo” składa się więc z następujących elementów: jezioro Kamienne – górny zbiornik elektrowni, kanał derywacyjny (rys. 4), komora wlotowa, rurociągi dosyłowe (rys. 3), elektrownia – część podziemna i nadziemna, jezioro Kwiecko – dolny zbiornik elektrowni oraz zaporą z upustem i korytem odpływowym na Radwi [2, 41, 43, 44].



Rysunek 4-5. Rurociągi dosyłowe ESP „Żydowo” (po lewej) oraz kanał derywacyjny (po prawej)

Źródło: fotografie własne

3.1.2. Ośrodek Hodowli Pstrąga Tęczowego „AQUA-FARM” – jaz

Ośrodek znajduje się w miejscowości Karsina, gminie Polanów, powiecie koszalińskim. Spółka została zarejestrowana w roku 2003, zaś budowa ośrodka rozpoczęła się dwa lata później. Początkowo wybudowano w pierwszym etapie baseny tuczowe pstrąga tęczowego (rys. 5) w liczbie 24, wylęgarnię narybku, miejsce odchowu młodych ryb (podchowalnia), a także budowle doprowadzające i odprowadzające wodę - tzn. jazy. Etap ten zakończył się w roku 2006, częściowo był finansowany ze środków UE. 3 lata później dobudowano narybkowe (a także budynek wielofunkcyjny z pełną infrastrukturą, tj.: studniami dostarczającymi tlen, placem manewrowym, pomieszczeniami dla obsługi, czy też ogrodzeniem) i od tego czasu ośrodek nie był rozbudowywany. Obecnie specjalizuje się w produkcji narybku oraz pstrąga tęczowego na cele przemysłowe – produkcja wynosi rocznie 500-600 t. Ośrodek korzysta z wód rzeki Radwi (zgodnie z pozwoleniem wodnoprawnym) i jest zlokalizowany w 59+600 km biegu. Przyczynia się do zarastania koryta cieku, a niekiedy ucieczek hodowanych ryb i tym samym zmian gatunkowych. Jak widać, działa on od niedawna i jest jednym z kilku takich ośrodków w zlewni Radwi [2, 35, 45].



Rysunek 6. Widok na baseny tuczowe w gospodarstwie pstrągowym w Karsinie

Źródło: fotografia własna

3.1.3. Ujęcia wód ze stacją uzdatniania wód w Mostowie

W miejscowości Mostowo, w bezpośrednim sąsiedztwie Radwi (około 100 m od niej, w km 55+500) [31] zlokalizowane są ujęcia wody podziemnej dla miasta Koszalin, ale także Mielna i Unieścia. Jest to 37 studni głębinowych na głębokości 50 m, woda pobierana jest z utworów Pradoliny Pomorskiej [7]. Większość z nich wykonano w latach 1968-1990. Oddano je do użytku w 1976. Najmłodsze zaś powstały w okresie 2007-2011. Pracują one zespołowo i naprzemiennie, nie przekraczając zasobów eksploatujących eksploatacyjnych ujęcia równych 2550 m³/h. Roczny pobór wód z ujęć sięga 6 mln m³. Aby zapewnić odpowiednią jakość wody ustalono odpowiednim rozporządzeniem RZGW w Szczecinie strefy ochronne – bezpośrednie i pośrednie, z pewnymi ograniczeniami w użytkowaniu [2, 46, 47].

Aby jakość wody dostarczana dla okolicznych mieszkańców była odpowiednia – jako że surowa woda z ujęć przekracza normy dla żelaza i manganu – w najbliższym otoczeniu funkcjonuje równolegle stacja uzdatniania wód (działająca od 10 lat). Jest ona tam poddawana procesom napowietrzania, odmanganiania i odżelaziania, filtracji, a awaryjnie – dezynfekcji (działają więc napowietrzacze kaskadowe, komory filtracyjne, dmuchawy powietrza, pompownie wody płuczającej, dmuchawy powietrza oraz urządzenia do awaryjnej dezynfekcji wody czystej – tj. pompownie dozujące podchloryn sodu). Woda dla mieszkańców jest przepompowywana dwoma rurociągami. Przechowywana jest zaś w zbiornikach wody czystej (rys. 6) z komorami zasuw, z którego jest pobierana. Osad z procesów oczyszczania jest przechowywany w zbiornikach na osad. Energię elektryczną dla zakładu zapewnia

trafostacja, zaś wszystkie procesy sterowane są komputerowo - za pomocą sterowni [2, 34].

Sprawdzenie tejże jakości wykonuje się poprzez pobór próbek do badań laboratoryjnych cotygodniowo z ujęć, a co pół roku publikowany jest komunikat o jakości wody w systemie wodociągowym. Zgodnie z aktualnymi badaniami woda z ujęć nadaje się do spożycia i spełnia normy. [2, 48].



Rysunek 7. Zbiorniki wody czystej na terenie kompleksu stacji uzdatniania wód w Mostowie

Źródło: fotografia własna

3.1.4. Elektrownia wodna Rosnowo

Elektrownia Rosnowo jest jednym z elementów układu zwanego KASKADĄ, tj. istnieje jako jeden z trzech stopni wodnych na rzece Radwi – obok wybudowanego w 1906 roku młyna w Niedalinie oraz istniejącej od 1912 elektrowni wodnej Niedalino nad zbiornikiem Hajka. Powstała ona w latach 1920-1922, a funkcjonuje od 1923. Należy do elektrowni wodnych małych, a powstała przez przegrodzenie Radwi zaporą ziemną w km 44,7 w okolicach miejscowości Rosnowo, w gminie Manowo, dzięki czemu powstał zbiornik Rosnowo. Dalej woda jest kierowana służą na Kanał Rosnowski (rys. 7) – doprowadzający do elektrowni (rys. 8), która

piętrzy wody cieką, zamieniając energię potencjalną wody na elektryczną – stanowi ona część Polskiej Sieci Elektroenergetycznej (obok elektrowni zlokalizowano rozdzielnię) – i wypływa kanałem odpływowym do kolejnego zbiornika – Hajka (część wód jest też kierowana jazem na starorzecze Radwi, które również dopływa do Hajki). Jest to elektrownia zbiornikowa o spadzie 16,3 metra i zlewni 629 km², wyposażona w 3 turbozespoły po 1100 kW każdy, wielokrotnie modernizowana (gruntowna przebudowa w latach 40. XX w., po powodzi z marca 1940 roku). [1, 2, 8, 18, 24, 39, 49, 50].

Aktualnie zrealizowano wiele przedsięwzięć, które objęły modernizację w okresie czerwiec-sierpień 2015 roku służącej wlotowej i kanału dopływowego (tj. wymiana płyt betonowych i narzutu kamiennego uszczelniającego kanał), a także wymienione zostały elementy w budynku siłowni. Było to uwarunkowane zapewnieniem poprawnej pracy w funkcjonowaniu elektrowni oraz zapewnienia bezpieczeństwa dla pracowników przy obsłudze. Dodatkowo wymieniono kratę na wlocie do budynku elektrowni [2, 49, 50].

Obecnie planowana jest budowa przepławki, co jest uwarunkowane rozporządzeniem RZGW [47]. Oprócz tego renowacji wymaga jaz upustowy, prowadzący wodę w razie wezbrań, awarii albo wykonywania konserwacji – konieczne będzie zainstalowanie przelewu samoczynnego, ponieważ obecnie zdolność przepustowa upustu jałowego jest wyższa niż wielkość przepływu kontrolnego i, szczególnie w okresach zlodzień oraz roztopów wiosennych, należy zachować szczególną ostrożność i kontrolować stan urządzeń. W odniesieniu do zbiornika Rosnowo, nie należy przekraczać maksymalnego piętrzenia roboczego wody, oraz zachować minimalny jej poziom. Jest to uwarunkowane zapewnieniem

poprawnej pracy urządzeń, ale również równowagi biologicznej w zbiorniku oraz względami bezpieczeństwa. Należy dbać o dobry stan techniczny wszystkich urządzeń oraz dokonywać regularnych przeglądów [2, 49, 50].



Rysunek 8-9. Kanał Rosnowski ze służą wlotową (po lewej), budynek elektrowni od strony wylotowej oraz kanał odpływowy do zbiornika Hajka (po prawej)

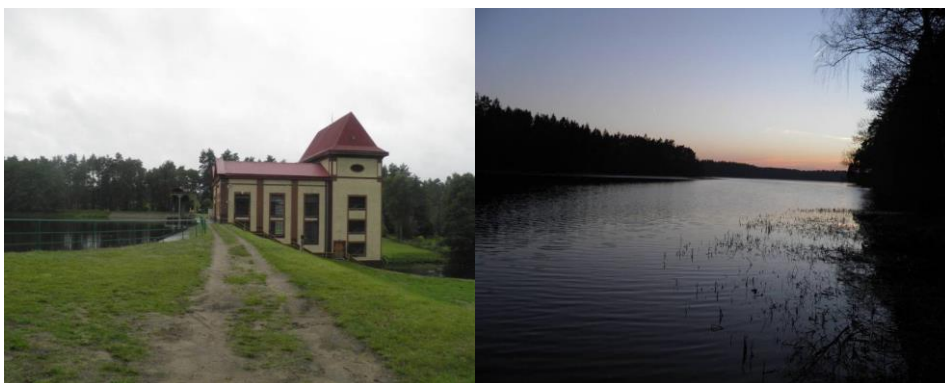
Źródło: Fotografie własne

3.3.5. Elektrownia wodna Niedalino

Elektrownia powstała w 1912 roku i zbudowana została jako element KASKADY – jako że Radew to rzeka o dużym potencjalne energetycznym, ale też możliwościach regulacyjnych w jej środkowym biegu. Początkowo elektrownia Niedalino pracowała przepływowo, zaś zbiornik Hajka był wyrównawczy w stosunku do szczytowej elektrowni Rosnowo. Obecnie obie elektrownie pracują przepływowo – należą do elektrowni wodnych małych, zaś wszystkie wody zbiornika Hajka pozwalają na 18-godzinną pracę elektrowni Niedalino, ulokowanej na jego końcu. Elementy hydrowęzła Niedalino to: zbiornik Hajka (rys. 9) wraz z zaporą, elektrownia (rys. 10), jaz z upustem dennym oraz kanał odpływowy. Całość zlokalizowana jest w km 36+000 Radwi. Jest to jedyna

elektrownia wodna na Radwi ze wszystkimi oryginalnymi elementami o charakterze zabytkowym. Sytuacja jednakże zmieniła się, ponieważ na przełomie roku 2015 i 2016 wykonano gruntowną renowację i wymianę urządzeń (turbiny, generatorów) [1, 2, 8, 42, 50, 52, 53].

Podobnie jak w przypadku elektrowni „Rosnowo”, także tutaj użytkowanie wód rzeki Radwi nie narusza w żadnym aspekcie zaspokajania potrzeb wodnych określonych dla regionu wodnego w różnych aspektach – tj. pobór nie przekracza maksymalnego natężenia przepływu w wysokości $15 \text{ m}^3/\text{s}$, ustalonego dla urządzeń wodnych. Zachowane są też rzędne piętrzenia pomiędzy poziomem minimalnym a maksymalnym. Określono też przepływ nienaruszalny hydrobiologiczny, niezbędny do utrzymania życia biologicznego. Właściciel zobowiązany jest do wykonania przepławki w wyznaczonym terminie oraz do corocznego zarybiania zbiornika Hajka węgorzem [2, 42, 52, 54].



Rysunek 10-11. Zbiornik Hajka (po lewej) oraz budynek elektrowni „Niedalino” i zapora ziemna

Źródło: fotografie własne

3.3.6. Młyn w Niedalinie

Młyn w miejscowości Niedalino (rys. 11) powstał na początku XX wieku, wybudowany na rzece Radwi, w km 33,8 jej biegu (początkowo

jako wodny, później – również z wykorzystaniem energii elektrycznej – jego moc jako tzw. mała elektrownia wodna to 300 kW; wysokość piętrzenia – 2 m). Od 1949 działał pod szyldem Polskich Zakładów Zbożowych i miało się głównie pszenicę w ilości 60 t dziennie. Zaopatrzony w dwie turbiny Francisa o mocy zainstalowanej 120 i 100 kW i mocy wykorzystanej – 86 kW, które dostarczały energię w jednym przypadku do młyna, a w drugim – do tartaku. Okresowo dokonywano kontroli stanu urządzeń [2, 18, 24, 50, 52].

Budynek zbudowany jest z cegły i posadowiony na fundamentach z kamienia, podobnie jak jaz usytuowany w biegu rzeki. Urządzenia w młynie stworzono z drewna. Ponadto w roku 1936 wybudowano przed młynem zbiornik zaporowy o niewielkiej powierzchni, a w latach 40. – żelbetowy upust boczny o świetle 12 m, zaopatrzonym w jaz zastawkowy o przełyku $55,6 \text{ m}^3/\text{s}$. W razie potrzeby zamiast na turbiny, woda może być kierowana do upustu jałowego pod budynkiem młyna - przełyk jest równy $24,1 \text{ m}^3/\text{s}$. Łączna zdolność przepustowa węzła wodnego to $86,7 \text{ m}^3/\text{s}$, zaś obiekty hydrotechniczne są sprawne. Obecnie młyn należy do właścicieli prywatnych i nie pełni już dawnej funkcji [2, 18, 50, 52].



Rysunek 12. Młyn w Niedalinie z zewnątrz

Źródło: <http://www.rosnowo.pl/mlyn-niedalino.html> [dostęp: 25 października 2015 r.]

3.3.7. Ośrodek Hodowli Pstrąga w Bardzlinie – jaz

Ośrodek (rys. 12) funkcjonuje od roku 1977, zaś budowa wszystkich obiektów pozwalających na jego pracę trwała 2 lata. Na km 30+330 Radwi utworzono jaz żelbetowy zastawkowy o wysokości piętrzenia 2,8 metra, trójprzęsłowy – który piętrzy wody dla hodowli pstrąga w Bardzlinie, gmina Świeszyno, powiat koszaliński. [1, 25] Przed jazem powstał zbiornik zaporowy o powierzchni 6,5 ha i pojemności 800 tysięcy m³. Z prawej strony jazu umiejscowiono ujęcie wody dla ośrodka w postaci komory wlotowej do kanału doprowadzającego długości 1,2 km – dla potrzeb ośrodka, zgodnie z obowiązującym pozwoleniem wodnoprawnym pobierana jest woda w ilości 3 m³/s [42]. Sam kompleks jest wyposażony w stawy, gdzie hoduje się zarówno młody narybek, jak też młode tarlaki oraz tucz, czyli ryby przeznaczone na handel. Dodatkowo teren jest ogrodzony, występują budynki socjalne i administracyjne, magazyn na pasze, którymi karmi się pstrągi tęcze [2, 25].



Rysunek 13-14. Nieczynne gospodarstwo pstrągowe w Bardzlinie (po lewej), staw ziemny w gospodarstwie pstrągowym w Białogórzynie (po prawej)

Źródło: fotografie własne

3.3.8. Gospodarstwo Pstrągowe „ZMUDA” w Białogórzynie – jaz

W roku 1991 powstał nowy stopień wodny na Radwi, w km 23+450 [1], w okolicach Białogórzyna, a na tym stopniu, 8 lat później, jaz z przeznaczeniem do poboru wody na hodowlane stawy pstrągowe będące częścią gospodarstwa ZMUDA – częściowo wody są też pobierane z Chotli. Wykorzystywana jest ona na dwóch poziomach, tj. w stawach z rybami tarłowymi – do rozmnażania, a także selekcyjnych – gdzie wybiera się ryby o najlepszych cechach genetycznych. Oprócz tego funkcjonuje wylęgarnia i podchowalnia, a na terenie obiektu są ponadto budynki dla obsługi. Jest on ogrodzony [2, 38, 54].

Hodowla pstrąga opiera się na intensywnym karmieniu młodych ryb specjalnymi paszami z granulatem, które to w bardzo dużym zagęszczeniu rosną i nabierają znacznej masy – w przypadku tychże stawów (w formie basenów betonowych, a także stawów ziemnych – rys. 14) są one napowietrzane tlenem. Tak wyhodowana ichtiofauna nosi miano towarowej. Jako że produkcja wiąże się z powstawaniem odchodów rybich i koniecznością oczyszczenia wód z tychże zanieczyszczeń, gospodarstwo jest zaopatrzone w osadniki, do których wędrują zanieczyszczenia i zostają one przefiltrowane na poletkach, by następnie zostały wykorzystane jako kompost na przyzmach. Ostatni etap stanowią stawy ziemne, z roślinnością szuwarową, doczyszczające zanieczyszczone biologicznie wody, które mogą zostać zrzucone z powrotem do rzeki, bez niesienia zagrożenia dla środowiska [2, 38, 54].

3.3.9. Mała elektrownia wodna Karlino

Elektrownia wodna w Karlinie powstała w roku 1926, początkowo piętrzenie wody służyło napędowi młyna. Przy stopniu w siłowni

zainstalowane były dwie turbiny Francisa o mocy 2x50 kW. W km 0+530 Radwi znajduje się przelew stały, za pomocą którego wody Radwi kierowane są na kanał energetyczny na elektrownię wodną, młyn i dalej odpływają do Parsęty w km 45+200. Na kanale młyńskim znajduje się budowla piętrząca regulująca przepływ wody w kanale oraz pełniąca funkcje upustu jałowego. Wlot do siłowni znajduje się na prawym brzegu kanału – ujście do Parsęty w km 46+020. Woda dopływa do siłowni i po przejściu przez turbiny młynówka odpływa do Parsęty. Zasadniczym elementem regulującym przepływ wody przez węzeł wodny na Radwi w Karlinie jest jaz upustowy. Tym samym wody Radwi uchodzą do Parsęty w aż trzech miejscach [2, 51, 55].

Stopień na Radwi w km 0+530 jest progiem stałym bez możliwości regulacji zwierciadła wody (rys. 14). Stan techniczny progu jest dobry – w latach 2000-2001 wykonano prace konserwacyjne – stabilizacja rzędnej górnej krawędzi przelewu progu na rzędnej 12,9 m n.p.m. oraz wykonanie okna gwarantującego przemieszczanie się ryb w postaci wycięcia na szerokości 3 metrów i obniżenia korony o 0,2 metra - jest to forma przepławki [2, 40, 55].

Dalej umieszczony jest kanał derywacyjny. W instrukcji gospodarowania wodą [55] zaznaczono, iż należy kontrolować poziom zamulenia koryta, a w razie potrzeby pozbywać się namulów – może przemieszczać się rumowisko wleczone. Na nim umieszczony jest jaz zastawkowy. Od strony wody dolnej wybudowano kładkę [2, 40, 55].

Kolejny element stanowi budynek siłowni – w jego części podziemnej wyróżnia się komory turbinowe oraz odpływową. Wloty na turbiny mają zamknięcia o napędzie mechanicznym – w razie awarii istnieje możliwość rozruchu ręcznego – i kraty [2, 40, 55].

W roku 2003 wykonano przy turbinowni przepławkę o przepustowości 120 l/s, o 9 komorach 1,2x1,3 metra przy napętnieniu 30 cm. Szerokość przesmyku w przepławce waha się od 0,25 do 0,3 metra [2, 6, 40, 55].

W dalszym biegu, za budynkiem siłowni znajduje się kanał odpływowy – po budowie przepławki zdemonutowano na jego odpływie kratę [2, 40, 55].

Opisane urządzenia węzła wodnego małej elektrowni wodnej w Karlinie pobierają więc wodę z rzeki Radew z ustabilizowanego zwierciadła wody na istniejącym progu o stałym przelewie, aby wytworzyć energię elektryczną w elektrowni. Doprowadzają dodatkowo wodę na turbozespoły z turbinami Francisa o przepłyku 6 i 3 m³/s kanałem derywacyjnym, odprowadzają wodę kanałem odpływowym do Parsęty, ale także zapewniają przepływ wody przez elektrownię oraz swobodną wędrówkę organizmów wodnych [40, 55].



Rysunek 14-15. Przelew stały w km 0+53Radwi rozdzielający nurt rzeki (po lewej), Ośrodek Hodowli Pstrąga w Ubiedrze (po prawej)

Źródło: fotografie własne

3.3.10. Ośrodek Hodowli Pstrąga w Ubiedrze nad rzeką Chocielą – jaz

Ośrodek (rys. 15) powstawał od czerwca 2011 roku, obejmuje zarówno jaz na rzece Chocieli, jak również stawy betonowe. Gospodarstwo zaopatrzone jest w wylęgarnię, podchowalnię i tuczarnię oraz urządzenia napowietrzające wodę wraz ze sprzętem sterowniczym. Na terenie ośrodka zamontowano odpowietrzniki. Był on rozbudowywany od 2013 roku. Działa według pozwolenia wodnoprawnego i budowlanego z końca lat 90. XX wieku. Jego lokalizacja w dolnym odcinku Chocieli budzi liczne kontrowersje, o czym szerzej w podrozdziale dotyczącym konfliktów społecznych. Wpis do KRS uzyskano w roku 2010, zaś aktywna działalność ośrodka trwa od roku 2015 [2, 37, 56, 57].

3.2. Konflikty społeczne na przykładzie Ośrodka Hodowli Pstrąga w Ubiedrze

Niektóre z nowopowstających inwestycji budzą szczególne kontrowersje. Nie inaczej było z budową pstrągowych stawów hodowlanych w miejscowości Ubiedrze, które rozpoczęły się w czerwcu 2011 roku. Główny zarzut, jaki został postawiony przez członków Polskiego Związku Wędkarskiego, to niszczenie siedlisk odpowiednich dla tarlisk ryb chronionych i zagrożonych (lipienie, pstrągi potokowe, minogi rzeczne, głowacze białopłetwe). Poza tym na tym terenie znajdują się chronione łągi, ale też jedyne znane w Polsce stanowisko rzęśli. Wędkarze dodatkowo wyrażali też obawy, że hodowla pstrągów tęczowych oraz palii wpłynie negatywnie na ekosystemy wodne, wprowadzając osobniki obce, które mogą wyprzeć gatunki rodzime. Z ich obserwacji wynika, że duża część lipieni czy też pstrągów potokowych

w okolicy Mostowa wyginęła wskutek zjadania narybku przez „uciekinierów” z hodowli pstrągów – prowadzi to do homogenizacji gatunków występujących w środowisku i zaburzenia równowagi biocenotycznej [2, 23, 27, 57, 58]. W opozycji stają więc interesy przyrodników – Polskiego Związku Wędkarskiego, Towarzystwa Miłośników Radwi i Parsęty – z interesami inwestora (pan Maciej Mielniczuk) oraz wykonawców zlecenia.

Pojawiły się więc zarzuty co do formalno-prawnej legalności podejmowania przedsięwzięcia – Pozwolenie wodnoprawne oraz Pozwolenie budowlane pochodziły z czasów, kiedy obszar Natura 2000 „Dolina Radwi, Chocieli i Chotli” nie był jeszcze zatwierdzony (pozwolenia z 1997 i 1998, obszar utworzono w roku 2009). Aż do roku 2011 nie podejmowano żadnych działań, zaś w międzyczasie status terenu objętego inwestycją zmienił się – w związku z tym wniesiono do Burmistrza Bobolic wnioski o wydanie decyzji o środowiskowych uwarunkowaniach zgody na realizację wskazanego przedsięwzięcia. Jako że w odniesieniu do odpowiedniego Rozporządzenia Rady Ministrów [59] zalicza się ono do mogących potencjalnie znacząco oddziaływać na środowisko, burmistrz wystąpił do RDOŚ w Szczecinie o wskazanie, czy należy wykonywać raport o oddziaływaniu na środowisko. W styczniu roku 2011 wskazano na konieczność przeprowadzenia takiej oceny, jednakże w lutym tego samego roku burmistrz ponownie złożył wniosek o RDOŚ, załączając nową kartę informacyjną dla przedsięwzięcia – w odpowiedzi organ ten uchylił swoje postanowienie styczniowe i nie stwierdził potrzeby wykonywania oceny oddziaływania na środowisko. Pojawiły się więc pytania, co zadecydowało o zmianie decyzji, jakimi

metodami były wykonywane pomiary oraz czy rzetelnie przeprowadzono całą procedurę [2, 56, 58].

W lipcu 2011 zainterweniowała Straż Rybacka OSA wraz z służbami policyjnymi oraz przedstawicielami towarzystw przyrodniczych, zaś w sierpniu przeprowadzono w związku z powyższym wizję lokalną w terenie, w której wzięli udział przedstawiciele RDOŚ w Koszalinie i Szczecinie, starostwa koszalińskiego, gminy Bobolice, Polskiego Związku Wędkarskiego oraz organizacji przyrodniczych. Powodem był usypany poprzecznie do koryta rzeki ziemny wał o wysokości 2,5 m i przeprowadzenie wód Chocieli przekopem – na odcinku 100 m koryto główne było odcięte, przez co całkowicie zablokowane zostały możliwości dla egzystencji wspomnianych pstrągów i lipieni, które odbywały swoje tarła. Był to odcinek całkowicie martwy, zgodnie z obserwacjami wędkarzy połowiąjących ryby w tychże okolicach. Ostatecznie RDOŚ w Szczecinie zarządziła spółce w Ubiedrze, decyzją z grudnia 2011 roku, usunięcie szkód środowiskowych spowodowanych wdrożeniem przedsięwzięcia do 31 października 2012 roku. 4 października 2012 roku WIOŚ w Szczecinie przeprowadził kontrolę w spółce i nie stwierdził żadnych naruszeń [2, 30, 60, 61, 62].

Od roku 2013, pomimo wcześniejszych kontrowersji, sprawa ucichła, zaś od połowy roku 2015 gospodarstwo zaczęło w pełni swoją działalność (w KRS figuruje od roku 2010), w międzyczasie dokonało rozbudowy - m.in. zwiększenie do liczby 42 betonowych stawów do hodowli tucznia pstrągowego. W dalszym ciągu pojawiają się wątpliwości co do uzasadnienia lokalizacji tego przedsięwzięcia w dolnym odcinku rzeki Chocieli, niedaleko ujścia Radwi. Obecnie trwa dalsza rozbudowa, zaś szkody środowiskowe zostały usunięte [2, 11].

4. Planowane przedsięwzięcia z zakresu gospodarki wodnej na badanym obszarze

Obecne plany inwestycyjne z zakresu gospodarki wodnej, wszystkie wykonywane przez Zachodniopomorski Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych – oddziały terenowe w Koszalinie lub Białogardzie, obejmują następujące działania:

1. zabezpieczenie przeciwpowodziowe zlewni rzeki Radew dla przekroju wodowskazowego w km 2+500 na wysokości miasta Karlino oraz terenów położonych poniżej (również budowa zbiornika w km 44+600 rzeki Parsęty); realizacja w latach 2016-2019 [63];
2. stabilizacja odpływu ze zbiornika retencyjnego we wsi Gołogóra wraz z jego odbudową - montaż zastawki oraz prace na zbiorniku (1,52 ha); realizacja w latach 2018-2020 [64];
3. stabilizacja przepływu wód rzeki Bielica – budowla piętrząca, renaturyzacja koryta rzeki; realizacja: 2018-2021 [65];
4. stabilizacja przepływu i poziomu wody w rzece Radwi przy moście drogowym w ciągu ulicy Białogardzkiej, miejscowość Karlino – umocnienie brzegu na długości 70 m; realizacja w 2021-2023 [64].

Możliwy wpływ na środowisko zostanie opisany dla przedsięwzięcia numer 3.

Renaturyzacja koryta rzeki Bielicy [65] podyktowana jest nadrzędnym interesem społecznym, wobec czego przedsięwzięcie można zrealizować. Ważność ta odnosi się do ochrony obszarów sąsiadujących przed podtopieniami. Zdecydowano się na odbudowę koryta cieków i przywrócenie dawnych parametrów technicznych cieków ze względu na mniejszą ingerencję robót w stan hydromorfologiczny brzegów niż

warianty alternatywne (zabudowa regulacyjna lub rozbiórka budowli piętrzących) [65, 66]. W odniesieniu do środowiska, przewidziano kilka jego zagrożeń i podano rozwiązania, które niwelują negatywny wpływ działań – zwłaszcza na etapie budowy. Są to:

- emisje hałasu i zanieczyszczenia powietrza w wyniku pracy maszyn budowlanych – zastosowany zostanie sprzęt atestowany, o niskim natężeniu hałasu; w jednym czasie będzie używana jedna maszyna, by ograniczyć wpływ kumulacyjny hałasu [29, 65];
- możliwy rozlew paliw do gleby i wód gruntowych podczas transportu materiałów – znielowany przez zastosowanie przez ekipę budowlaną sorbentów substancji ropopochodnych; w razie wycieków zanieczyszczona gleba będzie jak najszybciej usuwana i składowana w szczelnych pojemnikach oraz oddawana do utylizacji [65, 67];
- ewentualne uszkodzenia drzewostanów – aby zminimalizować ten wpływ obszar robót będzie maksymalnie ograniczony, a drzewa odpowiednio zabezpieczone, a same prace będą wykonywane poza okresem rozrodczym zwierząt i wegetacyjnym roślin [65, 68];
- mogą być stosowane substancje groźne dla zwierząt i roślin – dlatego też takie materiały składowane będą w bezpiecznej odległości od środowiska wodnego, a w miarę możliwości będą one obojętne dla środowiska [29, 65, 67];
- powstające odpady będą składowane w szczelnych pojemnikach i odbierane przez uprawnione podmioty, natomiast ścieki bytowe będą gromadzone w szczelnych pojemnikach i wywożone do najbliższych oczyszczalni ścieków [65, 69].

Jak widać, potencjalne zagrożenia, mimo że roboty mają charakter renaturyzacyjny (raczej pozytywny), dotyczą wszystkich geosfer. Dlatego

niezbędne jest tu stosowanie zasady minimalnej ingerencji w środowisko, co regulują akty prawa krajowego i unijnego [64, 65].

5. Podsumowanie

Podsumowując, obiekty związane z gospodarką wodną na obszarach Natura 2000 mogą dobrze funkcjonować, jednakże pod pewnymi przeszkodami – zarówno społecznymi, jak również prawnymi. Problemy te są jednak usuwane, użytkownicy w sposób mniej lub bardziej racjonalny gospodarują zasobami środowiska – dokonując modernizacji, czy też stosując środki kompensujące. Ponadto, jak wynika z artykułu, w zlewni Radwi wykonano szereg prac z zakresu gospodarki wodnej i mimo bogatej infrastruktury wodnej na tym obszarze, zachowane zostały unikalne walory przyrodnicze terenu.

Literatura:

1. http://mapy.geoportal.gov.pl/imap/?gmap=gp0&actions=acShowWgButtonPanel_kraj_TOPO, [dostęp: 30.10.2015]
2. Tomczyk P.: *Przedsięwzięcia z zakresu gospodarki wodnej na obszarach Natura 2000 w zlewni rzeki Radew*, Wrocław, 2015.
3. Kondracki J.: *Geografia regionalna Polski*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2005.
4. Bajkiewicz-Grabowska E., Mikulski Z.: *Hydrologia ogólna*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2006.
5. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. 2011 nr 258 poz. 1549).

6. Plan gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Odry, Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej, Warszawa, 2011.
7. Program wodno-środowiskowy kraju, Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej, 2010.
8. <http://mapa.kzgw.gov.pl/> (arkusze: N-33-82-A, N-33-70-C, N-33-69-D, N-33-69-C, N-33-68-D), [dostęp: 30.10.2015]
9. <http://geoserwis.gdos.gov.pl/mapy/>, [dostęp: 30.10.2015]
10. Kostrzewski A.: *Funkcjonowanie geosystemów zlewni rzecznych 1. Środowisko przyrodnicze dorzecza Parsęty. Stań badań, zagospodarowanie, ochrona*. Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, 1998.
11. Natura 2000 - Standardowy Formularz Danych: obszar PLH320022, „Dolina Radwi, Chocieli i Chotli”, Generalna Dyrekcja Ochrony Środowiska, październik 2013.
12. Natura 2000 - Standardowy Formularz Danych: obszar PLH320066, „Wiązogóra”, Generalna Dyrekcja Ochrony Środowiska, kwiecień 2014.
13. Ocena jakości wód powierzchniowych w województwie zachodniopomorskim w latach 2010-2012, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Szczecinie, 2013.
14. Rocznik Hydrologiczny Wód Powierzchniowych: Dorzecze Odry i rzeki Przymorza między Odrą i Wisłą, wyd. Komunikacji i Łączności (za lata: 1972, 1978, 1979, 1983).
15. Dębski K.: *Hydrologia*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa, 1970.
16. Dynowska I.: *Typy reżimów rzecznych w Polsce*, Zeszyty Naukowe UJ, Kraków., 1971

17. Byczkowski A.: *Hydrologia*, tom I i II, Wydawnictwo SGGW w Warszawie, 1999.
18. Wszelaczyński R.: *Charakterystyka dorzecza rzeki Prośnicy*, Biuro Projektów Wodno-Melioracyjnych, Oddział w Poznaniu, 1955.
19. Mioduszewski W., Kaca E.: *Potrzeby i możliwości zwiększenia małej retencji na obszarach wiejskich*. Mat. Sem., 37, IMUZ, Falenty, 1996.
20. Kowalczak P. i inni: *Hierarchia potrzeb obszarowych małej retencji*, IMGW, Warszawa, 1997.
21. Mikulski Z.: *Gospodarka wodna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1998.
22. Symonides E.: *Ochrona przyrody*, Wydawnictwo UW, Warszawa, 2014.
23. Waloryzacja przyrodnicza województwa zachodniopomorskiego, Biuro Konserwacji Przyrody w Szczecinie (gospodarstwo pomocnicze RDOŚ), Szczecin, 2010.
24. Zyber E.: *Dolina Radwi, Chocieli i Chotli*, wydawnictwo ROKART SYSTEM, Koszalin. 2009.
25. Na budowach pstrągów tęczowych – 550 ton 1976. Głos Pomorza 1976, nr 32, str. 5.
26. Przewodnik Turystyczno-Edukacyjny Nadleśnictwa Manowo: *Piesze ekowycieczki po nadleśnictwie Manowo*, Lasy Państwowe, 2014.
27. Waloryzacja przyrodnicza gminy Świeszyno, Biuro Konserwacji Przyrody w Szczecinie, Szczecin, 2002.
28. Malman M.: *Troficzne typy jezior zachodniopomorskich*. Marfish, sierpień 2010.
29. Pyłka-Gutowska E.: *Ekologia z ochroną środowiska: przewodnik*, wydawnictwo OŚWIATA, Warszawa, 2004.

30. Kowalczak P. i inni.: *Natura 2000 a Gospodarka Wodna*. Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2009.
31. Dyrektywa Siedliskowa z 21 maja 1992 r. w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory (Dyrektywa 92/43/EWG ze zm.).
32. Dyrektywa Ptasia z 30 listopada 2009 w sprawie ochrony dzikiego ptactwa (Dyrektywa 2009/147/WE ze zm.).
33. Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o ochronie przyrody (Dz. U. z 2013 r., poz. 627, poz. 1238).
34. Referencja: MWIK Koszalin SUW Mostowo, Grundfos Pompy Sp. z o.o.
35. Błaszyk T., Pawuła A.: *Zanieczyszczenie wód podziemnych a eksploatacja i ochrona ujęć komunalnych*, Poznań, 1971.
36. <http://www.aqua-farm.pl/> [dostęp: 25.10.2015].
37. <http://www.energonova.pl/stawy-ubiedrze.html> [dostęp: 25.10.2015].
38. <http://www.hodowlapstraga.pl/> [dostęp: 21.10.2015 r.].
39. Pozwolenie wodnoprawne Elektrowni Wodnej Rosnowo, Urząd Wojewódzki w Koszalinie, Koszalin, 31.12.1998 r.
40. Pozwolenie wodnoprawne MEW Karlino, Starosta Białogardzki, Białogard, 30 czerwca 2004.
41. Pozwolenie wodnoprawne na eksploatację Elektrowni Pompowo-Szczytowej Żydowo, Urząd Wojewódzki w Koszalinie, Koszalin, 07.12.1998 r.
42. Pozwolenie wodnoprawne na szczególne korzystanie z wód rzeki Radwi na stopniu wodnym w Elektrowni Wodnej Niedalino na 36+000 km 2014, Marszałek Województwa Zachodniopomorskiego, Szczecin, 24 czerwca 2014 r.

43. Krzewski K. 1998: *Operat wodno-prawny dla Elektrowni Pompowo-Szczytowej Żydowo, Koszalin*, październik 1998 r.
44. Skiba S. 2012: *Instrukcja gospodarowania wodą: Elektrownia Szczytowo-Pompowa Żydowo km 82+300 rzeki Radwi*, grudzień 2012.
45. Sprawozdanie z realizacji w 2007 roku Narodowego Planu Rozwoju na lata 2004-2006 (2008) - projekt: „Budowa ośrodka pstrągowego Karsina spółki z o.o. AQUA-FARM”, Ministerstwo Rozwoju Regionalnego, Warszawa, czerwiec 2008, str. 15.
46. *Korzystanie z wód podziemnych*. Regionalny Zarząd Gospodarki Wodnej w Szczecinie, Szczecin, 2010.
47. Rozporządzenie Dyrektora Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Szczecinie z dnia 21 stycznia 2012 r. w sprawie ustanowienia strefy ochronnej komunalnego ujęcia wody podziemnej dla miasta Koszalin w miejscowości Mostowo w gminie Manowo (nr 2/2015).
48. Program Państwowego Monitoringu Środowiska na lata 2016-2020, Generalny Inspektor Ochrony Środowiska, Warszawa 2015.
49. Instrukcja eksploatacji Elektrowni Wodnej Rosnowo łącznie z instrukcją stanowiskową 2012, nr rejestracyjny 49/wersja A, ENERGA Hydro Sp. z o.o., czerwiec 2012.
50. Zapalski W.: *Operat wodno-prawny dla Elektrowni Wodnej Rosnowo na rzece Radwi*, gmina Manowo, Koszalin, grudzień 1997 r.
51. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
52. Skiba S.: *Operat wodnoprawny na szczególne korzystanie z wód rzeki Radwi na stopniu wodnym Niedalino w Elektrowni Wodnej Niedalino*, listopad 2013 r..

53. Skiba S.: *Instrukcja gospodarowania wodą w Elektrowni Wodnej Niedalino*, Koleczkowo, listopad 2013 r.
54. Kubiak M.: *Hodowla ryb łososiowatych i jej oddziaływanie na jakość wód powierzchniowych*, Gdańska Fundacja Wody, Gdańsk, 2001.
55. Instrukcja gospodarowania wodą Małej Elektrowni Wodnej na rzece Radew w mieście Karlino, Kołobrzeg, 2011.
56. Krajowy Rejestr Sądowy (Rejestr Przedsiębiorców): Ośrodek Hodowli Pstrąga Ubiedrze Spółka z ograniczoną odpowiedzialnością – Spółka komandytowa (KO.IX NS-REJ.KRS/6376/10/383), Koszalin, 25 października 2010 r.
57. Suchowiejko W.: *Pismo do Generalnego Dyrektora Ochrony Środowiska w/s podjęcia działań zmierzających do skutecznej ochrony obszaru Natura 2000 PLH320022 Dolina Radwi, Chocieli i Chotli, zagrożonego przez przedsięwzięcie budowy ośrodka hodowli pstrąga w miejscowości Ubiedrze, gmina Bobolice, powiat koszaliński na działkach 56/1 i 56/2 obręb Ubiedrze, gmina Bobolice*; Szczecinek, 14 września 2011.
58. <http://www.fors.com.pl/forum-wedkarskie/47-ochrona-srodowiska-problem-klusownictwa/69587-tarliska-pstraga-i-lipienia-z-radwi-zagrozone>, [dostęp: 25.10.2015]
59. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010 r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko (Dz.U. 2013 poz. 817).
60. <http://www.gk24.pl/wiadomosci/koszalin/art/4465651,martwe-sto-metrow-rzeki-chociel-miala-byc-chroniona,id,t.html>, [dostęp: 25.10.2015]

61. <http://www.gk24.pl/wiadomosci/szczecinek/art/4479707,w-rzece-musza-przywrocic-zycie,id,t.html>, [dostęp: 25.10.2015]
62. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Szczecinie - Rejestr Kontroli „WIOŚ”: kontrola nr DI/OW/7041/154/2012/BP - Ośrodek Hodowli Pstrąga „Ubiedrze” Sp. z o.o. Sp. k. - Stawy Ubiedrze, 04.10.2012 r.
63. Karta informacyjna dla przedsięwzięcia pn. „Zabezpieczenie przeciwpowodziowe zlewni rzeki Radew dla przekroju wodowskazowego w km 2+500 na wysokości miasta Karlino oraz terenów położonych niżej, wraz z budową zbiornika w km 44+600 rzeki Parsęty”, Zachodniopomorski Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych w Szczecinie, 2014.
64. Kowalski A., Durka M., Pawelec J.: *Aktualizacja Wieloletniego Programu Inwestycyjnego Zachodniopomorskiego Zarządu Melioracji i Urządzeń Wodnych 2008-2030 wraz z oceną wykonania za okres 2008-2012*, Zachodniopomorski Zarząd Melioracji i Urządzeń Wodnych w Szczecinie, Szczecin, maj 2013.
65. Opracowanie Aktualizacji Planów Gospodarowania Wodami Na Obszarach Dorzeczy: Projekt aktualizacji Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Odry, KZGW, grudzień 2014 r.
66. Ustawa z dnia 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko (Dz.U. 2008 nr 199 poz. 1227)
67. Kociołek-Balawejder E., Stanisławska E.: *Chemia środowiska*, Wyd. UE we Wrocławiu, 2012.

68. Żelazo J.: *Renaturyzacja rzek i dolin*. Zeszyty Naukowe Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich PAN. II/IV, 2006.
69. Rosik-Dulewska C.: *Podstawy gospodarki odpadami*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2015.

dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz¹⁾, dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz²⁾
inż. Paulina Wójtowicz³⁾, inż. Emilia Zamojska⁴⁾

Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45 A, 15 – 354 Białystok

¹⁾m.skorbiłowicz@pb.edu.pl, ²⁾e.skorbiłowicz@pb.edu.pl

³⁾paulinawojtowicz92@wp.pl, ⁴⁾ezamojska1992@gmail.com

Analiza zmian stanu jakości wód rzeki Brdy

Analysis of changes in water quality of the Brda River

Słowa kluczowe: wody powierzchniowe, monitoring środowiska, zanieczyszczenia rolnicze

Keywords: surface water, environmental monitoring, agricultural pollution

Streszczenie: Celem pracy było przeanalizowanie zmian jakości wód rzeki Brdy w latach 2008-2012 na podstawie wyników badań wykonanych przez Pomorski Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska. Rozpatrzono cztery punkty pomiarowo-kontrolne. Próbkę wody pobierane były raz w miesiącu. Badania wykazały trend wzrostowy dla azotu amonowego N – NH₄ w wodach Brdy w punktach Lisewo i Kopernica i spadkowy w punkcie Męcikał na przestrzeni lat 2008 – 2011. W latach 2008-2011 wykazano zwiększanie stężenia fosforanów PO₄ i wartości przewodności elektrycznej w niektórych punktach pomiarowych w wodach Brdy. Analizy stężenia PO₄ w wodach z okolic punktów Kopernica i Męcikał wzdłuż Brdy wykazały obecność zrzutu niedostatecznie oczyszczonych ścieków z gminnych oczyszczalni ścieków w Przechlewie i Chojnicach. W okolicach punktu Rytel, gdzie było największe średnie stężenie PO₄ zlokalizowana jest wieś letniskowa, w której przypuszczalnie brakuje uporządkowanej gospodarki wodno-ściekowej oraz zakład hodowli ryb.

1. Wstęp

Rzeki ulegają ciągłemu, sukcesywnemu wzbogacaniu w składniki mineralne. Proces ten potęgowany jest przez ich dopływ z terenów przemysłowych, zurbanizowanych i rolniczych. Składniki mineralne trafiają do rzek ze źródeł obszarowych i punktowych znajdujących się na

obszarze zlewni, a ich ilość w wodach rzecznych zależy od wielu czynników przyrodniczo – gospodarczych [1].

Właściwości wód rzecznych zmieniają się w czasie i w przestrzeni. Zależą od środowiska geograficznego zlewni i panujących w niej warunków. Bardzo ważną cechą rzek jest to, że przepływ materii i energii dokonuje się w jednym kierunku wraz z biegiem rzeki [2]. Substancje, które wprowadzane są do wód powierzchniowych pochodzą ze źródeł o charakterze obszarowym oraz punktowym [3-5]. Badania Jaskóły i in. (2005) wykazały istnienie ujemnych korelacji pomiędzy przepływami rzeki Głównej a stężeniami fosforanów i fosforu ogólnego, które autorzy wyjaśniają pochodzeniem tych związków głównie ze źródeł punktowych [6]. Stan fizykochemiczny wód jest silnie związany ze strukturą użytkowania gruntów [7], porą roku, wielkością przepływu, stanem wody gruntowej i powierzchniowej oraz stosowaniem zabiegów agrotechnicznych [8]. Do oceny skuteczności podejmowanych działań mających na celu poprawę stanu wód, prowadzony jest monitoring ich stanu przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska [9].

Celem pracy było przeanalizowanie zmian jakości wód rzeki Brdy w latach 2008-2012 na podstawie wyników badań wykonanych przez Pomorski Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska.

2. Charakterystyka zlewni

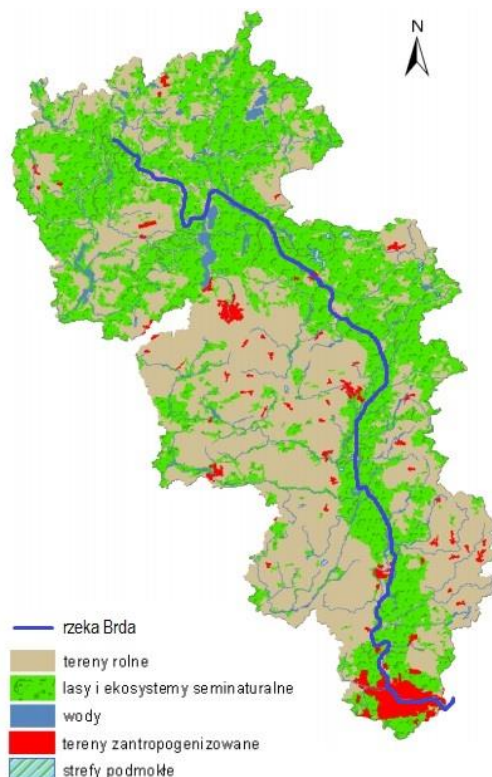
Zlewnia rzeki Brdy zajmuje powierzchnię 4661,3 km² i zlokalizowana jest na obszarze południowo-zachodniej części województwa pomorskiego oraz północno-zachodniej części województwa kujawsko-pomorskiego. Największe miejscowości znajdujące się w jego zasięgu to Bydgoszcz, Chojnice, Tuchola

i Koronowo. Zlewnia analizowanej rzeki obejmuje głównie makroregion Pojezierza Południowopomorskiego, w tym mezoregiony – Dolinę Brdy, Wysoczyznę Świecką, Równinę Charzykowską, Pojezierze Krajeńskie i Bory Tucholskie [10]. Klimat analizowanego obszaru kształtowany jest przez masy powietrza polarno – kontynentalnego i w niewielkim stopniu przez masy powietrza zwrotnikowego i arktycznego, co skutkuje częstym występowaniem upalnych i suchych okresów letnich oraz mroźnych i suchych zim. Największy udział w ciągu roku mają wiatry północno – zachodnie, zachodnie i południowo – zachodnie [11]. Średnia roczna temperatura powietrza na analizowanym obszarze wynosi 7°C , przy czym średnia temperatura w styczniu to $3,5^{\circ}\text{C}$, a w lipcu 17°C . Średnie roczne opady zawierają się w przedziale od 500 do 700 mm. Średnie opady w półroczu letnim wynoszą od 350 do 500 mm, a w półroczu zimowym od 200 do 250 mm. Długość zalegania pokrywy śnieżnej to 70 dni [12].

Dolina Brdy zbudowana jest z łatwo przepuszczalnych piasków i żwirów wodnolodowcowych, które sprzyjają dynamicznym przebiegom procesów korytowych. Dzisiejsza rzeźba terenu analizowanej zlewni jest ściśle związana z ostatnim zlodowaceniem Wisły [13-15].

Największa część analizowanego obszaru użytkowana jest w sposób rolniczy (48,6%), a pozostały teren zajmowany jest przez lasy (45,8%), które występują głównie w północnej i wschodniej części zlewni. Na rysunku 1 przedstawiono sposób użytkowania zlewni Brdy. W lasach przeważają bory sosnowe, bory świeże zajmują płaszczyzny sandrowe, a bory wilgotne występują w obniżeniach terenu. Obszary rolnicze zlokalizowane są w zachodniej i południowo-zachodniej części dorzecza. Wody zajmują 2,9%, a tereny zantropogenizowane 2,4% obszaru. Wśród

wielu jezior występujących w analizowanej zlewni, najbardziej liczne są jeziora oligotroficzne i mezotroficzne, rzadziej eutroficzne [12, 16, 17].



Rysunek 1. Użytkowanie terenu zlewni Brdy

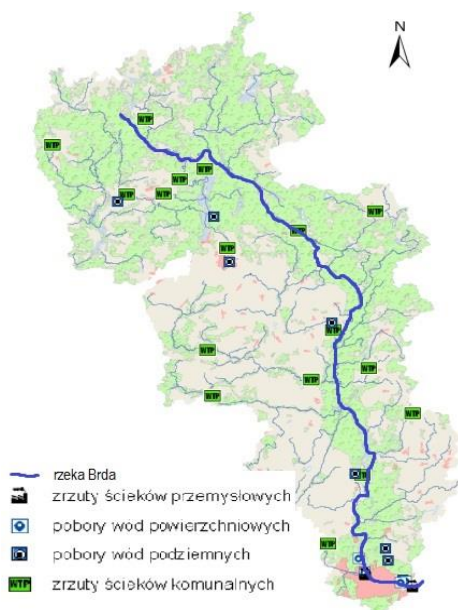
Źródło: [12]

Sieć hydrograficzna zlewni jest zróżnicowana, poprzez występowanie licznych cieków i jezior w części północnej oraz ubogą w wodę część centralną i południową. Zróżnicowanie gęstości wiąże się z szerokim zakresem wartości odpływu powierzchniowego. Moduł odpływu dla całej zlewni wynosi ok. $6,1 \text{ dm}^3/\text{s}\cdot\text{km}^2$. Najwyższy jest w części północnej $9,2 \text{ dm}^3/\text{s}\cdot\text{km}^2$ i stopniowo obniża się ku południu do $2,6 \text{ dm}^3/\text{s}\cdot\text{km}^2$ [15].

Najsilniej rozwinięta gospodarczo jest południowa część dorzecza, w której zlokalizowany jest największy ośrodek miejski – Bydgoszcz.

Główne gałęzie gospodarki najsilniej rozwinięte w południowej części obszaru to przemysł spożywczy, budowlany, chemiczny i lekki. Największe zakłady przemysłowe zlokalizowane w Bydgoszczy to Zespół Elektrociepłowni Bydgoszcz S.A., Zakłady Chemiczne ZACHEM, Bydgoskie Zakłady Sklejek SKLEJKA – MULITI S.A., Bydgoskie Fabryki Mebli S.A., Pojazdy Szynowe PESA S.A., Zakłady mięsne BYD – MEAT S.A. oraz Bydgoski Zakład Przemysłu Gumowego STOMIL [12, 18].

W pozostałej części zlewni najbardziej rozwinięte jest rolnictwo, leśnictwo, handel i usługi. W powiecie bydgoskim, tucholskim i człuchowskim dominuje głównie przetwórstwo rolno-spożywcze oraz przetwórstwo drewna. W powiecie chojnickim znaczące jest rybactwo oraz przetwórstwo ryb. Znaczna część powiatu sępoleńskiego zajmowana jest przez grunty orne, dlatego na tym obszarze dominuje rolnictwo.



Rysunek 2. Gospodarka wodno – ściekowa w zlewni Brdy

Źródło: [12]

Wśród większych zakładów przemysłowych, zlokalizowanych w zlewni, można wymienić Zakłady Mięsne „Prime Food” Sp. z o.o. w Przechlewie, Poldanor S.A. w Przechlewie, „Cegielnia Stopka” Sp. z o.o. w Koronowie, PPHU „RAMP” w Tucholi oraz Zakłady Mięsne SKIBA w Chojnicach. Rejon Koronowa, Sępólna Krajeńskiego, Tucholi i Chojnic zdominowany jest przez sadownictwo [12, 15, 18].

Tabela.1. Gminne oczyszczalnie ścieków odprowadzające ścieki oczyszczone bezpośrednio do rzeki Brdy

Lp.	Oczyszczalnia	Ilość odprowadzanych ścieków $Q_{d\acute{s}r}$ [m ³ /d] wg pozwolenia wodnoprawnego	Odbiornik
1	Koronowo	4600	Brda
2	Konarzyny	200	Brda
3	Swornegacie	200	Brda

Źródło: [12]

Ścieki przemysłowe z zakładów odprowadzane są w większości do sieci kanalizacyjnej. Do odbiorników naturalnych odprowadzane są jedynie wody popłuczne i chłodnicze. Do Brdy, oprócz ścieków przemysłowych, trafiają również ścieki zawierające substancje pokarmowe, wytwarzane w zakładach hodowlanych ryb, z których największe to Gospodarstwo Rybackie w Charzykowych Sp. z o.o. oraz Zakład Hodowli Pstrąga w Zaporze Myłof Sp. z o.o. [12, 15].

3. Charakterystyka rzeki

Brda jest rzeką zlokalizowaną w północnej części Polski. Jest największym lewobrzeżnym dopływem Wisły, w dolnym jej biegu. Długość Brdy wynosi 245,5 km, a powierzchnia jej dorzecza to 4661,3 km². Położona jest na obszarze województwa pomorskiego, przez które płynie 128 km rzeki oraz w obrębie województwa kujawsko – pomorskiego, przez które płynie 110 km rzeki. Na rysunku 3 przedstawiono lokalizację rzeki Brdy. Jej dorzecze składa się z 43 dopływów, jednak większość z nich jest niewielka. Największymi dopływami prawostronnymi są Kamionka (69,5 km), Krówka (53,6 km) oraz Sępólna (43,8 km). Do największych dopływów lewostronnych zalicza się rzeka Zbrzyca (49,4 km), Chocina (39,3 km) oraz Czerska Struga (31,5 km). Brda jest spławna na odcinku 210 km. Udział zasilania podziemnego analizowanej rzeki należy do najwyższych w Polsce i wynosi 60-75% odpływu całkowitego [19].



Rysunek 3. Lokalizacja rzeki Brdy

Źródło: [20]

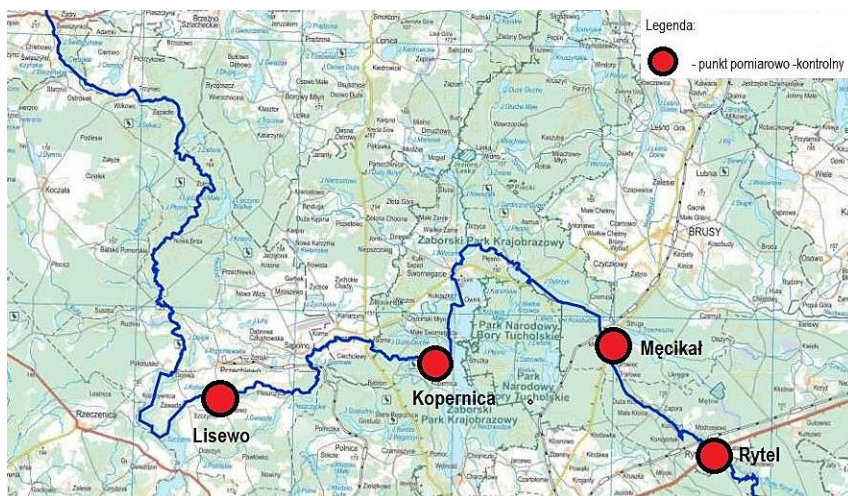
Brda cechuje się znaczną dynamiką procesów korytowych i jest silnie meandrująca na całej długości, a niewielka antropopresja przyczyniła się do zachowania naturalnego charakteru rzeki [13], która bierze swój początek z Jeziora Smołowego, na południowy-wschód od Miastka, między morenami czołowymi powiatu bytowskiego. Początkowo jest niewielką strugą, następnie rozszerza się w Świeszynie, nieopodal Jeziora Pietrzykowskiego. W pobliżu Starej Brdy zasila hodowlę pstrąga. Górny i środkowy bieg rzeki przepływa w większości przez obszary zalesione – w znacznej części przez Bory Tucholskie. Brda przepływając przez śródleśne bagna i torfowiska, mija Nową Brdę. W części doliny, gdzie wpada prawobrzeżny dopływ – Modra, utworzono rezerwat przyrody „Przytoń”. Po przyjęciu kolejnego dopływu – Rudej (Kuźni), Brda wpada do Jeziora Szczytno na Pojezierzu Krajeńskim, a następnie przepływa przez łańcuch Jezior Charzykowskich. Poniżej Jeziora Kosobudno rozpoczyna się zalew zapory w Myłofie. W tym miejscu od koryta rzeki odgałęzia się Wielki Kanał Brdy, służący do nawadniania łąk, zasilania dużej hodowli pstrągów oraz małej elektrowni wodnej (MEW). Poniżej zapory Brda płynie zalesioną doliną i naturalnie meandrującym korytem, aż do Zalewu Koronowskiego. Ten odcinek doliny objęty jest rezerwatem przyrody „Dolina rzeki Brdy”. Jest to największy rezerwat przyrody w Borach Tucholskich, zajmujący powierzchnię 1681,5 ha. W Bydgoszczy oddziela się Kanał Bydgoski, łączący Brdę z Notecią. Od wylotu Kanału Bydgoskiego aż po ujście, Brda jest skanalizowana i zabudowana energetycznie kaskadą elektrowni Koronowo – Tryszczyn – Smukała. Ujście do Wisły następuje w dzielnicy Bydgoszczy zwanej Brdujściem [12, 14, 18, 21, 22].

Spadek Doliny Brdy na całej długości rzeki jest niewielki i wynosi średnio 0,63‰. W trakcie roku hydrologicznego średnie miesięczne przepływy są stosunkowo wyrównane, a wzrost wartości przepływów notowany jest jedynie w okresie wczesnowiosennym i letnim, co związane jest z reżimem hydrologicznym analizowanej rzeki. Średni przepływ wzrasta wraz z biegiem rzeki od $1,25 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ w miejscowości Nowa Brda do $19,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ w środkowym biegu (Tuchola). W dolnym biegu (Smukała) średni przepływ osiąga wartość $27,8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [23-27]. Wody analizowanej rzeki zostały zakwalifikowane głównie do I i II klasy czystości, co świadczy o wysokiej jakości wód [15, 18, 22].

4. Opis punktów pobierania próbek

Na rysunku 4 przedstawiono lokalizację czterech punktów pomiarowo-kontrolnych zlokalizowanych na Brdzie, z których pobierano próbki wody do analizy.

Lisewo jest pierwszym punktem pomiarowo-kontrolnym, położonym 188,1 km od ujścia Brdy, nieopodal wsi w gminie Przechlewo. Położone jest w sąsiedztwie gruntów ornych, których użytkowanie może negatywnie wpływać na stan jakości wód Brdy. Duży udział lasów oraz bliskie sąsiedztwo 3 rezerwatów przyrody będą w znacznym stopniu ograniczały wpływ rolnictwa na tym obszarze. Badania wody w tym punkcie pomogą ocenić oddziaływanie dwóch dopływów – Modrej i Rudej (Kuźni) oraz jeziora Końskiego na badaną rzekę. Modra jest prawobrzeżnym dopływem Brdy o długości 9,9 km. Płyne wąską doliną wśród lasów, w znacznym oddaleniu od obiektów mieszkalnych. Zlewnia rzeki Modrej nie jest użytkowana rolniczo. Ruda jest prawobrzeżnym



Źródło: [20]

Kopernica jest punktem pomiarowym zlokalizowanym w pobliżu wsi położonej w gminie Chojnice, na 163 km analizowanej rzeki. Gmina Chojnice znajduje się na obszarze Zaborskiego Parku Krajobrazowego. W okolicach punktu znajduje się ujście dopływu Brdy – Lipczanki. Dopływ, o długości 23 km, posiada swój początek przy ujściu z jeziora Lipczyno. W górnym biegu rzeka płynie przez tereny zalesione, jednak znaczna jej część jest narażona na silny wpływ obszarów użytkowanych rolniczo. Do Lipczanki odprowadzane są ścieki oczyszczone z gminnej oczyszczalni ścieków w Przechlewie ($Q_{\text{dsr}} = 2500 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$).

Męcikał jest trzecim punktem pobierania próbek położonym w powiecie chojnickim, w gminie Brusy. Próbki wody pobierane były z 137 km rzeki, nieopodal jej wypływu z jeziora Kosobudno, do którego wpływa Zbrzyca. Jej długość wynosi 48,8 km, a powierzchnia dorzecza to 448 km². W górnym biegu Zbrzyca przepływa przez wiele jezior i tereny głównie zalesione. Środkowa część rzeki biegnie wśród pastwisk

i śródleśnych łąk. W tej części obszaru rozwinięta jest turystyka i rekreacja, co będzie oddziaływało na jakość wód Zbrzycy. Gminna oczyszczalnia w Chojnicach odprowadza ścieki oczyszczone ($Q_{d\acute{s}r} = 14\,000\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$) do Strugi Jarcewskiej, będącej dopływem jeziora Charzykowskiego, leżącego na biegu Brdy, co może kształtować jakość wód analizowanej rzeki.

Rytel jest czwartym punktem pomiarowym, z którego pobierane są próbki wody z Brdy na terenie województwa pomorskiego. Położony jest nieopodal dużej wsi letniskowej, przy drodze krajowej nr 22, w powiecie chojnickim, w gminie Czersk. Jest punktem etapowym spływów kajakowych. Na północ od punktu poboru znajduje się ścisły rezerwat przyrody „Mętne”, obejmujący torfowisko wysokie ze skupiskiem roślinności reliktovej. Próbkę pobierane były za zaporą w Myłofie, gdzie swój początek bierze Wielki Kanał Brdy. W Myłofie znajduje się największy w kraju zakład hodowli pstrąga tęczowego [12, 15, 18]

5. Metodyka badań

W pracy dokonano analizy wyników badań jakości wód rzeki Brdy przeprowadzonych przez Pomorski Wojewódzki Inspektorat Środowiska. Metody badawcze stosowane przez Wojewódzki Inspektorat Środowiska są zgodne z normami polskimi lub z metodami zalecanymi przez Głównego Inspektora Ochrony Środowiska. Inspektorat posiada akredytację Polskiego Centrum Akredytacji – certyfikat AB794.

Badania były prowadzone w latach 2008-2012 w czterech punktach pomiarowo-kontrolnych. W Lisewie, Kopernicy, Męcikale i Rytelu próbki wody pobierane były raz w miesiącu. W analizie posłużono się średnimi arytmetycznymi wyników badań z dwunastu miesięcy pomiarowych. Wskaźniki, które wybrano do analizy to $\text{N} - \text{NH}_4$, PO_4 , przewodność

elektryczna, SO_4 , Cl, Ca i Mg. W publikacji przeanalizowano 876 wyników pomiarowych. Do opracowania statystycznego wykorzystano analizę wieloczynnikową oraz analizę czynnikową (Warda) wykonaną za pomocą licencjonowanej wersji programu Statistica 12.5. Ocenę jakości wód powierzchniowych przeprowadzono na podstawie wybranych wskaźników wykorzystując Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2014 poz. 1482) [28].

6. Analiza wyników

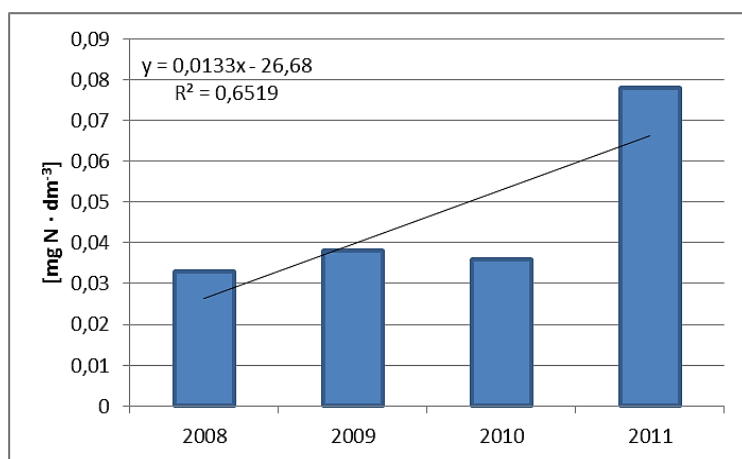
W tabeli 2 przedstawiono średnioroczne wyniki badań jakości wód rzeki Brdy wykonane w latach 2008-2012. Na rysunkach 5-9 przedstawiono zmienność czasową wskaźników w latach 2008-2011 dla poszczególnych punktów poboru.

Na rysunku 5 i rysunku 7 przedstawiono wartości średnioroczne $\text{N} - \text{NH}_4$ w wodach pobranych w trzech punktach pomiarowo-kontrolnych. Według Rozporządzenia (Dz.U.2014 poz.1482) pod względem zawartości w wodach $\text{N} - \text{NH}_4$, rzekę można zakwalifikować do I klasy jakości. Wraz z biegiem rzeki wartości wskaźnika niewiele się zmieniały. W punkcie Lisewo obserwuje się najmniejsze zawartości $\text{N} - \text{NH}_4$ w wodach badanej rzeki, z wyjątkiem 2011r. ($0,078 \text{ mg N} \cdot \text{dm}^{-3}$), w którym zanotowano dwukrotnie większe stężenie $\text{N} - \text{NH}_4$, niż w poprzednich latach.

Tabela 2. Średnie stężenia analizowanych wskaźników rzeki Brdy w latach 2008-2012

		Azot amonowy	Fosforany	Przewodność elektryczna	Siarczany	Chlorki	Wapń	Magnez
		[mg N · dm ⁻³]	[mg PO ₄ · dm ⁻³]	[μS · cm ⁻¹]	[mg SO ₄ · dm ⁻³]	[mg Cl ⁻ · dm ⁻³]	[mg Ca · dm ⁻³]	[mg Mg · dm ⁻³]
Lisewo	2008	0,033	0,072	298	19,69	7,31	52,54	4,48
	2009	0,038	0,086	302	-	-	-	-
	2010	0,036	0,217	310	16,58	5,78	54,28	3,74
	2011	0,078	0,100	309	21,30	9,52	53,15	4,46
	2012	-	-	-	-	-	-	-
	Śr. arytm.	0,046	0,119	305	19,19	7,54	53,32	4,23
Kopernica	2008	0,030	0,157	315	23,11	8,92	54,29	4,80
	2009	0,050	0,154	321	-	-	-	-
	2010	0,048	-	-	-	-	-	-
	2011	0,062	0,149	329	23,02	8,69	55,35	4,84
	2012	-	-	-	-	-	-	-
	Śr. arytm.	0,048	0,153	322	23,07	8,81	54,82	4,82
Męcikał	2008	0,046	0,194	293	19,89	8,64	50,11	4,58
	2009	0,076	0,205	292	-	-	-	-
	2010	0,057	-	-	-	-	-	-
	2011	0,043	0,177	295	21,48	10,05	49,72	4,40
	2012	-	-	-	-	-	-	-
	Śr. arytm.	0,056	0,192	293	20,69	9,35	49,92	4,49
Rytel	2008	0,035	0,198	306	-	-	-	-
	2009	0,059	0,208	309	-	-	-	-
	2010	-	-	-	-	-	-	-
	2011	-	-	-	-	-	-	-
	2012	0,050	0,187	317	19,81	9,87	51,05	4,66
	Śr. arytm.	0,048	0,198	311	19,81	9,87	51,05	4,66

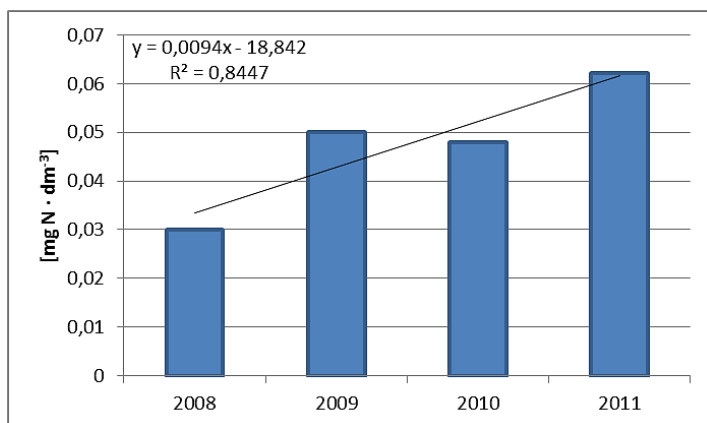
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5. Średnioroczne wartości N – NH₄ w wodach Brdy pobranych w punkcie Lisewo w latach 2008 – 2011

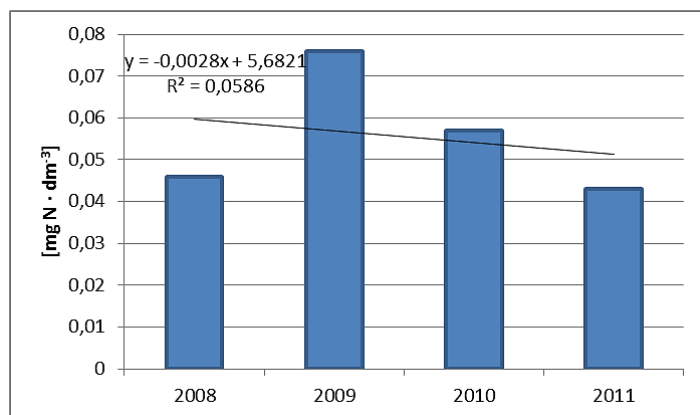
Źródło: Opracowanie własne

W wodach pobranych w pozostałych punktach poboru zanotowano zbliżone stężenia N – NH₄. Spośród trzech wybranych punktów, jedynie w wodach z Męcikału zanotowano tendencję spadkową N – NH₄ na przestrzeni lat badawczych. Niewielkie stężenia N – NH₄ w wodach Brdy mogą być spowodowane dużym udziałem lasów w zlewni oraz niewielkim udziałem obszarów rolnych.



Rysunek 6. Średnioroczne wartości N – NH₄ w wodach Brdy pobranych w punkcie Kopernica w latach 2008 – 2011

Źródło: Opracowanie własne

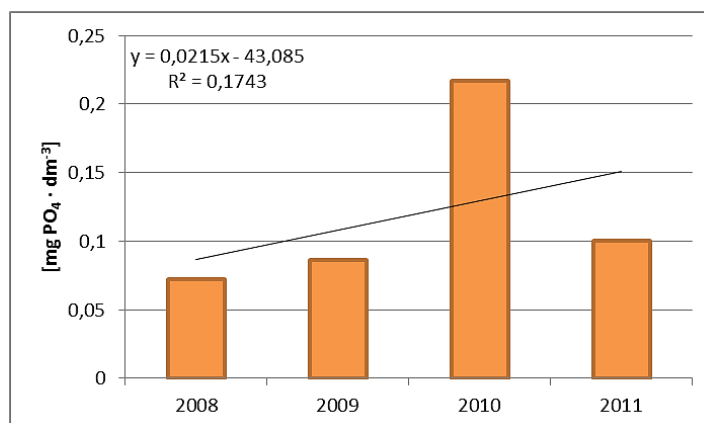


Rysunek 7. Średnioroczne wartości N – NH₄ w wodach Brdy pobranych w punkcie Męcikał w latach 2008 – 2011

Źródło: Opracowanie własne

Fosforany są składnikiem uwalnianym do wód z obumarłych szczątków zwierzęcych i roślinnych. Ich obecność w środowisku związana jest ze spływem powierzchniowym z obszarów użytkowanych rolniczo [29] oraz ze zrzutami ścieków bytowo-gospodarczych, zawierających w swoim składzie detergenty. Zbyt duże stężenia fosforanów przyczyniają się do przyspieszenia eutrofizacji wód powierzchniowych [30, 31]. Na rysunku 8 przedstawiono średnioroczne wartości fosforanów w wodach pobranych w Lisewie. W 2010 roku zanotowano największą zawartość PO_4 ($0,217 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$) w wodach spośród wszystkich badanych lat, co spowodowało zakwalifikowanie Brdy do II klasy jakości. Zaobserwowano tendencję wzrostową na przestrzeni badanych lat oraz wzdłuż biegu rzeki, co może być związane ze zwiększoną ilością zanieczyszczeń dostających się do wód Brdy. Badania wykazały mniejsze stężenie PO_4 w porównaniu do pozostałych punktów, co może być efektem braku źródeł tego składnika w okolicach punktu pomiarowego Lisewo.

W okolicy punktów Kopernica ($0,153 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$) i Męcikał ($0,192 \text{ mg PO}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$) ma miejsce zrzut niedostatecznie oczyszczonych ścieków z gminnych oczyszczalni ścieków w Przechlewie i Chojnicach, co prawdopodobnie jest przyczyną podwyższonych zawartości PO_4 w pobranych próbkach wody w tych punktach poboru. Duża zawartość PO_4 w wodach pobranych w punkcie Rytel będzie związana z bliskim sąsiedztwem wsi letniskowej z przypuszczalnie słabo uporządkowaną gospodarką wodno-ściekową oraz Zakład Hodowli Ryb w Myłofie.



Rysunek 8. Średnioroczne wartości fosforanów w wodach Brdy pobranych w punkcie Lisewo w latach 2008 – 2011

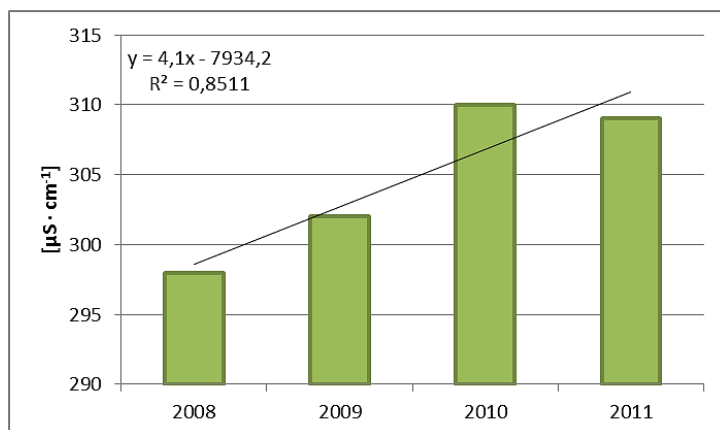
Źródło: Opracowanie własne

Przewodność elektryczna jest przybliżoną sumą rozpuszczonych w wodzie jonów, której wartość zależy w znacznym stopniu od ładunku zanieczyszczeń nieorganicznych wprowadzanego do zbiornika, w szczególności ścieków przemysłowych. Jest wskaźnikiem zasolenia, warunkowanym przez stężenie w wodzie Cl, SO₄, Mg i Ca. Przewodność wód powierzchniowych powinna zawierać się w przedziale od 50 do 1000 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [32].

Na rysunku 9 przedstawiono wartości przewodności w wodach pobranych w punkcie pomiarowym Lisewo. Na przestrzeni lat obserwuje się tendencję wzrostową przewodności, co może być związane z większą ilością zanieczyszczeń dostających się ze zlewni do wód Brdy. Według Rozporządzenia (Dz. U. 2014 poz.1482) rzekę zakwalifikowano do I klasy jakości. Wraz z biegiem rzeki nie zaobserwowano znacznych wahań wartości przewodności.

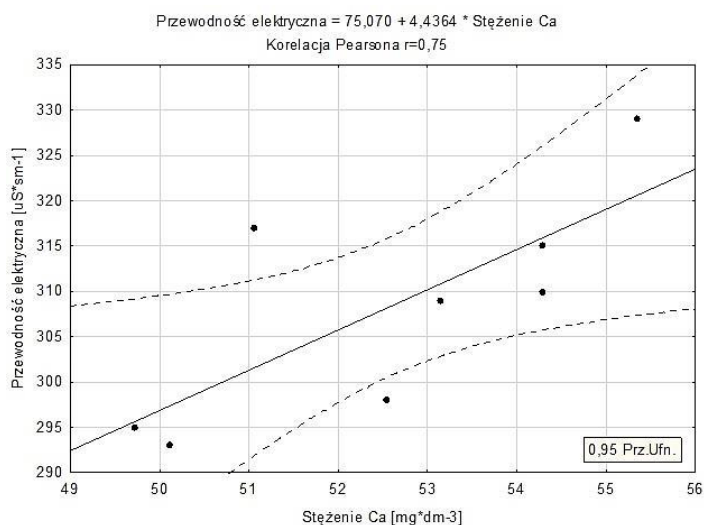
Zgodnie z Rozporządzeniem (Dz. U. 2014 poz.1482) dla wskaźników zasolenia (SO₄, Cl, Ca i Mg) nie wykazano przekroczeń

wartości dopuszczalnych dla I klasy czystości. W wodach pobranych punkcie Kopernica największe stężenia zanotowano dla SO_4 , Ca i Mg, co może ukazywać wpływ oczyszczalni ścieków Przechlewie i Chojnicach, na wody Brdy.



Rysunek 9. Średnioroczne wartości przewodności elektrycznej w wodach Brdy pobranych w punkcie Lisewo w latach 2008 – 2011

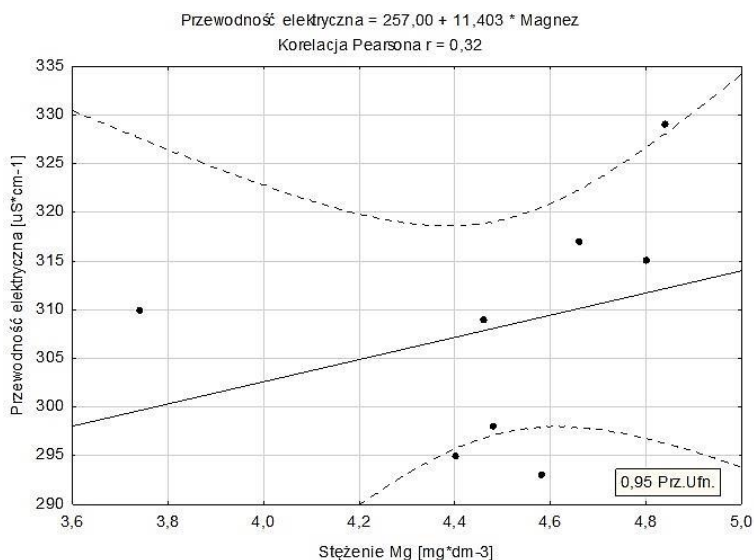
Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 10. Współzależność wartości przewodności elektrycznej od zawartości Ca w wodach Brdy

Źródło: Opracowanie własne

Na rysunkach 10-12 przedstawiono współzależność liniową wartości przewodności od zawartości wapnia, magnezu i siarczanów w wodach Brdy. Największy współczynnik Pearsona zarejestrowano w przypadku przewodność – Ca, który wyniósł 0,75. W przypadku zależności przewodności od wartości Mg i SO_4^{2-} współczynnik Pearsona wyniósł kolejno 0,32 i 0,34, co wskazuje na słabą korelację. Wapń, magnez i siarczany zaliczane są do wskaźników zasolenia, które wpływają na przewodność elektryczną. Wartość wymienionych wskaźników jest wprost proporcjonalna do wartości przewodności. Według Skorbiłowicza (2010b) na przewodność znacząco wpływa obecność w wodzie magnezu, co potwierdziła przedstawiona współzależność.

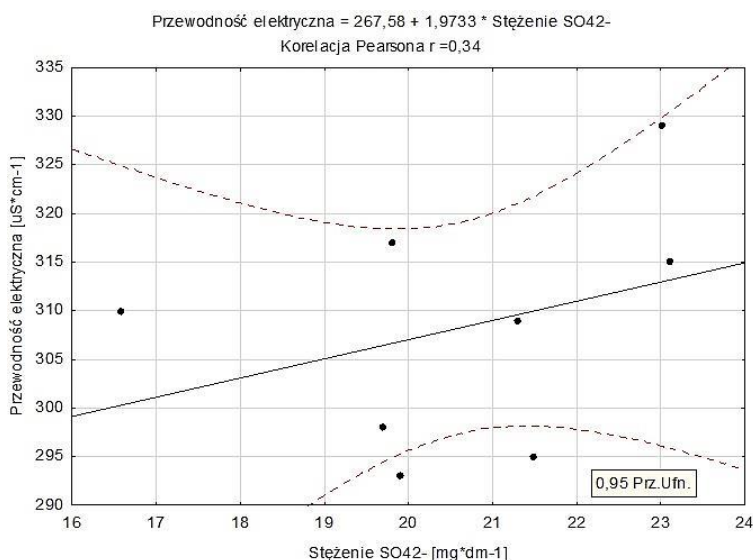


Rysunek 11. Współzależność wartości przewodności elektrycznej od zawartości Mg w wodach Brdy

Źródło: Opracowanie własne

Analiza skupień Warda została przedstawiona na dendrogramie (rys. 13.). Na osi odciętych przedstawiono wskaźniki zasolenia wód

analizowanej rzeki. Przeprowadzone analizy pozwoliły wyszczególnić dwie grupy wskaźników. Pierwsza grupa (skupienie) uformowane zostało z jednego wskaźnika – przewodności elektrycznej. Skupienie drugie składa się z sześciu wskaźników – Ca, SO₄, Mg, Cl, PO₄ i N – NH₄. Przeprowadzona analiza wykazała, że przewodność w wodach powierzchniowych jest kształtowana przez wymienione składniki mineralne, z czego największy udział ma Ca, co znalazło potwierdzenie również we wcześniejszych obliczeniach współczynnika Pearsona.

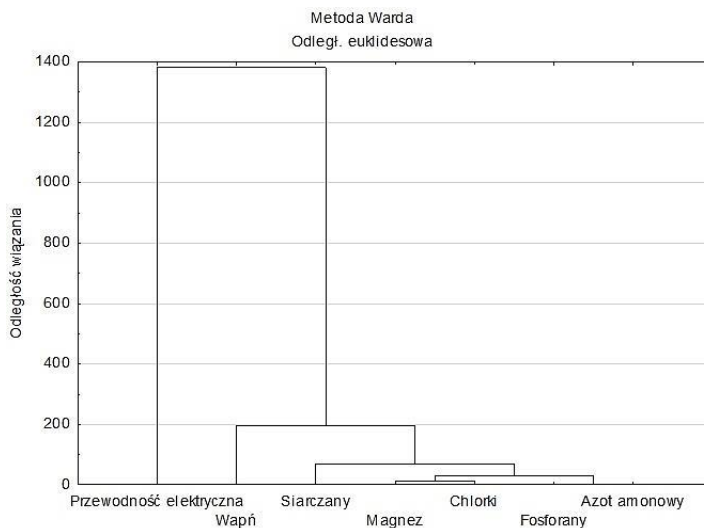


Rysunek 12. Współzależność wartości przewodności elektrycznej od zawartości SO₄²⁻ w wodach Brdy

Źródło: Opracowanie własne

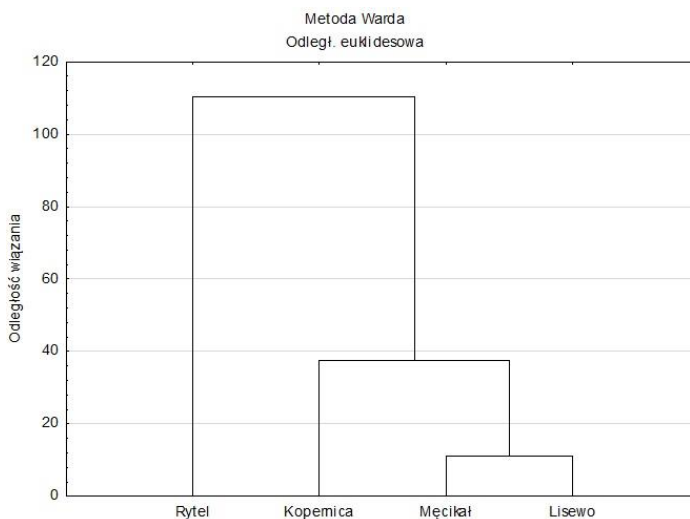
Na drugim dendrogramie (rys. 14.) na osi odciętych widoczne są pogrupowane obiekty – punkty pomiarowo-kontrolne zlokalizowane wzdłuż rzeki Brdy. Analiza pozwoliła wyszczególnić dwie grupy punktów. Pierwsze skupienie składa się z jednego stanowiska pomiarowego – Rytel. W pobliżu punktu pomiarowego Rytel zlokalizowana jest droga krajowa nr 22 oraz wieś letniskowa. Część badanych składników może przedstawiać

się ze wspomnianych obiektów do wód Brdy. Pozostałe punkty zlokalizowane są w większości na obszarach zalesionych, których udział w kształtowaniu składu chemicznego wód Brdy jest mniejszy.



Rysunek 13. Analiza skupień Warda

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 14. Analiza skupień Warda

Źródło: Opracowanie własne

Analiza głównych składowych (tab. 3.) wykazała, że wody rzeki Brdy różnicowały cechy związane z trzema składnikami. Na podstawie analizy wieloczynnikowej zidentyfikowano czynniki PC1 (42%), PC2 (27%) i PC3 (14%) wyjaśniające zmienność zjawisk w analizowanym układzie. Składowe wyjaśniły 83% wariancji całkowitej, czyli łącznej, wielowymiarowej zmienności parametrów jakości wody [34].

Tabela 3. Wyniki analizy wieloczynnikowej (metoda rotacji – varimax znormalizowana, ładunki istotne > 0,7 zostały przedstawione czerwoną czcionką)

	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3
Azot amonowy	0,51	0,20	-0,08
Fosforany	-0,20	-0,03	0,96
Przewodność elektryczna	0,32	0,90	0,18
Siarczany	0,87	0,17	-0,23
Chlorki	0,91	-0,33	0,12
Wapń	-0,13	0,95	-0,23
Magnez	0,87	0,07	-0,18
Udział [%]	42	27	14

Źródło: Opracowanie własne

Czynnik I (PC1) wyjaśnia zmienność składu chemicznego wód rzeki Brdy w 42%. Obserwuje się dodatnie ładunki czynnikowe będące „współczynnikami korelacji” pomiędzy trzema zmiennymi – SO_4 , Cl i Mg a czynnikiem I. Wymienione zmienne są silnie skorelowane z czynnikiem I, co związane jest z niedostatecznie oczyszczonymi ściekami, zrzucanymi do wód Brdy. Wspomniane źródło zanieczyszczeń dostarcza do badanej rzeki, skorelowane z czynnikiem I składniki mineralne, powodujące

zwiększenie stopnia zasolenia wód badanego obiektu. Wymienione wskaźniki zanieczyszczeń dominują w ściekach miejskich, w których duży udział mają ścieki przemysłowe [35].

Czynnik II (PC2) jest dodatnio skorelowany z przewodnością elektryczną i Ca, co wiąże się z procesem wymywania wapnia z obszaru dorzecza Brdy. Duże obszary rolnicze wymagające działań związanych z wapnowaniem, z racji sporego zakwaszenia gleb w zlewni, stają się poważnym źródłem Ca dla wód Brdy. O wymywaniu jonów można wnioskować pośrednio na podstawie przewodności wody, z którą stężenie wspomnianego jonu jest skorelowane. Skład chemiczny wód powierzchniowych będzie zatem kształtowany przez spływ powierzchniowy niosący w swoim składzie jony Ca [36].

Czynnik III (PC3) wyjaśnia 14% zmienności ogólnej składu chemicznego wód Brdy i jest silnie dodatnio skorelowany z PO_4 . Według Banaszuka (2004) fosforany dostają się do wód powierzchniowych wraz z wczesnowiosennymi wodami roztopowymi i opadowymi [36]. Badania Skorbiłowicza (2006) natomiast potwierdziły tezę o głównym źródle fosforu dla wód rzecznych, jakim są zrzuty niedostatecznie oczyszczonych ścieków bytowo – gospodarczych [35].

7. Wnioski

1. Badania wykazały trend wzrostowy N – NH₄ w wodach Brdy w punktach Lisewo i Kopernica i spadkowy w punkcie Męcikał na przestrzeni lat 2008-2011.
2. Na przestrzeni lat 2008-2011 wykazano zwiększanie stężenia PO₄ i wartości przewodności elektrycznej w niektórych punktach pomiarowych w wodach Brdy.
3. Analizy stężenia PO₄ w wodach z okolic punktów Kopernica i Męcikał wzdłuż Brdy wykazały obecność zrzutu niedostatecznie oczyszczonych ścieków z gminnych oczyszczalni ścieków w Przechlewie i Chojnicach. W okolicach punktu Rytel, gdzie było największe średnie stężenie PO₄ zlokalizowana jest wieś letniskowa, w której przypuszczalnie brakuje uporządkowanej gospodarki wodno-ściekowej oraz zakład hodowli ryb.
4. Zgodnie z Rozporządzeniem (Dz.U.2014 poz.1482) dla wskaźników zasolenia (SO₄, Cl, Ca i Mg) nie wykazano przekroczeń wartości dopuszczalnych dla I klasy jakości wód powierzchniowych.
5. Przeprowadzone analizy statystyczne wykazały, że przewodność w wodach Brdy jest kształtowana przez składniki mineralne, z czego największy udział ma Ca.
6. Analiza czynnikowa wykazała istnienie trzech procesów wzbogacania wód Brdy w badane składniki. Największy udział w kształtowaniu składu chemicznego ma proces związany z dostawą SO₄²⁻, Cl i Mg, następnie proces wymywania Ca z podłoża rolniczej zlewni Brdy oraz trzeci związany z transportem P ze zrzutów ścieków bytowo – gospodarczych z oczyszczalni ścieków zlokalizowanych wzdłuż badanego odcinka rzeki.

Literatura:

1. Ilnicki P.: *Polskie rolnictwo a ochrona środowiska*. Wyd. AR, Poznań, 2004.
2. Chełmicki W.: *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*. PWN, Warszawa, 2001, str. 306.
3. Gałczyńska M., Gamrat R., Pacewicz K.: *Influence of different uses of the environment on chemical and physical features of small water ponds*. Pol. J. Environ. Stud., 20(4), 2011, str. 885 – 894.
4. Policht – Latawiec A., Kanownik W., Łukasik D.: *Wpływ zanieczyszczeń punktowych na jakość wody rzeki San*. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich, 1(4), 2013.
5. Kowalik T., Kanownik W., Bogdał A., Policht – Latawiec A.: *Wpływ zmian użytkowania zlewni wyżynnej na kształtowanie jakości wody powierzchniowej*. Rocznik Ochrona Środowiska, 16 (1), 2015.
6. Jaskuła J., Sojka M., Wicher – Dysarz J.: *Analiza tendencji zmian stanu fizyko – chemicznego wód rzeki głównej*. Ecological Engineering, Vol. 44, 2015, str. 154 – 161.
7. Miatkowski Z., Smarzyńska K.: *Dynamika zmian stężenia związków azotu w wodach górnej Zgłowiączki w latach 1990 – 2011*. Woda – Środ. – Obsz. Wiejs., 3(47), 2014, str. 99 – 111.
8. Grzywna A.: *Chemiczne wskaźniki jakości wody w zlewni lasów parczewskich*. Inż. Ekolog., nr 36, 2014, str. 120 – 127.
9. Sojka M., Murat – Błażejewska S.: *Wykorzystanie wielowymiarowych metod statystycznych do określenia jakości wody*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 548, cz. II, 2010, str. 513 – 524.
10. Kondracki J.: *Geografia regionalna Polski*. PWN, Warszawa, 2002, str. 445.

11. Ławrynowicz M., Dziedziński T., Szkodzik J.: *Macrofungi of Aceri – Tiliatum and Tilio – Carpinetum in the „Dolina Rzeki Brdy” nature reserve in the Bory Tucholskie (NW Poland)*. Acta Mycologica, Vol. 37 (1/2), 2002, str. 63 – 76.
12. *Warunki korzystania z wód zlewni rzeki Brdy – Etap 1 – Dynamiczny bilans ilościowy zasobów wodnych*. Gliwice, 2012.
13. Szatten D., Tomaszewska A.: *Współczesne procesy korytowe rzeki Brdy na odcinku od ujścia Bielskiej Strugi do Gołębka*. Journal of Health Sciences, 3(14), 2013, str. 108 – 113.
14. Grzempa M., Jaszewska G., Rymon – Lipińska J.: *Rezerwat Biosfery Bory Tucholskie*. Pom. Zesp. Parków Krajob., Charzykowy, 2014.
15. *Projekt prognozy oddziaływania na środowisko projektu warunków korzystania z wód zlewni rzeki Brdy*. Świdnica, 2014.
16. *Wyznaczanie granic obszarów bezpośredniego zagrożenia powodzią w celu uzasadnionego odtworzenia terenów zalewowych – Etap II*. IMGW, Gdynia, 2005.
17. Anderwald D., Przybyliński T.: *Porównanie populacji lęgowej bielika *Haliaeetus albicilla* w Pradolinie Warszawsko – Berlińskiej i na Wielkim Sandrze Brdy*. Studia i Materiały CEPL w Rogowie, R.13. Zeszyt 2 (27)/2011,2011, str. 105 – 113.
18. Radtke G. i in.: *Ichtiofauna systemu rzeki Brdy*. Roczn. Nauk. PZW, t.28, 2015, str. 43 – 84.
19. Frączak J.: *Ilustrowany Atlas Polski. Nasza Ojczyzna. Mapy, informacje, krajobrazy*. Warszawa, 2005, str. 148.
20. Strona internetowa: www.geoportal.gov.pl, [dostęp: 19.02.2016r.]
21. Strona internetowa: www.visitkujawsko-pomorskie.pl/, [dostęp: 18.02.2016r.]

22. Gorączko M.: *Przekształcenia Brdy w jej dolnym biegu. Dziedzictwo kulturowe i przyrodnicze Brdy i jej dorzecza*. LOGO, Bydgoszcz – Tuchola, 2007.
23. Winid W.: *Kanał Bydgoski*. Wyd. Inst. Popierania Nauki, Warszawa, 1928, str. 8.
24. Jutrowska E.: *Antropogeniczne przemiany stosunków wodnych w dorzeczu Brdy w XIX i XX wieku*. UMK Instytut Geografii, Toruń, 2001.
25. Jutrowska E.: *Antropogeniczne zmiany warunków hydrologicznych w dorzeczu Brdy*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Bydgoszcz, 2007.
26. Szatten D.: *Wpływ powstania Zbiornika Koronowskiego na hydroografię obszarów przyległych*. Zesz. Nauk. URD UKW 1 (1/2013), 2013, str. 73 – 92.
27. Szatten D.: *Wpływ zabudowy hydrotechnicznej na występowanie ekstremalnych stanów wody na przykładzie Brdy skanalizowanej*. Inż. Ekolog., Vol. 46, 2016, str. 55 – 60.
28. Skorbiłowicz M.: *Czynniki i procesy kształtujące obieg składników mineralnych w wodach rzecznych zlewni górnej Narwi*. Oficyna Wydawcza PB, 2010a, Białystok.
29. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2014r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz. U. 2014 poz. 1482).
30. Allan J. D.: *Ekologia wód płynących*. PWN, Warszawa, 1998.
31. Kiryłuk A.: *Wpływ sposobu użytkowania torfowiska niskiego na zawartość biogenów i innych składników w wodach gruntowych*

- i w wodach z rowów melioracyjnych na obiekcie Supraśl Dolna. Acta Agrophysica* 87, 1(2), 2003, str. 245 – 253.
32. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W. i in.: *Fizyko – chemiczne badania wody i ścieków*. Arkady, Warszawa, 1999.
 33. Skorbiłowicz M.: *The Concentrations of Macroelementrs, Zinc and Iron Ions in Waters of the Upper Narew Basin, NE Poland*. Polish J. of Environ. Stud. Vol.19, No.2, 2010b, str. 399 – 407.
 34. Rymuza K., Radzka K.: *Zastosowanie analiz wielowymiarowych do oceny jakości wody pitnej*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 6(91), 2013, str. 165 – 174.
 35. Skorbiłowicz M.: *Ocena wpływu rodzaju i intensywności źródeł zanieczyszczeń wód rzeki Supraśl*. Roczniki Gleboznawcze, t. LVII, nr 3/4, Warszawa, 2006, str. 127 – 134.
 36. Banaszuk P.: *Identyfikacja procesów kształtujących skład chemiczny małego cieku w krajobrazie rolniczym na podstawie analizy czynnikowej*. Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie, 4, 1 (10), 2004, str. 103 – 116.

mgr inż. Ewa Szatyłowicz¹⁾, dr hab. inż. Iwona Skoczko
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok
¹⁾e.szatylowicz@pb.edu.pl

Możliwości wykorzystania aktywowanego tlenku glinu jako adsorbentu w uzdatnianiu wody

*The possibility of use of activated alumina as an adsorbent
for water treatment*

Słowa kluczowe: *aktywowany tlenek glinu Al_2O_3 , uzdatnianie wody, adsorpcja, adsorbent*

Keywords: *activated alumina Al_2O_3 , water treatment, adsorption, adsorbent*

Streszczenie: Aktywny tlenek glinu Al_2O_3 , a dokładniej odmiana $\gamma-Al_2O_3$ wykorzystywana jest jako adsorbent w technologii uzdatniania wody ze względu na dużą powierzchnię właściwą i silne właściwości adsorpcyjne. Jest on stosowany znacznie rzadziej w uzdatnianiu wody niż węgiel aktywny. Znajduje zastosowanie do usuwania nieorganicznych zanieczyszczeń, takich jak: fluorki, arsen, selen oraz krzemiany. Zastosowany do oczyszczania wód zawierających substancje humusowe usuwa zarówno zanieczyszczenia nieorganiczne, jak i organiczne. Najczęściej tlenek glinu jest stosowany w postaci granulowanej w warunkach przepływowych. Ze względu na swój amfoteryczny charakter, bardzo istotnym parametrem podczas użycia Al_2O_3 jest wartość pH, która decyduje o charakterze tego materiału. W związku z zwiększającym się stopniem zanieczyszczenia wód podziemnych specyficznymi zanieczyszczeniami i udokumentowanymi przypadkami występowania arsenu w wodach podziemnych ujmowanych na potrzeby zaopatrzenia ludności, przeprowadzono badania nad możliwościami zastosowania aktywnego tlenku glinu jako adsorbenta w uzdatnianiu wody. Celem pracy była ocena efektywności usuwania popularnych, powszechnych zanieczyszczeń wód podziemnych wyrażonych parametrami takimi jak: pH, stężenie O_2 , przewodność elektrolityczna, stężenie SO_4^{2-} , stężenie NO_3^- , stężenie PO_4^{3-} , stężenie Cl^- , barwa, mętność, stężenie żelaza, stężenie manganu, $ChZT_{Mn}$, twardość ogólna, twardość

wapniowa, twardość magnezowa, zawartość substancji rozpuszczonych. W wodzie przefiltrowanej przez adsorber wypełniony granulowanym Al_2O_3 największą efektywność usuwania uzyskano w przypadku jonów NO_3^- , jonów PO_4^{3-} , barwy, mętności oraz ChZT_{Mn} .

1. Wstęp

W uzdatnianiu wody proces adsorpcji jest jednym z najczęściej występujących procesów w klasycznych układach technologicznych SUW. Jak donoszą źródła literaturowe obecnie adsorpcja uważana jest za jedną z najlepszych technologii oczyszczania [1,2,3]. W procesie tym wykorzystywane są różnego rodzaju materiały: naturalne, naturalne modyfikowane lub syntetyczne będące sorbentami, na powierzchni których bądź w porach i mikroporach wiązane są cząsteczki zanieczyszczeń obecnych w wodzie [4]. Zazwyczaj adsorpcję stosuje się do usuwania z wody rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych powodujących barwę i zapach wody, prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji oraz utleniania. Proces adsorpcji stosowany jest w oczyszczaniu wód do usuwania rozpuszczonych substancji organicznych, ale także do specyficznego mikrozanieczyszczeń, a nawet zanieczyszczeń, których śladowe ilości mogą stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumentów wody. Adsorbentami najczęściej spotykanymi są węgle aktywne, ale nie są jedynymi zalecanymi materiałami. Jednym z sorbentów nieorganicznych stosowanych w technologii wody jest aktywny tlenek glinu. Stanowi on mieszaninę amorficznych odmian tlenku glinu uzyskaną przez odwodornienie wodorotlenku glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$ w temperaturze 300-600°C. Adsorbent ten ma powierzchnię właściwą równą 50-300 m²/g. Wykazuje właściwości amfoteryczne, a parametrem decydującym o jego charakterze jest pH, a dokładnie pH punktu zerowego ładunku, które wynosi 8,2.

W środowisku o pH nie większym niż 8,2 adsorbent wykazuje właściwości anionowymienne, a o pH powyżej 8,2 – kationowymienne. Na przykład mechanizm usuwania jonów arsenianowych z roztworów wodnych tego adsorbentu jest zbliżony do mechanizmu usuwania arsenianów na słabo zasadowych anionitach [5,6,7]. Aktywny tlenek glinu znacznie rzadziej stosowany jest w oczyszczaniu wody niż węgle aktywne, aczkolwiek używa się go do usuwania nieorganicznych zanieczyszczeń, takich jak: fluorki, arsen, selen i krzemiany. Komisja Europejska dopuściła aktywny tlenek glinu jako materiał sorpcyjny do usuwania jonów fluorkowych z wody. Ponadto adsorpcja na aktywnym tlenku glinu została zaproponowana przez EPA (Environmental Protection Agency – Agencja Ochrony Środowiska) jako skuteczna i tania technologia usuwania arsenu i selenu z wody pitnej zaliczana do najlepszych dostępnych technik BAT [8-11]. Aktywny tlenek glinu może stać się sorbentem częściej używanym ze względu na coraz częstsze występowanie arsenu obok żelaza i manganu w ujęciach wód podziemnych [12]. Forma występowania arsenu w wodzie zależy od pH. Występuje głównie w połączeniach nieorganicznych w postaci arseninów lub arsenianów. W zakresie pH około 6-9 w wodzie obecne są arseniany będące produktami dysocjacji H_3AsO_4 . Kwas arsenawy (H_3AsO_3) jest główną formą występowania As(III) w wodach naturalnych, natomiast przy $pH > 9,2$ dominują arseniny. O zastosowaniu aktywnego tlenku glinu jako sorbentu do usuwania arsenu decydują wartościowości arsenu, gdyż adsorbent ten jest jedynie skuteczny w usuwaniu związków As(V). Przed adsorpcją wymagane jest utlenienie As(III) do As(V), co zwykle uzyskuje się stosując jako utleniacz chlor dodawany do oczyszczanej wody przy pH około 8,6.

Biorąc pod uwagę coraz większe zanieczyszczenie wód

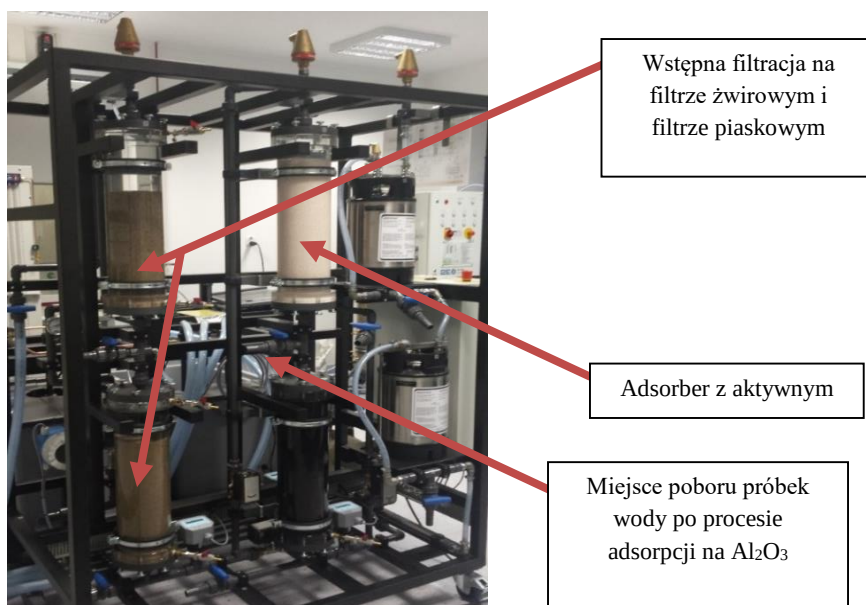
podziemnych, które postępuje wraz z rozwojem miast, a następnie ośrodków przemysłowych do wód zaczęto odprowadzać coraz więcej szkodliwych substancji. Obecnie głównymi źródłami zanieczyszczeń chemicznych wód podziemnych są ścieki przemysłowe, które zawierają m.in. sole metali ciężkich, w tym sole arsenu. Wielu autorów testowało i sprawdzało efektywność usuwania arsenu, jonów fluorkowych na aktywnym tlenku glinu [13-17]. Su i in. (2008) testowali aktywny tlenek glinu w zastosowaniu do usuwania z wody: As (V), Se (IV), i V (V) w zależności od różnych wartości pH i obciążenia ładunkiem sorbatu [13]. Natomiast grupa badawcza Naiyi [18] prowadzili badania aplikacyjne realizowane przy użyciu próbek ścieków przemysłowych zawierających Cd (II) i Pb (II), które wykazały przydatność aktywowanego tlenku glinu do oczyszczania ścieków z wymienionych metali. Kartinen i Martin [19] przeprowadzili badania pilotażowe nad usuwaniem arsenu z wody zawierającej As(III) na poziomie około $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, używając jako adsorbentu aktywnego tlenku glinu. Wyniki tych badań wskazują na możliwość 50% zmniejszenia stężenia As, a w przypadku utlenienia całego zawartego w wodzie As(III) do As(V) umożliwia 70% zwiększenie pojemności złoża adsorbenta [7,19]. Wang i in. (2009) wykazali, że aktywny tlenek glinu ma większe zdolności adsorpcyjne jonów fosforanowych (V) w porównaniu do innych anionów takich jak jony siarczanowe (VI) czy jony chlorkowe. Zespół badawczy Wang porównał usuwanie fosforanów (V) na aktywnym tlenku glinu oraz na piasku kwarcowym i węgla aktywnym. Stwierdzono, iż Al_2O_3 lepiej nadaje się do usuwania fosforanów (V) ponieważ na jego powierzchni istnieje więcej mikroporów, przez to ma większą powierzchnię aktywną w przybliżeniu $300\text{m}^2/\text{g}$ [20]. Jednakże w literaturze brak jest danych dotyczących

usuwania innych podstawowych i powszechnych zanieczyszczeń obecnych w wodzie podziemnej w procesie adsorpcji na aktywnym tlenku glinu. W celu możliwości zastosowania aktywnego tlenku glinu w układach technologiczny należałoby, sprawdzić go pod kątem efektywności usuwania także powszechnych zanieczyszczeń obecnych w wodzie. Celem pracy była ocena efektywności usuwania podstawowych zanieczyszczeń wód podziemnych w procesie adsorpcji na aktywnym tlenku glinu wyrażonych parametrami takimi jak: pH, stężenie O_2 , przewodność elektrolityczna, stężenie SO_4^{2-} , stężenie NO_3^- , stężenie PO_4^{3-} , stężenie Cl^- , barwa, mętność, stężenie żelaza, stężenie manganu, $ChZT_{Mn}$, twardość ogólna, twardość wapniowa, twardość magnezowa, zawartość substancji rozpuszczonych. Określono także możliwości zastosowania Al_2O_3 w układach technologicznych uzdatniania wody.

2. Materiały i metody

Badania zostały przeprowadzone w laboratorium Katedry Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska Politechniki Białostockiej. Obejmowały badanie parametrów zanieczyszczeń wody po wstępnej filtracji na żwirze i piasku oraz wody oczyszczonej po procesie adsorpcji na aktywnym tlenku glinu. Zabieg ten pozwolił na określenie efektywności usuwania poszczególnych zanieczyszczeń na aktywnym tlenku glinu w badanym układzie technologicznym. Eksperyment mający na celu ocenę efektywności usuwania poszczególnych zanieczyszczeń w procesie adsorpcji na aktywnym tlenku glinu przeprowadzono za pomocą modelu badawczym CE 581 firmy G.U.N.T. Hamburg. Na rysunku 1 przedstawiono model badawczy.

Rysunek 1. Model badawczy z zaznaczonym adsorberem wypełnionym aktywnym Al_2O_3



Źródło: Opracowanie własne

W modelu CE 581 filtry i adsorbery mają identyczną budowę – są złożone z przezroczystych rurek z PMMA. Ich wymiary to: średnica zewnętrzna około 200 mm, średnica wewnętrzna około 150 mm, wysokość: około 620 mm. Ich górne i dolne końce są uszczelnione kołnierzami z PCW. Kołnierze są zabezpieczone śrubami radełkowanymi. Dolne kołnierze są wyposażone w zintegrowane łożyska do utrzymywania materiału filtracyjnego (żwiru i piasku) oraz adsorbentów. Kołnierze filtrów są wyposażone w kurki do pobierania próbek wody. Urządzenie CE 581 jest regulowane i sterowane za pomocą dedykowanego oprogramowania, które należy zainstalować na komputerze przed rozpoczęciem pracy.

Woda pobierana na cele eksperymentu to woda podziemna z przemysłowego ujęcia wody Białostockich Zakładów Przemysłu

Bawelnianego w Fastach. Jest to jedno z trzech znaczących ujęć wód podziemnych zaliczane do Głównego Zbiornika Wód Podziemnych (GZWP nr 218), który jest podstawowym rezerwuarem wód pitnych aglomeracji białostockiej. Głębokość ujęcia to około 52,5 m. Woda przed oczyszczaniem na aktywnym tlenku glinu, była poddawana filtracji na żwirze o granulacji 1-2 mm i piasku o granulacji 0,4-0,8 mm. W wodzie przefiltrowanej przez żwir i piasek oraz po procesie adsorpcji na Al_2O_3 oznaczono następujące parametry:

- barwa, mętność metodą spektrofotometryczną za pomocą spektrofotometru HACH DR4000V;
- stężenie żelaza, stężenie manganu metodą absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu za pomocą spektrometru absorpcji atomowej Thermo Scientific iCE3400;
- pH, przewodność elektrolityczną, potencjał redoks metodą potencjometryczną za pomocą miernika wieloparametrowego WTW InoLab® Multi 9430;
- stężenie O_2 za pomocą tlenomierza HACH Session 156;
- stężenie chlorków, twardość ogólna, twardość magnezowa oraz wapniową metodą miareczkową;
- ChZT_{Mn} metodą z zastosowaniem manganianu(VII) potasu zgodnie z normą PN/C-04578.02.

3. Wyniki badań i dyskusja

Pomimo wieloletnich badań problem skutecznego oczyszczania wód podziemnych z zanieczyszczeń zarówno podstawowych jak i specyficznych jest nadal aktualny. Poszukuje się ciągle nowych, skutecznych metod usuwania z wody różnych związków, w tym związków

arsenu, jonów fluorkowych, seleniu. Niestety większość badaczy testuje materiały sorpcyjne pod kątem jednego wybranego zanieczyszczenia, nie oceniając ogólnego wpływu na podstawowe, powszechne składniki oczyszczanej wody. Efektywność usuwania wybranej substancji dodatkowo komplikuje zróżnicowany skład chemiczny wód podziemnych. Inna technologia oczyszczania powinna być stosowana dla wód zawierających niższe i wyższe stężenia zanieczyszczeń, natomiast inna, gdy w wodach występują gazy rozpuszczone, azot amonowy, podwyższoną barwą i mętnością, podwyższoną twardość ogólna czy wapniowa bądź trudno rozkładane związki organiczne [21]. Celowym zatem wydało się przeprowadzenie badań i dokonanie oceny przydatności aktywnego tlenu glinu do oczyszczania wód podziemnych.

W oparciu o przeprowadzone badania (tabela 1.) stwierdzono, iż potencjał redox wody po procesie adsorpcji na Al_2O_3 nieznacznie spadał w każdej z trzech serii badawczych. Największą różnicę zaobserwowano w serii II i III, wyniosła ona po 35,1 mV. Wartość potencjału redox daje zbliżoną informację o zawartości substancji redukujących i utleniających obecnych w oczyszczanej wodzie. Spadek wartości potencjału świadczy o zmniejszeniu zawartości substancji utleniających, wzrasta natomiast zawartość wolnych elektronów, które mogą przyłączać się do atomów i redukować ich stopień utlenienia. Nadal dodatnia wartość potencjału wody po procesie adsorpcji na Al_2O_3 , oznacza że dany roztwór ma silniejsze własności utleniające niż redukujące. Zmniejszenie potencjału w wyniku przepływu wody przez kolumnę wypełnioną aktywnym tlenkiem glinu świadczy o zmianach w stężeniu chlorków, dwutlenku węgla, siarkowodoru lub kwasów organicznych [22].

Woda oczyszczona po procesie adsorpcji na Al_2O_3 charakteryzowała się nieznacznie zwiększonym odczynem pH. Zaobserwowano to w każdej z trzech serii badawczych (tabela 1.). Średni wzrost pH wyniósł 0,23. Zmiany pH wody związane są z charakterem badanego adsorbentu. Aktywny tlenek glinu ma charakter amfoteryczny, tworzą się na jego powierzchni wodorotlenki, które podnoszą odczyn przepływającej przez złożę adsorpcyjnej wody.

Stężenie tlenu rozpuszczonego utrzymywało się na podobnym poziomie przed procesem adsorpcji na aktywnym tlenku glinu i po procesie adsorpcji. We wszystkich seriach badań stężenie tlenu rozpuszczonego wahało się w granicach 7,1 – 8,9 mg O_2/l . Zmiana stężenia przed i po procesie średnio wynosiła 0,14 mg O_2/l .

We wszystkich seriach badawczych zaobserwowano nieznaczny spadek przewodności elektrolitycznej wody, który średnio wyniósł 22,67 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Największą różnicę w przewodności zaobserwowano w I serii badań, różnica ta wyniosła 26 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Zmniejszenie przewodności wody oznacza nieznaczny ogólny spadek zanieczyszczenia wody.

Podczas oczyszczania wody na Al_2O_3 stwierdzono (tabela 1.) wzrost stężenia siarczanów (VI). Stężenie wzrosło średnio o 20,64 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. Powodem tego zjawiska mogło być pierwotne zanieczyszczenie granulowanego tlenku glinu podczas procesu produkcji granulatu.

Stężenie azotanów (V) średnio zmniejszyło się w wyniku procesu adsorpcji o 2 mg NO_3/l (tabela 1.). Efektywność usuwania była równa 46,5% (rysunek 2.) biorąc pod uwagę wszystkie serie badań. Natomiast najlepszy efekt usunięcia stwierdzono w I serii badań, w której stężenie azotanów (V) zmniejszyło się z 6,7 do 1,1 mg NO_3^-/l .

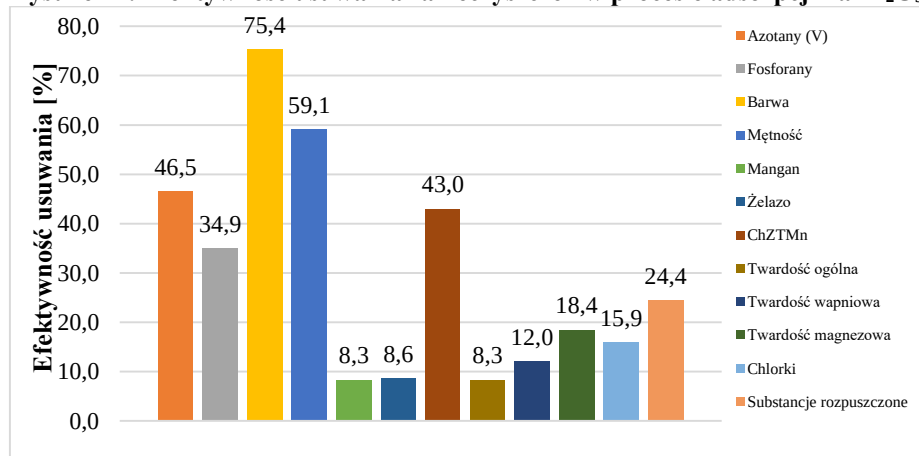
Tabela 1. Zmiany poszczególnych parametrów wody po procesie adsorpcji na aktywnym tlenku glinu

Parametr [jednostka]	I seria		II seria		III seria		Średnia - Piasek	Średnia - Al ₂ O ₃	Efektywność usuwania [%]
	Piasek	Al ₂ O ₃	Piasek	Al ₂ O ₃	Piasek	Al ₂ O ₃			
Potencjał redox [mV]	162	158	147,1	112	157,1	122	154,07	132,00	-
pH	7,8	8	7,85	8,11	7,96	8,18	7,87	8,10	-
O ₂ [mg/l]	7,2	7,1	7,2	7,1	8,9	8,7	7,77	7,63	-
Przewodność [μS/cm]	483	457	484	463	484	463	483,67	461,00	4,7
SO ₄ ²⁻ [mg/l]	0,2	16,7	6,1	28,8	6,1	28,8	4,13	24,77	-
NO ₃ ⁻ [mg/l]	6,7	1,1	3,1	2,9	3,1	2,9	4,30	2,30	46,5
PO ₄ ³⁻ [mg/l]	10,81	4,7	5,86	4,51	5,86	5,45	7,51	4,89	34,9
Barwa [mg Pt/l]	37	16	48	3	41	12	42,00	10,33	75,4
Mangan [mg Mn/l]	0,0395	0,0362	0,0368	0,0341	0,0393	0,0357	0,0385	0,0353	8,3
Żelazo [mg Fe/l]	0,042	0,054	0,18	0,16	0,22	0,19	0,15	0,13	8,6
ChZT _{Mn} [mg O ₂ /l]	3	1,5	3,5	2,1	3,5	2,1	3,33	1,90	43,0
Twardość ogólna [mg CaCO ₃ /l]	468	432	399	391	402	341	423,00	388,00	8,3
Twardość wapniowa [mg Ca/l]	31,26	28,06	42,56	36,87	38,67	34,06	37,50	33,00	12,0
Twardość magnezowa [mg Mg/l]	37,91	35,48	34,57	31,45	34,94	20,74	35,80	29,22	18,4
Cl ⁻ [mg/l]	16	14	16	12	12	11	14,67	12,33	15,9
Mętność [NTU]	2,02	0,83	2,76	1,03	1,89	0,87	2,22	0,91	59,1

Źródło: Badania własne

Azotany (V) w uzdatnianiu wody najczęściej usuwa się za pomocą wymiany jonowej, odwróconej osmozy, biologicznej denitryfikacji bądź chemicznej redukcji [23,24]. Proces wymiany jonowej usuwa nie tylko azotany (V), ale też siarczany (VI) z oczyszczanej wody, generuje także ścieki powstałe z regeneracji jonitów, które bogate są w oba aniony i przed zrzutem do odbiornika powinny być oczyszczone. Natomiast odwrócona osmoza ma względną przewagę nad wymianą jonową w możliwości separacji i zagęszczania składników zawartych w wodzie bez ingerencji w strukturę cząsteczkową tych związków. Jednakże zastosowanie obu tych procesów specjalnie do usuwania azotanów (V) jest ograniczane, ponieważ są one relatywnie drogie i powstające ścieki o wysokich stężeniach różnych substancji stanowią potencjalne zagrożenie, które należy unieszkodliwiać [23]. Zastosowanie adsorpcji na aktywnym tlenku glinu może stanowić alternatywę w porównaniu do przedstawionych metod usuwania jonów azotanowych (V) z wody. Efektywność adsorpcji azotanów (V) na aktywnym tlenku glinu jest uwarunkowana licznym mikroporami na powierzchni granulatu, które znacznie zwiększają powierzchnię właściwą materiału sorpcyjnego [20].

Rysunek 2. Efektywność usuwania zanieczyszczeń w procesie adsorpcji na Al_2O_3



Źródło: Opracowane własne

Drugim w kolejności najlepiej usuwalnym anionem w badanym procesie adsorpcji na Al_2O_3 jest anion fosforanowy (V). Średnia efektywność usuwania fosforanów (V) wyniosła 34,9% (rysunek 2.). Najlepszy efekt usunięcia PO_4^{3-} z oczyszczanej wody uzyskano w I serii badań, wówczas stężenie fosforanów (V) zmniejszyło się z 10,81 do 4,70 mg PO_4^{3-} /l. Badania Wanga i in. (2009) wykazały, że aktywny tlenek glinu charakteryzuje się dużym powinowactwem adsorpcji do anionów fosforanowych (V) [20]. Stwierdzili oni, że ilość i objętość mikroporów decydują o wewnętrznej powierzchni adsorpcji, a rozmiar porów o wymiarze adsorbowanych cząsteczek. Porównali piasek kwarcowy i węgiel aktywnym z tlenkiem glinu, oba te adsorbenty mają niewielką powierzchnię mikroporów, co poskutkowało bardzo niską efektywnością adsorpcji fosforanów (V) w przeprowadzonych testach przez grupę badawczą Wanga (2009). Powierzchnia właściwa aktywowanego tlenku glinu jest większa niż piasku kwarcowego i węgla aktywnego. Ponadto już Xie i in. (2005) stwierdził, że gdy powierzchnia właściwa jest większa, to zdolność adsorpcji jest także znacznie większa [25]. według Wanga i in. (2009) przyczyną znacznej adsorpcji fosforanów (V) na aktywnym tlenku glinu jest wartość izoelektryczna pH na powierzchni adsorbentu, która wynosi powyżej 7 (co oznacza występowanie ładunku elektrycznego na powierzchni Al_2O_3), pozwala to na powierzchniową wymianę jonową – jonów OH^- i PO_4^{3-} [25].

Analizując zmiany parametrów takich jak: barwa, mętność i ChZT_{Mn} można stwierdzić, iż efektywność ich usuwania jest znaczna (rysunek 2.), wynosi odpowiednio: 75,4%, 59,1% i 43%. Średnie

zmniejszenie barwy wyniosło 31,67 mg Pt/l, mętność 1,31 NTU, natomiast ChZT_{Mn} 1,43 mgO_2/l .

Stężenie żelaza i manganu zmniejszyło się o niecałe 10% po procesie adsorpcji na Al_2O_3 . W przypadku żelaza efektywność usuwania wyniosła 8,6%, natomiast w przypadku stężenia manganu 8,3%. Zdolność usuwania żelaza i manganu przez aktywny tlenek glinu jest niewielka, co mogło być podyktowane niewielkim stężeniem wejściowym w wodzie tych zanieczyszczeń. Porównując efektywność usuwania żelaza i manganu na aktywnym tlenku glinu do efektu usunięcia tych zanieczyszczeń poprzez złoża takie jak Greensand, Cristal Right czy Birm można stwierdzić, iż Al_2O_3 nie nadaje się do zmniejszania stężenia tych pierwiastków [21]. Należałoby nieznacznie podnieść odczyn pH wody oczyszczanej i ponownie sprawdzić usuwalność żelaza i manganu na aktywnym tlenku glinu.

Stężenie chlorków w wyniku adsorpcji na aktywnym tlenku glinu zmienia się w niewielkim stopniu. Zaobserwowano średnie zmniejszenie stężenia chlorków o 2,34 mg Cl^-/l . Natomiast efekt usunięcia chlorków biorąc pod uwagę wszystkie trzy serie badawcze wyniósł 15,9%. W porównaniu do efektu usunięcia jonów fosforanowych (V) i azotanowych (V) efektywność usuwania jonów chlorkowych jest znacznie mniejsza, prawdopodobnie wynika to z faktu innego, mniejszego oddziaływania jonów Cl^- z powierzchnią adsorbenta.

W procesie adsorpcji na Al_2O_3 nastąpiło zmniejszenie twardości ogólna, magnezowej i wapniowej. Efekt usunięcia twardości ogólnej wyniósł 8,3%, twardości magnezowej 12%, a twardości wapniowej 18,4% (rysunek 2.).

4. Podsumowanie i wnioski

Podsumowując aktywnym tlenek glinu jest głównie stosowany do usuwania arsenu i jonów fluorkowych z wody, przez co w Polsce nie jest powszechnie stosowany, ponieważ problem zanieczyszczenia wód infiltracyjnych czy podziemnych jonami fluorkowymi nie występuje, a związkami arsenu jest niewielki i występuje tylko na niektórych obszarach kraju. Jednakże, wzrost zanieczyszczenia antropologicznego może przyczynić się do wzrostu zanieczyszczenia wód związkami arsenu, stąd przeprowadzono powyższe badania określające efektywność usuwania innych powszechnie występujących zanieczyszczeń w wodzie ujmowanej na cele zaopatrzenia ludności w wodę pitną. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w procesie adsorpcji na Al_2O_3 najlepiej usuwana jest barwa, mętność, stężenie ChZT_{Mn} , stężenie jonów azotanowych (V) oraz stężenie jonów fosforanowych (V). Właściwości te nadają tlenkowi glinu specyficznych możliwości zastosowania, kształtujących się między złożami węglowymi, które dobrze usuwają zanieczyszczenia organiczne, a złożami zeolitowymi, charakteryzującymi się dobrym efektem usuwania zanieczyszczeń nieorganicznych np. stężeń anionów, bądź podwyższonych stężeń poszczególnych pierwiastków.

Wadą aktywnego tlenku glinu w powszechnym zastosowaniu jest możliwość wtórnego zanieczyszczenia wody oczyszczanej jonami glinu Al^{3+} , które są toksyczne i akumulują się w organizmie człowieka. W celu zastosowania aktywnego tlenku glinu w układach technologicznych uzdatniania wody, należałoby po procesie adsorpcji na tym materiale zastosować wymiennik jonowy bądź doczyszczającą kolumnę adsorpcyjną z innym adsorbującym jony glinu złożem. Kolejnym negatywnym aspektem stosowania Al_2O_3 do oczyszczania wody jest regeneracja

i neutralizacja zużytego złoża. Kolumnę adsorpcyjną z Al_2O_3 należy płukać NaOH o stężeniu około 4%. W wyniku regeneracji stwierdzono, iż pojemność adsorpcyjna aktywnego tlenku glinu zmniejsza się w przybliżeniu o 10-15% po każdej kolejnej regeneracji [3]. Następną wadą jest fakt, iż zużyte czynniki regenerujące oraz sam adsorbent są toksyczne i należy je utylizować przed składowaniem.

1. Zastosowanie aktywnego tlenku glinu jako sorbentu w układach technologicznych uzdatniania wody może zwiększyć efektywność usuwania jonów azotanowych (V) i jonów fosforanowych (V), co potwierdzają przeprowadzone badania, w który uzyskano zmniejszenie stężenia odpowiednio o: 46,5% i 34,9%. Fakt ten tłumaczą, właściwości fizyczne Al_2O_3 jako materiału filtracyjnego.
2. W przypadku wskaźników wody takich jak: barwa, mętność i ChZT_{Mn} , charakteryzujących zanieczyszczenia organiczne zaobserwowano znaczne zmniejszenie tych parametrów w wyniku adsorpcji na Al_2O_3 .
3. Efektywność usuwania żelaza i manganu na złożu z aktywnego Al_2O_3 jest nieznaczna, sorbent ten nie nadaje się do usuwania z wody związków żelaza i manganu.
4. Proces adsorpcji zanieczyszczeń na Al_2O_3 nie powinien być stosowany jako końcowy etap uzdatniania wody, ponieważ mogą zostać uwalniane do oczyszczanej wody jony Al^{3+} .

Literatura:

1. Iqbal M. J., Ashiq M. N.: *Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal*. Journal of Hazardous Materials, B139, 2007, 57-66.

2. Dulman V., Cucu-Man S. M.: *Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust*, Journal of Hazardous Materials, 162, 2009, 1457-1464.
3. Kowal A. L., Świdarska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2005.
4. Anielak A. M.: *Wysokoefektywne metody oczyszczania wody*, PWN, Warszawa 2015.
5. Hering J. G., Chen P., Wilkie J. A., Elimelech M., Liang S.: *Arsenic removal from drinking water during coagulation*, American Water Works Association. 96, 2004, str. 106-114.
6. Mc Neill L.S., Edwards M.: *Predicting arsenic removal during metal hydroxide precipitation*, American Water Works Association, 87, 1995, str. 105-113.
7. Bratek Ł., Czaplicka M., Kurowski R.: *Metody usuwania arsenu i jego związków z wód*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 53, 2012, str. 73-88.
8. Davis S.A., Misra, M.: *Transport model for the adsorption of oxyanions of selenium (IV) and arsenic (V) from water onto lanthanum-and aluminum-based oxides*, Journal of Colloid and Interface Science, 188(2), 1997, str. 340-350.
9. Singh T.S., Pant K. K.: *Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina*, Separation and Purification Technology, 36, 2004, str. 139-147.
10. US EPA, *Removing Multiple Contaminants from Drinking Water: Issues to Consider*, 2007, EPA 816-H-07-004.
11. Lin T. F., Wu J. K.: *Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics*, Water Research, 35, 2001, str. 2049-2057.

12. Postawa A., Jeż-Walkowiak J., Pruss A., Wątor K.: *Arsen w wodach podziemnych okolic Lublina*, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 445, 2011, str. 495-504.
13. Su T., Guan X., Gub G., Wang J., *Adsorption characteristics of As(V), Se(IV), and V(V) onto activated alumina: Effects of pH, surface loading, and ionic strength*, Journal of Colloid and Interface Science, 326, 2008, str. 347-353.
14. George S., Pandit P., Gupta A.B., *Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption – Modeling and simulation studies*, Water Research 44, 2010, str. 3055-3064.
15. Singh T. Pant K. L.: *Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina*, Separation and Purification Technology, 36, 2004, str. 139–147.
16. Pal A, Paknikar K. M.: *Bioremediation of arsenic from contaminated water*, in: Satyanarayana T et. al. Microorganisms in environmental management: microbes and environment. Springer, New York 2012, str. 447–523.
17. Lescano M. R., Passalia C., Zalazar C. S., Brandi R. J.: *Arsenic sorption onto titanium dioxide, granular ferric hydroxide and activated alumina: Batch and dynamic studies*, Journal of Environmental Science and Health, 50, 2015, str. 424–431.
18. Naiya T. K., Bhattacharya A. K., Das S. K.: *Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina*, Journal of Colloid and Interface Science, 333, 2009, str. 14–26.
19. Kartin Ch., Martin J.: *An overview of arsenic removal processes*, Desalination, 103, 1995, str. 79.

20. Wang J., Zhang Y., Feng C., Li J., Li G.: *Adsorption capacity for phosphorus comparison among activated alumina, silica sand and anthracite coal*, Journal Water Resource and Protection, 4, 2009, str. 260-264.
21. Skoczko I., Piekutin J., Roszczenko A.: *Usuwanie z wody związków żelaza i manganu*, Rocznik Ochrona Środowiska, 17, 2015, str. 1587–1608.
22. Kowal L. A., Leszczyńska D.: *Zastosowanie ciągłego monitoringu do kontroli wód*, Ochrona Środowiska, 22, 1984, str. 23-27.
23. Żeglin-Kurbiel K., Wójcik W.: *Problematyka występowania i usuwania azotanów z wód*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, wrzesień, 2007, str. 28-32.
24. Huang C.-P., Wang H.-W., Chiu P.-C.: *Nitrate reduction by metallic iron*, Water Research, Vol. 32, 8, 1998, str. 2257-2264.
25. Xie H., Jia W. B., Wu Z. G.: *Performance of activated aluminum oxide as a fluorine-removal agent*, Journal of Huazhong University of Science and Technology, Vol. 34, No. 5, 2005, str. 644–646.

dr hab. inż. Elżbieta Skorbiłowicz¹⁾, dr hab. inż. Mirosław Skorbiłowicz²⁾
inż. Emilia Zamojska³⁾, inż. Paulina Wójtowicz⁴⁾

Politechnika Białostocka

ul. Wiejska 45 A 15-351 Białystok

Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska

ul. Wiejska 45 A, 15 – 354 Białystok

¹⁾e.skorbiłowicz@pb.edu.pl ²⁾m.skorbiłowicz@pb.edu.pl

³⁾ezamojska1992@gmail.com ⁴⁾paulinawojtowicz92@wp.pl

Zagrożenia wód substancjami ropopochodnymi

Water hazard petroleum substances

Słowa kluczowe: wody podziemne, wody powierzchniowe, substancje ropopochodne, zanieczyszczenia

Keywords: groundwater, surface waters, petroleum substances, pollution

Streszczenie: Ropa naftowa, to surowiec powszechnie wykorzystywany jako paliwo energetyczne i transportowe na całym świecie. Duże zapotrzebowanie na ropę naftową i produkty powstające z jej przeróbki, przyczyniło się do jej intensywnej eksploatacji. Procesy wydobywania, transport i przeróbka ropy naftowej mają negatywny wpływ na stan czystości wód powierzchniowych, jak i podziemnych. Składniki ropopochodne obniżają jakość wód i zaburzają procesy życiowe ekosystemów wodnych. Związki ropopochodne, które znajdują się w wodzie ujmowanej do celów spożywczych, zmieniają jej właściwości organoleptyczne. Najbardziej narażanymi obszarami na zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi są tereny, na których występują stacje paliw, stacje napraw i kontroli pojazdów. Istotnym problem są także katastrofy i awarie statków transportujących ropę naftową. Celem publikacji jest przedstawienie zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem środowiska wodnego ropą naftową i produktami jej przerobu, a także przeanalizowanie niebezpieczeństwa, jakie niesie za sobą kontakt i oddziaływanie ropy naftowej i jej związków na ekosystemy bytujące w wodach.

1. Wstęp

Ropa naftowa, to surowiec poznany i ceniony już kilka tysięcy lat temu przez Egipcjan. Wydobywającą się z wnętrza ziemi ciecz stosowali

do mumifikacji zwłok, a także jako paliwo do oświetlania pomieszczeń. 450 lat przed naszą erą, złoża ropy naftowej odkryto w Persji, zaś w Chinach istnieją dokumenty historyczne, w których pisano o ropie naftowej 200 lat przed naszą erą [1]. Jest ona szeroko wykorzystywana w przemyśle chemicznym i energetycznym. Duże zapotrzebowanie i zużycie substancji ropopochodnych przyczyniło się do intensywnego eksploataowania złóż ropy naftowej, powodując przy tym zagrożenie obniżenia czystości i jakości wód powierzchniowych i podziemnych. Duży wpływ na skażenie środowiska substancjami ropopochodnymi ma industrializacja, rozwój motoryzacji, a także stale rosnąca liczba punktów sprzedaży paliwa, często przetrzymywanego w nieszczelnych magazynach i zbiornikach [2]. Statystycznie, najczęstszą przyczyną występowania zanieczyszczenia środowiska jest rozlanie oleju. Właściwości oleju powodują, że ma on zdolność do szybkiego rozprzestrzeniania się na powierzchni zbiornika lub cieku wodnego, odcinając dopływ tlenu i dostęp światła do głębszych warstw wody [3].

Niekontrolowane wycieki ropy naftowej, powstających z niej paliw lub innych substancji, stanowią poważny problem ekologiczny. Związki ropopochodne przedostające się do wód powierzchniowych mają negatywny, toksyczny wpływ na naturalnie występujące w nich organizmy, a w przypadku organizmu ludzkiego wykazują charakter rakotwórczy [4,3].

Celem publikacji jest przedstawienie zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem środowiska wodnego ropą naftową i produktami jej przerobu, a także przeanalizowanie niebezpieczeństwa, jakie niesie za sobą kontakt i oddziaływanie ropy naftowej i jej związków na ekosystemy bytujące w wodach.

2. Charakterystyka niektórych produktów przetwarzania ropy naftowej

Ropa naftowa, to naturalna mieszanina węglowodorów, powstałych z materii organicznej, w procesie naturalnych reakcji biochemicznych, chemicznych, a także geochemicznych. Ropa naftowa jest substancją o charakterystycznym, intensywnym zapachu, żółtej, lekko zielonej lub czarnej barwie. Często dokładny skład poszczególnych substancji ropopochodnych nie jest dokładnie znany [23], więc przyjmuje się, że chemicznie, jest to jednorodna mieszanina węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych. Głównymi składnikami ropy, z której uzyskuje się inne paliwa są węglowodory nasycone [22]. W jej skład wchodzi także związki siarki, tlenu, azotu, związki metaloorganiczne oraz składniki mineralne [5].

Benzyna, to mieszanina węglowodorów wrząca w temperaturze około 200° C. Na właściwości fizykochemiczne benzyny ma wpływ obecność poszczególnych składników i związków chemicznych. Benzyna silnikowa powszechnie stosowana w motoryzacji jest mieszaniną węglowodorów aromatycznych, naftenowych, a także parafinowych. Najistotniejsze są węglowodory aromatyczne i izoparafinowe [6].

Oleje mineralne, otrzymuje się w procesie rafinacji rozpuszczalnikami, na przykład fenolem, jak również w procesie hydrokrakingu lub hydrrafinacji, sposoby te umożliwiają pozbycie się niektórych szkodliwych składników [7].

Parafiny to mieszanina alkanów, które w cząsteczce zawierają od 16-48 atomów węgla. Substancja ta wydziela się z ciężkich frakcji ropy naftowej. Parafina charakteryzuje się jasną barwą, nie rozpuszcza się w

wodzie i alkoholu etylowym, nie reaguje z kwasami i zasadami. Parafiny dzieli się na trzy rodzaje: ciekłą, miękka i twardą [8].

Asfalt, substancja bitumiczna powstająca w procesie przeróbki ropy naftowej, stała lub półstała substancja, pod wpływem ciepła ciągliwa i elastyczna. Asfalt ma ciemną barwę, najczęściej ciemnobrązowa lub czarną. Substancje bitumiczne nie reagują z wodą i wykazują właściwości adhezyjne. W skład bitumin wchodzi znaczne ilości węglowodorów, których długość przekracza 25 atomów węgla. W asfaltach występują także w niewielkich ilościach metale ciężkie np. nikiel, czy żelazo [9].

Koks naftowy, paliwo stałe otrzymywane w procesie krakingu, a także rekarbonizacji ciężkich frakcji olejowych. Paliwo to najczęściej wykorzystuje się w cementowniach i wapiennikach, stosuje się do produkcji grafitu elektrodowego. Wyodrębniono cztery rodzaje koksu naftowego: szary, kalcynowany, fluidalny, koks z procesu „Flexicoke”[9].

3. Toksyczność substancji ropopochodnych

Właściwości toksyczne jakie wykazuje ropa naftowa zależą od jej rodzaju i składu chemicznego. W przypadku organizmów żywych obserwuje się negatywne oddziaływanie ropy naftowej, wynikające z działania czynnika fizycznego i farmakologicznego. W przypadku czynnika fizycznego następuje zahamowanie dostępu substancji odżywiającej do organizmu, co ogranicza jego rozwój, a nawet może mieć skutki letalne. Farmakologiczny aspekt wynika z działania małocząsteczkowych substancji będących składnikami ropy naftowej. Badania naukowe wykazały, że najbardziej toksyczny jest olej lekki olej gazowy i nafta, toksyczność tych frakcji związana jest z występowaniem w nich benzenu i naftalenu. W przypadku długotrwałego oddziaływania na

organizm żywy ropy naftowej lub produktów jej przerobu, obserwuje się jej rakotwórcze i mutagenne działanie. Na toksyczność ropy naftowej ma także wpływ światła na trudno rozpuszczalne połączenie o większej masie cząsteczkowej. Takie zjawisko obserwuje się w przypadku antracenu, w warunkach naturalnych nie wykazuje on toksyczności, dopiero pod wpływem naświetlania antracen wykazuje bardzo wysoką toksyczność. W procesie fotoindukcji z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych powstają wolne rodniki, obserwuje się to w zbiornikach wodnych tylko w przypadku niezburzonej powierzchni zbiornika [9,10].

W przypadku olejów mineralnych, poziom toksyczności zależy od struktury ich komponentów, ale mimo to stwarzają one zagrożenie dla gleb i wód. W przypadku wód naturalnych określono umowne klasy zagrożenia: 0-roślinne i mineralne wysoko oczyszczone, 1-bazowe, 2-handlowe, 3-przepracowane. Im wyższa klasa, tym zagrożenie dla wód jest większe. Składnikami niebezpiecznymi i toksycznymi dla organizmu ludzkiego są węglowodory aromatyczne i nienasycone, a także związki zawierające siarkę, azot i tlen [1,11].

4. Źródła substancji ropopochodnych

Powszechne zapotrzebowanie i zużycie na ropy naftowej przyczynia się do coraz większego skażenia środowiska substancjami ropopochodnymi. Największe zanieczyszczenia obserwuje się w okolicach rafinerii, zakładów petrochemicznych i chemicznych, a także zakładów przemysłowych tj. koksownie.

Do głównych czynników mających wpływ na dostawanie się do wód substancji ropopochodnych można zaliczyć górnictwo naftowe, punkty sprzedaży i dystrybutory paliwa, warsztaty samochodowe,

transport, motoryzacja, przemysł petrochemiczny, a także katastrofy statków transportujących ropę naftową[1].

Zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi mogą być spowodowane występowaniem nieszczelności, a także awariami urządzeń znajdujących się pod ziemią. Substancje niebezpieczne mogą przedostawać się do wód wraz z wodami opadowymi, w których znajdują się związki ropopochodne [1].

Poddając analizie możliwość potencjalnego zanieczyszczenia wód powierzchniowych substancjami ropopochodnymi, powinno się uwzględniać rodzaj terenu, a także sposób jego zagospodarowania, w tym skłonność do erozji pod wpływem spływów powierzchniowych, stan zanieczyszczenia opadów atmosferycznych, charakter nawierzchni dróg, a także natężenie komunikacji. Na stężenie zanieczyszczeń w spływających wodach opadowych ma ilość i sposób zabiegów czyszczenia zlewni, sposób walki z gołoledzią, inwestycje budowlane prowadzone na terenie zlewni, pora roku, a także przebieg i charakter zjawisk atmosferycznych [12].

Dość powszechnie występującym problemem związanym z dostawaniem się do wód składników ropopochodnych są awarie związane z wyciekami ropy naftowej w sposób naturalny oraz antropogeniczny. Wyróżnia się wycieki surowej ropy naftowej i produktów jej przetworzenia. Wycieki surowca klasyfikuje się także ze względu na jego ilość jaka przedostała się do środowiska wodnego lub gruntowego: wyciek wielki, mały i średni. Wyróżnia się także wycieki do gruntu, do mórz i wód śródlądowych. Wielkie wycieki powstają głównie z przyczyn awarii technicznych sprzętu, w miejscach eksploatacji ropy, w miejscach jej magazynowania lub w przypadku awarii rurociągów [9].

Bardzo kontrowersyjnym i wybitnie niebezpiecznym źródłem zanieczyszczeń wód powierzchniowych (mórz i oceanów) substancjami ropopochodnymi są katastrofy statków transportujących ropę naftową. Niektóre chemiczne i fizyczne właściwości ropy naftowej i produktów z niej pozyskiwanych, powodują negatywne skutki przedostania się dużych ilości ropy do naturalnego środowiska morskiego, a także mają wpływ na intensywność toksyczności poszczególnych produktów ropopochodnych [12].

Zanieczyszczenia ropą naftową i substancjami ropopochodnymi na morzu powstają najczęściej w skutek awarii statków, platform wiertniczych, a także z powietrza z opadami atmosferycznymi. Statki są projektowane w ten sposób, aby w razie awarii ograniczyć wyciek substancji do wody, ale niestety nie wykluczają ich całkowicie. Liczne awarie i związane z nimi rozlewy ropy naftowej stały się problemem o globalnym zasięgu [1].

5. Substancje ropopochodne w wodach powierzchniowych i gruntowych

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które przedostały się do zbiornika lub cieku wodnego ze ściekami, zaburzają naturalne funkcjonowanie organizmów żyjących w tym ekosystemie. Biodostępność substancji ropopochodnych jest złożonym problemem, na który mają wpływ właściwości fizykochemiczne poszczególnych składników substancji [21]. Związki te mają zdolność do akumulowania się w tkankach zarówno zwierząt, jak i roślin bytujących w wodzie. W przypadku zwierząt, których temperatura ciała jest względnie stała, skutki działania WWA są podobne, jak w przypadku organizmu ludzkiego. Oblepione

substancjami ropopochodnymi pierze i sierść przestają spełniać swoją funkcję. W przypadku kontaktu skóry ze związkami ropopochodnymi następuje upośledzenie receptorów zmysłów, przez co pogarsza się odbiór bodźców ze środowiska. Pogarszają się także właściwości izolujące skóry, co może powodować wychłodzenie organizmu, a w konsekwencji jego śmierć. Węglowodory, które przedostały się do układu oddechowego zwierząt mogą powodować obrzęk płuc, a w przypadku układu pokarmowego obserwuje się podobne objawy, jak przy zatruciu benzyną. Węglowodory ciężkie pokrywają przewód pokarmowy blokując wchłanianie do organizmu substancji odżywczych. W przypadku ryb występujących w zanieczyszczonym zbiorniku wodnym, zagrożenie związane jest z pokryciem blaszek skrzeli substancją ropopochodną [9]. Wysokie stężenia związków ropopochodnych obecnych w wodzie mogą powodować różne wady rozwojowe ryb [24].

Zanieczyszczenie wód ropą naftową i jej związkami staje się problemem globalnym i coraz bardziej powszechnym. Skażenie wody zauważyć można nawet przyglądając się powierzchni zanieczyszczonej wody, zaobserwować można unoszącą się na powierzchni olejną plamę. Sumaryczną zawartość węglowodorów identyfikuje się używając wskaźników grupowych. W przypadku małego zanieczyszczenia wskaźniki mieszczą się w granicach 0,01- 1g/m³. W przypadku dużego zanieczyszczenia wartości wskaźników sięgają od kilku do kilkunastu g/m³[1].

Obecność w wodzie zanieczyszczeń ropopochodnych ma negatywny wpływ na jej właściwości organoleptyczne, zmiany naturalnych właściwości wody odczuwa się już od bardzo niskich stężeń rzędu 0,01 g/m³. Ogólna rozpuszczalność węglowodorów zależy od samej

struktury węglowodoru i maleje ze wzrostem masy cząsteczkowej. Najczęściej w wodach występują węglowodory aromatyczne takie jak benzen (Rys.1), toluen (Rys.2), ksylen (Rys.3) oraz etylobenzen (Rys.4). Węglowodory te charakteryzują się niską temperaturą wrzenia i dużą toksycznością, powodując destrukcję na poziomie komórkowym u organizmów wodnych. Węglowodory te wykazują lepszą rozpuszczalność niż węglowodory nasycone. W przypadku związków olefinowych obserwuje się pośrednie właściwości pomiędzy związkami parafinowymi i aromatycznymi. Udowodniono, że obecne w wodzie związki humusowe mają wpływ na rozpuszczalność związków ropopochodnych, przyspieszając ten proces nawet dwukrotnie. Zjawisko to opiera się na wbudowywaniu się tych związków w micelle koloidowe, które powstają na skutek powstawania międzycząsteczkowych asocjatów monomerów huminowych. Węglowodory, które przedostały się do środowiska wodnego ulegają w niej procesom fizycznym, chemicznym i biologicznym, które sukcesywnie prowadzą do ich rozkładu. W zależności od warunków, w jakich pojawiają się węglowodory, rozkład biochemiczny może przebiegać z udziałem lub bez udziału tlenu, a co za tym idzie mogą powstawać produkty rozkładu tlenowego i beztlenowego. W zbiornikach wodnych lub ciekach, w których stwierdza się wolny przepływ wody, przy nadmiernym zanieczyszczeniu olejami mineralnymi obserwuje się zupełny brak tlenu w warstwach przydennych. Okazuje się, że rozkładowi węglowodorów znajdujących się w wierzchnich warstwach wody sprzyja światło i zachodzące procesy fotochemiczne. Promieniowanie słoneczne sprzyja rozkładowi powierzchniowego filmu olejowego. Węglowodory aromatyczne, bez i z łańcuchami pobocznymi ulegają rozkładowi najszybciej.

Produktami rozkładu są kwasy tłuszczowe, których sole metali mają charakter powierzchniowo czynny, co sprzyja powstawaniu emulsji oleju w wodzie, czego dowodem jest duże stężenia oleju mineralnego zalegającego pod powierzchniowym nasłonecznionym filmem. Produktem rozkładu węglowodorów jest kwas salicylowy i jego pochodne. Bakteriobójcze właściwości kwasu salicylowego hamują biochemiczny rozkład węglowodorów i przebieg procesów mineralizacji [1].

Występowanie dużych stężeń związków ropopochodnych w wodach gruntowych stwarza zagrożenie dla organizmów żywych, występujących na skażonym obszarze. Ropa naftowa i produkty z niej powstające powodują całkowitą destrukcję struktury koloidalnej gleby, mają także negatywny wpływ na właściwości sorpcyjne gleby, co niesie za sobą obniżenie kondycji życia środowiska glebowego. Obserwuje się, że powstałe z przerobu ropy oleje blokują pory gruntu, co hamuje dostęp powietrza, oleje blokują także dostęp wody do korzeni roślin [14,15]. W zależności od właściwości fizycznych gleby, zanieczyszczenia węglowodorowe przenikają przez strefę aeracji do warstwy wodonośnej[25]. W związku z tym, część zanieczyszczenia osadza się na materiałach skalnych, a pozostała część wędruje do wody gruntowej. W warstwie wodonośnej obserwuje się dwa przypadki występowania zanieczyszczeń węglowodorowych- są to substancje o gęstości większej od wody lub gęstości mniejszej od wody. Pod wpływem grawitacji związki o gęstości większej od gęstości wody migrują do spągowych warstw wodonośnych, co przyczynia się do ograniczonego rozprzestrzeniania się w kierunkach horyzontalnych. Związki o gęstości mniejszej od gęstości wody dryfują na powierzchni wód podziemnych i wraz z nimi mogą przemieszczać się na znaczne odległości. Produkty pochodzenia naftowego

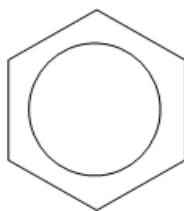
występują w wodach podziemnych w postaci: ciekłej, makroskopowo ciągłej plamy, przemieszczającej się pod wpływem naturalnego pola hydrodynamicznego; ciekłej rozpuszczonej w wodzie, ciekłej lub stałej i w postaci pary wodnej [16].

6. Substancje ropopochodne w wodach morskich

Ropa naftowa i jej pochodne, które przedostały się do wody morskiej, unoszą się na powierzchni ze względu na różnicę gęstości między wodą a związkami ropopochodnymi. Podczas unoszenia się dochodzi do parowania lekkich frakcji ropy naftowej, na to zjawisko ma wpływ temperatura wody, jak i powietrza. Rozlana ropa naftowa rozprzestrzenia się bardzo szybko, tworząc na powierzchni morza cienką warstwę, szacowano, że jeden litr ropy naftowej może pokryć powierzchnię morza w granicach od 1-10 tysięcy m². Plama powstała z rozlanej ropy naftowej przemieszcza się zgodnie z kierunkiem wiatru i prądem morskim i może osiadać na brzegu morza. Obserwuje się, że okolicach strefy rozlania ropy naftowej lub jej związków, występuje mniejsze falowanie wody, co przyczynia się do siadania ptaków morskich na skażonej powierzchni. W letnim okresie, w umiarkowanym klimacie, po około czternastu dniach ilość rozlanej, unoszącej ropy naftowej redukuje się prawie o połowę. W klimacie arktycznym rozlana ropa naftowa może zalegać na powierzchni wody nawet do kilkudziesięciu lat. Rozlana ropa naftowa ulega procesowi emulgacji. W skutek falowania wody i innych czynników może powstać emulsja ropy w wodzie albo wody w ropie. Emulsja wody w ropie jest trwałą formą i utrzymuje się nawet rok. Ciężkie frakcje ropy, mają zdolność sedymentowania na dnie i w litoralu, wiąże się z tym ryzyko spożywania węglowodorów przez ptaki razem z małżami, które są elementem łańcucha pokarmowego organizmów bytujących w toni

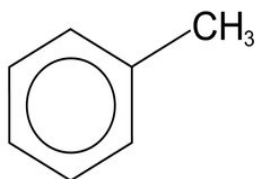
morskiej. Małże mają zdolność wydalanania związków ropopochodnych w postaci pseudofekalii, jest to niebezpieczne zjawisko, ponieważ prowadzi do akumulowania toksyn i ma związek z ich biodegradacją [13].

Ropa naftowa stwarza duże niebezpieczeństwo dla środowiska morskiego, ponieważ ma zdolność długiego utrzymywania się na powierzchni, ograniczając dostęp światła i odcinając dostęp tlenu do głębszych warstw toni, a co za tym idzie blokuje większość procesów biologicznych zachodzących w wodzie. Pod wpływem czynników fizycznych ropa naftowa rozwarstwia się na powierzchni morza, część wyparowuje i przy pomocy powietrza wędruje na duże odległości, a z opadem atmosferycznym powraca do morza, a także na ląd[1].



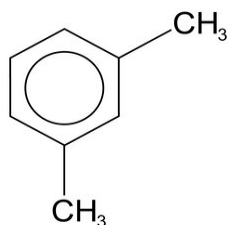
Rysunek 1. Benzen

Źródło: portalwiedzy.pl



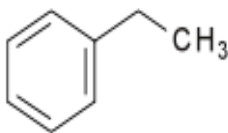
Rysunek 2. Toluen

Źródło: portalwiedzy.pl



Rysunek 3. m-Ksylen

Źródło: portalwiedzy.pl



Rysunek 4. Etylobenzen

Źródło: portalwiedzy.pl

7. Metody oczyszczania wód z substancji ropopochodnych

Istotne jest podjęcie działań mających na celu usuwanie zanieczyszczeń związkami ropopochodnymi, zarówno z wód powierzchniowych, jak i podziemnych. Istnieje szereg sposobów usunięcia zanieczyszczeń ropopochodnych ze środowiska wodnego. Ryzyko ekologiczne, jakie stwarza niekontrolowane zanieczyszczanie środowiska substancjami ropopochodnymi przyczyniło się do szukania, udoskonalania i opracowywania metod usuwania ropy naftowej i jej pochodnych z wód powierzchniowych i podziemnych [17].

Do usunięcia rozlanych produktów olejowych na powierzchni morza stosuje się metody takie jak: spalanie, topienie, sorbowanie, rozpraszanie i zbieranie oleju.

Spalanie ropy stosuje się tylko wtedy, kiedy jest ona świeża, w jej skład wchodzi lotne związki, a jej warstwa na powierzchni wody jest wystarczająco gruba. Spalanie jest procesem, który nigdy nie zachodzi do końca. W czasie spalania powstają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Aby zastosować metodę spalania, nie może dojść do wytworzenia się emulsji olejowo- wodnej.

Zatapianie ropy naftowej polega na połączeniu płamy z materiałem, który fizycznie wiąże się z olejem, zwiększa jego ciężar i powoduje opadanie na dno morza. Metoda ta posiada wiele wad, na przykład olej, który zatonął wciąż jest obecny w naturalnym środowisku wodnym.

Sorbowanie ropy naftowej rozlanej na powierzchni morza polega na użyciu materiału, który ma zdolność pochłaniania i ułatwia zebranie oleju. Metoda ta przeciwdziała rozprzestrzenianiu się olejów, a także ułatwia mechaniczne pozbycie się go z powierzchni, na której został rozlany. Metodę tę używa się w przypadku zanieczyszczeń wód przybrzeżnych, ponieważ metoda ta nie sprawdza się na pełnym morzu[18].

Dyspergowanie oleju stosuje się w celu usunięcia pozostałości z filmu olejowego. W tej metodzie używa się środków powierzchniowo czynnych – emulgatorów, substancji połączonych z rozpuszczalnikami, które mieszają się z olejem. Następnie mechanicznie wzburza się wodę zanieczyszczoną produktem olejowym. Tym sposobem usuwa się warstwę ropy naftowej rozlanej na powierzchni wody, a tym samym zmniejsza się ryzyko kontaktu ptactwa wodnego z zanieczyszczeniem. Niektóre źródła podają, że wadą tej metody jest toksyczne oddziaływanie niektórych związków powierzchniowo czynnych na organizmy wodne, a co za tym idzie opóźniają biologiczny proces degradacji zanieczyszczenia. Inni autorzy sugerują, że użyte w procesie związki chemiczne mogą wspomagać biochemiczny rozkład zanieczyszczeń węglowodorowych [3].

Zbieranie rozlanego produktu olejowego z powierzchni wody jest metodą najbardziej przyjazną środowisku, prowadzi ona do pozbycia się zanieczyszczenia z całego ekosystemu wodnego. Metodę tę prowadzi się w trzech etapach. Pierwszy etap polega na dostosowaniu barier pływających i zapór, co ma na celu zahamowanie rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia. Drugi etap polega na mechanicznym zebraniu zanieczyszczenia z powierzchni wody, proces prowadzi się tak, aby usunąć

jak największą ilość zanieczyszczenia z jak najmniejszą ilością wody. Po odseparowaniu zanieczyszczenia, woda z powrotem trafia do morza [18].

Metody oczyszczania wód gruntowych dzieli się na dwie kategorie: immobilizację zanieczyszczeń (izolacja i kontrola) i usuwanie zanieczyszczeń (dekontaminacja). Immobilizacja zanieczyszczeń, polega za zahamowaniu przemieszczania się zanieczyszczeń w środowisku wodno-gruntowym. Metodę tę stosuje się, aby czasowo ograniczyć lub zatrzymać rozprzestrzenianie się plamy zanieczyszczeń. Jest to metoda kontroli mobilności zanieczyszczenia, nie uwzględnia się jej jako metody oczyszczenia z węglowodorów. Stosuje się ją gdy z powodów ekologicznych lub techniczno- ekonomicznych nie można zlikwidować zanieczyszczenia. Immobilizację węglowodorów prowadzi się przy pomocy barier fizycznych, barier hydraulicznych i technik solidyfikacji plamy powstałej z węglowodorów. Bariery fizyczne są to przegrody, które wykazują niską przepuszczalność, a ich grubość zależna jest od tego jaką metodą zostały zbudowane, od głębokości, ciśnienia wody i składnika, jaki został użyty jako uszczelniacz. Bariery hydrauliczne to zespoły pionowych studni, drenów i rowów opaskowych. Używa się ich do kontrolowania ruchu plamy węglowodorowej, a podczas pompowania wody z poboru podziemnego podnoszą efekt oczyszczania. Bariery hydrauliczne montuje się często w połączeniu z barierami fizycznymi jako przegrodę mechaniczną, co podnosi skuteczność dekontaminacji. Prace nad usuwaniem zanieczyszczeń ropopochodnych należy prowadzić do tej pory aż ich stężenie w wodach podziemnych będzie bezpieczne dla środowiska, jak i zdrowia człowieka. Wyróżnia się dwie metody usuwania zanieczyszczeń in situ i ex situ. W przypadku metody in situ, związki ropopochodne są usuwane w miejscu, w którym doszło do skażenia nimi

wód. Metoda *ex situ* polega na wypompowaniu zanieczyszczenia w formie ciekłej, a obszar, na którym doszło do skażenia poddawany jest szeregowi czynności prowadzących do jego oczyszczenia.

Wyróżnia się trzy sposoby oczyszczania wód gruntowych *in situ*, a mianowicie oczyszczanie fizykochemiczne (oczyszczanie hydrauliczne, płukanie gruntu przez nawadnianie, wentylacja gruntu, ogrzewanie gruntu parą wodną), mikrobiologiczne i połączenie obu tych sposobów.

Oczyszczanie hydrauliczne zalicza się do metod *in situ*, wykorzystuje się w niej techniki wiertnicze, czerpie się wodę ze specjalnie zaprojektowanej studni lub studni, które powstały już wcześniej, ale przekształcone zostały do celów remediacyjnych. Woda, która została wypompowana poddawana jest oczyszczaniu i zwracana jest z powrotem do środowiska.

Unika się pompowania wody ze związkami naftowymi. Jako cel przyjmuje się oddzielne usunięcie zanieczyszczeń węglowodorowych przy jak najmniejszym wydobywaniu wody, realizuje się to przez użycie skimmerów, urządzeń do usuwania węglowodorów z powierzchni wody. Wyróżnia się dwa rodzaje skimmerów: grawitacyjny i selektywny. Do oczyszczania wód podziemnych używa się skimmera grawitacyjnego.

Płukanie gruntu prowadzi się, aby zwiększyć zdolność poruszania się zanieczyszczeń znajdujących się tym gruncie. Wyróżnia się infiltrację poprzez rowy, otwory pionowe i horyzontalne, zraszanie, zalewanie. Najczęściej do płukania gruntu stosuje się wodę czystą lub wodę zmieszaną z ze środkami powierzchniowo-czynnymi.

Wentylację gruntu prowadzi się aktywnie lub pasywnie. Wentylacja pasywna polega na naturalnym przepływie powietrza przez specjalne rury perforowane ułożone w strefie napowietrzania. Wentylacja

aktywna polega na wymuszeniu ruchu węglowodorów poprzez wywołania różnicy ciśnienia [20].

Ogrzewanie gruntu polega na wykorzystaniu pary wodnej, gdzie w czasie kontaktu z nią w stan lotny przechodzi większość zanieczyszczeń węglowodorowych. Proces ten prowadzi się wtedy, kiedy nie można wykorzystać procesu przedmuchiwania powietrzem.

Oczyszczanie mikrobiologiczne, czyli bioremediacja związana jest z występowaniem i właściwościami fizjologicznymi organizmów naturalnie bytujących na zanieczyszczonym terenie lub ich wprowadzeniu. Organizmy mają zdolność do rozkładu węglowodorów do prostych związków, takich jak woda i dwutlenek węgla[14,19].

8. Wnioski

1. Ilość zanieczyszczeń ropopochodnych trafiających do wód jest bardzo duża i wzrasta wprost proporcjonalnie do intensywności rozwoju cywilizacji. Duże zapotrzebowanie na energię i gwałtownie rozwijający się sektor energetyczny, motoryzacyjny i petrochemiczny na świecie spowodował wzrost poszukiwań nowych złóż ropy i jej eksploatację. Sposób wydobywania i transportu surowca stwarza ogromne ryzyko zanieczyszczenia wód powierzchniowych, podziemnych i gruntowych oraz morskich
2. Właściwości toksyczne ropy naftowej i jej związków stwarzają zagrożenie dla organizmów naturalnie występujących w wodach, a także są niebezpieczne dla człowieka. Ropa naftowa, jak i produkty jej przerobu rozlane na powierzchni zbiornika wodnego, odcinają dostęp tlenu i promieni słonecznych do głębszych warstw wody, czego następstwem jest zakłócenie lub całkowite zahamowanie procesów biologicznych, zachodzących w głębszych warstwach ekosystemu

wodnego. W wodach podziemnych, zanieczyszczenia węglowodorowe płyną przenika przez strefę aeracji do warstwy wodonośnej, część węglowodorów osadza się na materiale skalnym natomiast część trafia do wód gruntowych.

3. Niebezpieczeństwo, jakie niesie za sobą występowanie zanieczyszczeń ropopochodnych przyczyniło się do opracowania technik usuwania i oczyszczania wód powierzchniowych i podziemnych ze związków ropopochodnych. Istnieje szereg metod do zwalczania zanieczyszczeń spowodowanych rozlaniem ropy naftowej lub jej związków.
4. Problem, jakim jest niekontrolowany wyciek ropy naftowej, katastrofy statków transportujących ropę naftową, a nawet drobne awarie w punktach sprzedaży paliwa, wpłynął na podwyższenie świadomości ekologicznej społeczeństw na całym świecie i zmobilizował do podjęcia przeciwdziałania, zapobiegania i ograniczenia skutków skażenia środowiska wodnego ropą naftową i produktami ropopochodnymi.

Literatura:

1. Gierak A., *Zagrożenie środowiska produktami ropopochodnymi*, Ochrona Środowiska, 1995, str. 31-34
2. Gąsior D., Kirejczyk E., *Wykorzystanie procesów sorpcyjnych w oczyszczaniu wód z substancji ropopochodnych*, Prace ICiMB, 2015, nr 21, str. 7-21.
3. Piekutin J., Boruszko D., Wiater J., *Chemiczne usuwanie związków ropopochodnych z wody*, Śródkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, 2015, str. 1545–1553.

4. Małaczyński M.: *Nadzwyczajne zagrożenia środowiska cz. I Zagrożenia środowiska rozlewami olejowymi*, Szkoła Aspirantów Państwowej Straży Pożarnej, Kraków 1994.
5. Ćwiczenia Laboratoryjne z Chemii i Technologii Ropy Naftowej, Laboratorium II, Praca Zbiorowa, Skład frakcyjny ropy naftowej i jej produktów Wrocław, 1973.
6. Wysopal G.: Spalanie benzyn silnikowych w zakresie zanieczyszczeń silnika o zapłonie iskrowy, Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 2011.
7. Żółtkowski B.: *Oleje silnikowe w środowisku*, Polska Akademia Nauk, 2004, str. 324-332.
8. Encyklopedia techniki Chemia, WNT, Warszawa 1965.
9. Ofman P.: *Ocena stężenia węglowodorów ropopochodnych w wodzie rzeki Narew i Bug*, Praca magisterska, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, 2012.
10. Surygała J.: *Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze*, Oficyna Wydawnicza Politechnik Wrocławskiej, Wrocław 2001.
11. Merkiś J.: *Studium wpływu zużycia oleju na emisję związków toksycznych w szybkoobrotowych silnikach spalinowych*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1992.
12. Piekutin J.: *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi*, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, 2011, str. 1905-1914.
13. Meissner W.: *Ptaki jako ofiary zanieczyszczeń mórz ropą i jej pochodnymi*, Wiadomości ekologiczne, 2005.
14. Piechowiak K.: *Zanieczyszczenie wód gruntowych związkami ropopochodnymi*, Wodociągi i Kanalizacja, 2007.

15. Łepkowska M., Rabiej W.: *Biorekultywacja gruntów i wód gruntowych zanieczyszczonych substancjami węglowodorowymi*, międzynarodowe sympozjum Szkoleniowe Kierz, 1993.
16. Meissner W.: *Ptaki jako ofiary zanieczyszczeń mórz ropą i jej pochodnymi*, Wiadomości ekologiczne, 2005.
17. Radwoń K., Ślosorz Z., Rakowska J.: *Efekty środowiskowe usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych*, Technika i Technologia, 2012
18. Ćwiczenia laboratoryjne, Politechnika Gdańska Wydział Chemii, Katedra Technologii Chemicznej, Likwidacja rozlewów substancji ropopochodnych metodą sorpcyjną, 2009/2010.
19. Różański H., Włodkóvic D., *Skutki oddziaływania zanieczyszczeń ropopochodnych na środowisko przyrodnicze*, Wszechświat. Pismo przyrodnicze 2002.
20. Słlecki T., *Techniki i Technologie usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z gruntu i wód gruntowych*.
21. Redman A. D.: *Role of entrained droplet oil on the bioavailability of petroleum substances in aqueous exposures*, Marine Pollution Bulletin 97, 2015, str. 342–348,
22. Walczak B.: *Substancje ropopochodne w pyłe drogowym w Zielonej Górze*, Inżynieria Środowiska, nr 18, 2010.
23. Bierkens J., Geerts L.: *Environmental hazard and risk characterisation of petroleum substances: A guided “walking tour” of petroleum hydrocarbons*, Elsevier, 2014, str. 182–193.
24. Klok CH., Nordtug T., Jacqueline E. Tamis.: *Estimating the impact of petroleum substances on survival in early life stages of cod (Gadus morhua) using the Dynamic Energy Budget theory*, Elsevier, 2014.

25. Fąfara Z., Rychlicki S., *Wpływ właściwości gruntu na migrację węglowodorów na podstawie badań laboratoryjnych*, Wiertnictwo, nafta, gaz. Tom 22/2, 2005.

Piotr Zawadzki¹⁾, dr hab. inż. Mariusz Dudziak²⁾
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
¹⁾zawadzki.piotr@onet.eu, ²⁾mariusz.dudziak@polsl.pl

Zastosowanie węgla aktywnego na stacjach uzdatniania wody w Polsce - przegląd wybranych układów technologicznych

*Application of activated carbon in the water treatment plants
in Poland - an overview of selected technological systems*

Słowa klucze: węgiel aktywny, oczyszczanie wody, układy technologiczne

Keywords: activated carbon, water treatment, technological systems

Streszczenie: Pogarszająca się jakość wód powierzchniowych stanowiących źródła wody pitnej jak i zmieniające się normy jakości wody sprawiają, że podstawą technologii uzdatniania wody jest proces adsorpcji na węglu aktywnym. Jest to szczególnie istotne z uwagi na problem skutecznego usuwania z wody małocząsteczkowych związków organicznych jak i nieorganicznych. W ramach niniejszej pracy dokonano przeglądu wybranych układów technologicznych stacji uzdatniania wody stosujących proces adsorpcji na węglu aktywnym. Udokumentowano, że technologia uzdatniania wody oparta na procesie adsorpcji na węglu aktywnym w Polsce dotyczy również stacji uzdatniania wody podziemnej i/lub powierzchniowej. Poruszono także aspekt kosztów zastosowania tej technologii podczas uzdatniania wody pitnej w zależności od wydajności stacji. Oceniono wpływ wykorzystania filtrów węglowych w ciągu technologicznym na zużywanie chemikaliów, w tym koagulantów i dezynfektantów oraz na jakość wody pitnej poddawanej odbiorcy.

1. Wstęp

W ciągu ostatnich kilkunastu lat obok pogłębiającego się problemu ograniczenia dostępu do wody jako surowca, równocześnie zaczęło pojawiać się zagadnienie jakości wody, a nie tylko jej zasobów. Obecnie blisko 40% mieszkańców Ziemi odczuwa brak dostępu do wody, a w najbliższych latach, jak podaje ONZ, problem ten dotyczyć będzie aż 70% ludności [1].

Intensyfikacja przemysłu spowodowała, że ścieki odprowadzane są w coraz większych ilościach i stale zwiększa się poziom zanieczyszczenia wód, z których korzystają stacje uzdatniania wody. W roku 2014 w Polsce ścieków przemysłowych i komunalnych wymagających oczyszczania było 2124 hm³, z czego oczyszczonych 94,7% wymienionej liczby [2]. Na zanieczyszczenia obecne w ściekach, najbardziej narażone są wody powierzchniowe. W ściekach, oprócz domieszek, obecne są również licznie związki, głównie pochodzenia antropogenicznego. Zanieczyszczenia te wprowadzane są do wód wraz z nieoczyszczonymi ściekami, ale również z odciekami ze składowisk odpadów komunalnych, spływami powierzchniowymi z terenów rolniczych oraz innymi, wynikającymi między innymi z defektów rurociągów.

Zanieczyszczeniami antropogenicznymi występującymi w wodach naturalnych są głównie detergenty pochodzące z gospodarstw domowych, w tym produkty ich rozkładu, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) powstające w procesach spalania, produkty z przeróbki ropy naftowej, metale ciężkie, pierwiastki biogenne oraz pestycydy. Wszystkie te substancje należą do grupy mikrozanieczyszczeń, które mogą zakłócać prawidłowe funkcjonowanie organizmów żywych [3], ale przede wszystkim są trudne pod względem ich eliminacji z wody.

Stosowane do tej pory tradycyjne metody oczyszczania, w tym procesy chemicznego i biologicznego uzdatniania wody okazują się niewystarczające.

2. Normatywy dotyczące jakości wody pitnej

Integracja Polski z państwami Unii Europejskiej zakończona w 2004 roku podpisaniem traktatu akcesyjnego, spowodowała między innymi obostrzenie wymagań stawianych jakości wody przeznaczonej na cele bytowe [4]. Państwa członkowskie zobligowały się do przestrzegania bardzo ostrych wymagań w zakresie jakości, jaką musi spełnić woda na cele wodociągowe. Polska przystępując do Wspólnoty również musi sprostać tym wymaganiom. Przykładem restrykcji określających wymagania jakim musi odpowiadać woda pitna jest Dyrektywa Unii Europejskiej z 3 listopada 1998 nr 98/83/WE oraz najnowsze Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Ustawa o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków [5] wdrażana jest przez przedsiębiorstwa wodociągowe od stycznia 2002 roku [4]. Ustawa ta określa między innymi zasady i warunki zbiorowego zaopatrzenia w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi oraz działalności przedsiębiorstw wodociągowo-kanalizacyjnych, zasady niezawodnego odprowadzania i oczyszczania ścieków. Bez wątpienia stwierdzić można, że niezależnie od posiadanej technologii, zarówno oczyszczalnie ścieków, jak i zakłady produkcji wody spełnić muszą warunki (tabela 1) określone tymi aktami prawnymi.

Tabela 1. Warunki bakteriologiczne, organoleptyczne oraz fizykochemiczne jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do picia i na potrzeby gospodarcze, dopuszczalne w Polsce, w Unii Europejskiej oraz zalecane przez Światową organizację zdrowia WHO

Lp.	Wskaźnik	Zalecenia WHO z 1998 r.	Dyrektywa Rady UE z 1998 r.	Dz. U z 13 listopada 2015 roku
I. Warunki mikrobiologiczne				
1.	Liczba bakterii w temp. 22 °C ± 2 po 72 h w 1 cm ³ wody	-	100	100
2.	Liczba bakterii w temp. 36 °C ± 2 po 48 h w 1 cm ³ wody	-	20	20
3.	Bakterie grupy coli/100 cm ³	0	0	0
	Bakterie E. coli/100 cm ³	-	0	0
II. Warunki organoleptyczne				
1.	Mętność [NTU]	1,0	Akceptowalna	1,0
2.	Odczyn [pH]	6,5 – 9,5	6,5 – 9,5	6,5 – 9,5
3.	Zapach	Nieuciążliwy	Akceptowalny	-
III. Warunki fizykochemiczne				
1.	Azotany [mg/ dm ³]	50	50	50

2.	Azotyny [mg/ dm ³]	3,0	0,5	0,5
3.	Chlorki [mg/ dm ³]	250	250	250
4.	Przewodność [μS/cm]	-	2500	2500
5.	Siarczany [mg/ dm ³]	250	250	250
6.	Twardość [mg/dm ³]	-	-	60 – 500
7.	Żelazo [mg/dm ³]	0,3	0,2	0,2
8.	Mangan [mg/dm ³]	0,1	0,05	0,05

Źródło: na podstawie [5, 18]

Nowe restrykcje nałożone na stacje uzdatniania wody zobowiązują te zakłady do sprostania wymaganiom jakości wody przeznaczonej na cele komunalne. Różnorodność zanieczyszczeń występujących w ujmowanych wodach powoduje, że ich tradycyjne oczyszczanie często jest mało skuteczne [6]. Wiąże się to z modernizacją technologii uzdatniania wody, a zakłady produkcji wody zmuszone są podejmować działania w kierunku inwestycji w procesy uzdatniania wody. Budowa i eksploatacja nowych urządzeń oczyszczających wodę jest więc nieodzownym elementem, który umożliwi sprostanie ostrym rygorom. Znaczną rolę można tu przypisać stosowaniu do tego celu węgla aktywnych [7]. Prace badawcze nad zastosowaniem węgla aktywowanego rozpoczęły się już w latach 20 ubiegłego wieku, kiedy to zaczęto wykorzystywać go do usuwania chlorofenoli (rakotwórcze produkty uboczne dezynfekcji wody), powodujących nieprzyjemny smak i zapach wody [3]. Kierunki wykorzystania adsorpcji na węglu przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zastosowanie węgla aktywnego

Zastosowanie węgla aktywnego	Cel
Przemysł chemiczny	Odbarwianie substancji organicznych, usuwanie substancji koloidalnych.
Przemysł farmaceutyczny	Usuwanie niepożądanych domieszek z substancji/roztworów.
Oczyszczanie wody i ścieków, uzdatnianie wód	Usuwanie związków refrakcyjnych, barwy oraz zapachu.
Przemysł spożywczy	Polepszanie smaku napojów alkoholowych, odbarwianie olejów i tłuszczów, odbarwianie syropów cukrowych.
Medycyna	Węgiel leczniczy.
Inne	Magazynowanie paliw gazowych np. CH ₄ .

Źródło [7,8]

3. Zastosowanie węgla aktywnego w technologii uzdatniania wody

Stosowanie filtracji wody przez złoża węgla aktywnego w procesie uzdatniania wody okazało się być skuteczną metodą usuwania lub obniżania stężenia wielu specyficznych zanieczyszczeń organicznych, jak również ogólnego węgla organicznego (ogólny wskaźnik zanieczyszczenia substancjami organicznymi) [9]. Z uwagi na fakt, że na elementy składowe kosztów eksploatacyjnych stacji uzdatniania wody składają się między innymi koszty materiałów, ważne pod względem ekonomicznym stają się więc koszty eksploatacji złoża węgla aktywnego. Dzięki zastosowaniu procesu regeneracji tego adsorbentu możliwe jest zmniejszenie kosztów oraz wydłużenie czasu pracy filtru węglowego. Koszty te zależą od zużycia węgla aktywnego. Jednak duże obawy wzbudzają zbyt wysokie koszty

inwestycyjne związane z budową filtrów węglowych, jak i koszty eksploatacyjne związane z samą filtracją [10]. Prawidłowo funkcjonująca instalacja umożliwia zmniejszenie kosztów, w miarę zwiększania skali produkcji. Dla przykładu, zakład wodociągowy o wydajności $0,16 \text{ m}^3/\text{h}$ za uzdatnienie 1 m^3 wody poniesie koszt rzędu 2,7 zł, natomiast w przypadku zakładu o wydajności $15830 \text{ m}^3/\text{h}$ – $0,12 \text{ zł}/\text{m}^3$ [11]. Cena jaką poniesie stacja uzdatniania w wyniku niewłaściwie użytego węgla aktywnego jest wysoka, ale można ją zminimalizować podejmując szereg czynności optymalizacyjnych.

Różnorodność zanieczyszczeń identyfikowanych i niezidentyfikowanych dotychczas w wodach naturalnych jest ogromna, tak samo jak ich zakres stężeń, z tego względu zakłady produkcji wody muszą wziąć pod uwagę szereg czynników mogących negatywnie wpłynąć na eksploatację złoża, w tym jakość końcową wody. Istotny jest także wybór samego adsorbenta posiadającego dobre własności adsorpcyjne w stosunku do substancji występujących w wodzie. W tym przypadku decydującą rolę odgrywa lokalizacja stacji uzdatniania wody i rodzaj zasobów wodnych, z których ona korzysta. W przypadku projektowania instalacji wykorzystującej węgiel aktywny, zwykle przeprowadza się badania pilotowe, np. w skali ćwierć technicznej, trwające około roku, obejmujące różną jakość wody w danym sezonie. Badania te mają na celu ustalenie podstawowych parametrów eksploatacyjnych filtrów węglowych oraz wybór najlepszego adsorbentu [7, 12].

4. Wybrane stacje uzdatniania wody wykorzystujące filtrację na złożu węgla aktywnego

W Polsce funkcjonuje kilkadziesiąt stacji uzdatniania wody (SUW), które wykorzystują adsorbenty węglowe, w szczególności węgiel aktywny jako metodę skuteczniej eliminacji w procesie adsorpcji różnych zanieczyszczeń organicznych z wody. Do dzisiaj kilkanaście zakładów uzdatniania wody w Polsce uruchomiło proces oczyszczania wody na filtrach węglowych. Należą do nich zarówno obiekty zlokalizowane na Śląsku (SUW Dzieńkowice, SUW Kozłowa Góra oraz SUW Goczałkowice) jak i w innych rejonach kraju (SUW Gruszczyn, Zakłady Wodociągowe w Płocku, Gorlicach i Białymstoku). Spośród nich tylko jedna – najmłodsza – SUW Dzieńkowice od samego początku zaprojektowana była pod względem wykorzystania węgla aktywnego. Zastosowanie tej technologii planuje się także w SUW Czaniec w Kobiernicach oraz Zakłady Wodociągowe w Toruniu, Tarnowie, Częstochowie, jak i Północny, Centralny i Praski Wodociąg w Warszawie [12].

W niniejszej pracy podjęto próbę omówienia funkcjonowania wybranych czterech zakładów uzdatniania wody (SUW Goczałkowice, SUW Gruszczyn, SUW Drwęca – Jedwabno, SUW Podolszyce), z punktu widzenia wykorzystania złoża węglowego. Na podstawie badań prowadzonych w skali ułamkowej, wdrożono proces adsorpcji na węglu do ciągu technologicznego tych stacji uzdatniania wody [13].

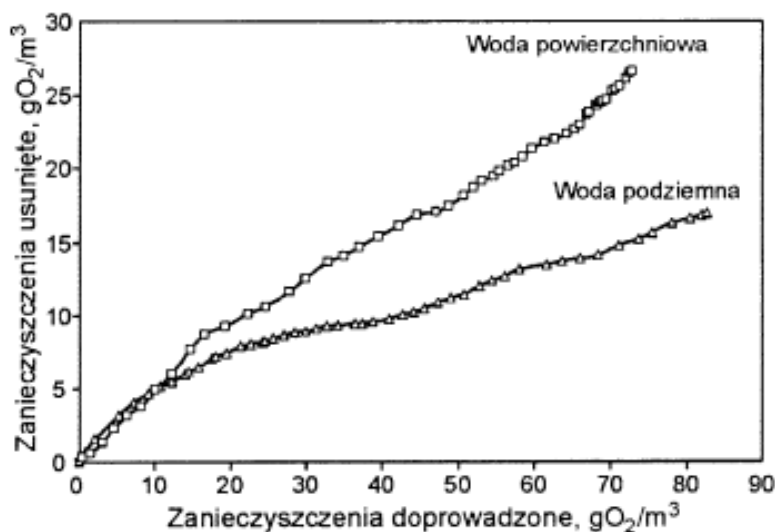
Stacje uzdatniania wód w Polsce opierają się głównie o ujęcia wód głębinowych, jedynie 13% stacji w kraju oczyszcza wodę pobieraną z wód powierzchniowych [14]. Wynikać to może z problematyczności tego rodzaju wód, ponieważ charakteryzują się one zmiennością parametrów

w ciągu roku, ponad to są one zagrożone zanieczyszczeniami antropogenicznymi oraz zdarzeniami losowymi, w tym suszami i powodzią. Nieodpowiedzialna działalność człowieka doprowadziła do zintensyfikowanego dopływu substancji biogenych do środowisk wodnych. Skutkami wynikającymi z obecności tych zanieczyszczeń jest trudność doboru urządzeń oraz procesów uzdatniających wodę oraz wywoływane zmiany w jakości zbiorników wodnych, w tym głównie proces eutrofizacji. Efektem powyższego jest negatywny wpływ na przebieg procesów uzdatniania wody oraz duże koszty ponoszone przez poszczególne stacje uzdatniania wody z uwagi na wymóg zapewnienia ustawowych parametrów jakim musi odpowiadać woda do picia, które są określone przez Ministra Zdrowia [18]. Często osiągnięte to jest poprzez zwiększanie dawek chemikaliów stosowanych podczas dezynfekcji, w tym chloru, czemu może towarzyszyć ryzyko powstania ubocznych produktów dezynfekcji, w tym rakotwórczych trihalometanów.

Większość stacji uzdatniania wód wykorzystująca wody głębinowe do produkcji wody pitnej nie decyduje się na przyjęcie ciągu oczyszczania opartego na technologii węgla aktywnego z racji ograniczonych możliwości pracy takich filtrów. Fakt ten podyktowany jest między innymi tym, że wody głębinowe nie zawierają substancji humusowych, a ilości substancji podatnych na rozkład biologiczny jest niewielka. Jednakże można znaleźć odosobnione przykłady uzdatniania wody podziemnej w procesie adsorpcji na węglu aktywnym. Na rysunku 1 przedstawiono skuteczność obniżenia utlenialności wody na cząsteczkach węgla aktywnego (tego samego typu) na stacji uzdatniania wody „Goczałkowice”, która wykorzystuje wody powierzchniowe oraz SUW „Mosina” uzdatniającej wody podziemnej [19]. W przypadku obu ciągów

technologicznych przed procesem adsorpcji stosowano wstępne ozonowanie wody.

Analiza wyników przedstawionych na rysunku 1 pozwala stwierdzić, że skuteczność obniżenia utlenialności w procesie adsorpcji zależy zarówno od rodzaju uzdatnianej wody jak i stężenia zanieczyszczeń. W przypadku niskich stężeń zanieczyszczeń, skuteczność procesu dla obu badanych wód była zbliżona, a dla wysokich znacznie lepsze wyniki uzdatniania obserwowane były dla wód powierzchniowych niż dla podziemnych. Potwierdza to również, że proces adsorpcji zanieczyszczeń na węglu aktywnym zależy od właściwości fizyko-chemicznych uzdatnianej wody wśród których wymienić można np. stężenie jonów magnezowych i wapniowych wpływających na twardość wody.



Rysunek 1. Porównanie skuteczności obniżenia utlenialności wody podziemnej i powierzchniowej na filtrach węglowych tego samego typu

Źródło: [19]

Końcowym i najważniejszym oceniającym jakość wody jest konsument, który wymaga od stacji uzdatniania wody takiej jej jakości,

która spełnia jego oczekiwania i oprócz walorów smakowych, zapewni jej bezpieczne spożywanie bez ryzyka zagrożenia życia. W tym celu zakłady produkcji wody modernizują swoje technologie, często włączając sorpcję na węglu aktywnym jako skuteczną metodę oczyszczania wód powierzchniowych [14].

4.1. Stacja uzdatniania wody „Goczałkowice”

4.1.1. Charakterystyka Zbiornika Goczałkowickiego

Zbiornik Goczałkowicki stanowi sztuczny ekosystem i został zaprojektowany głównie jako zbiornik wodociągowy. W celu zapewnienia jak najlepszej jakości wody ujmowanej, jeszcze przed oddaniem zbiornika do użytku postanowiono utworzyć strefę ochronną. Oprócz troski o jakość wody zakazy te zostały podyktowane odpowiedzialnością za zdrowie i życie żeglarzy, gdyż obecne jednostki pływające mają zbyt duże zanurzenie, a zbiornik jest stosunkowo płytki i o zmiennych warunkach. Akwen ten spełnia wiele ważnych funkcji, wśród których wyróżnić można:

- zaopatrzenie mieszkańców i obiektów przemysłowych na Górnym Śląsku w wodę, w tym funkcja przeciwpowodziowa pełniona przez blisko 40 lat,
- w okresie suszy zbiornik ma za zadanie wyrównywać tzw. przepływy niżówkowe,
- aktywna gospodarka rybacka, mająca na celu zarybienia i odłowy ryb.

Będący jednym z elementów Górnośląskiego Przedsiębiorstwa Wodociągowego S.A w Katowicach, zbiornik Goczałkowicki stanowi 30% udziału całkowitej produkcji wody pitnej, a sam zbiornik zaopatruje przeszło milion mieszkańców. Biorąc pod uwagę kompleks systemu

zaopatrzenia w wodę (SZW) obszaru Rybnickiego Okręgu Węglowego, Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego oraz terenów Jaworzna zbiornik Goczałkowicki zaopatruje 1/3 mieszkańców korzystających z SZW. Górnośląskie Przedsiębiorstwo Wodociągowe w Katowicach dostarcza wodę do 60 miejscowości województwa śląskiego. Woda z Wisły jest ujmowana przez Górnośląskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i przekazywana do dwóch stacji uzdatniania zlokalizowanych w Goczałkowicach oraz w Strumieniu [15]. Następnie systemem pompowni i rurociągów magistralnych o długości ponad 900 km przekazywana jest rejonowym odbiorcom.

4.1.2. SUW Goczałkowice

SUW „Goczałkowice” składa się z dwóch ciągów technologicznych stanowiących całość jako kompleks uzdatniający wodę do picia. Aktualnie stacja pobiera wodę z dwóch ujęć – zbiornika Goczałkowickiego oraz Jeziora Czanieckiego. Umożliwia to niezawodne funkcjonowanie systemu i możliwość dobrania jak najlepszej jakości wody surowej, a w razie potrzeb wykorzystanie mieszaniny tych dwóch wód. Zdarzały się natomiast przypadki, gdy zakład Goczałkowice korzystał tylko z jednego zbiornika – Goczałkowice – gdyż w drugim zbiorniku odnotowano wzrost mętności wody w 2002 roku do bardzo wysokiej wartości 3000 NTU [14].

Przedmiotowa stacja funkcjonuje od 1956 roku, kiedy to uruchomiony został pierwszy ciąg technologiczny o nazwie GoCza I. Zakład Goczałkowicki został powiększony w 1979 roku o drugi ciąg GoCza II, a obie technologie zmodernizowano i w 2004 roku zakończono całkowicie te prace, uzupełniając je o instalację linii ozonowania oraz

filtrację na złożach węgla aktywnego (rysunek 2). Wprowadzone procesy umożliwiły poprawę jakości produkowanej wody, w szczególności poprawę fizykochemicznych oraz organoleptycznych parametrów wody do picia. Dzięki zastosowaniu obu procesów możliwa była skuteczna eliminacja organizmów chorobotwórczych oraz mikrozanieczyszczeń, w tym ubocznych produktów dezynfekcji (THM), pestycydów i metali ciężkich. Stacja opiera się w 60% na poborze wody z Jeziora Czanieckiego, który zaopatruje mieszkańców między innymi Katowic oraz Tychów. Pozostała część wody pobierana jest ze zbiornika Goczałkowickiego. Oba ujęcia umożliwiają w ciągu doby produkcję 500 tysięcy m³ wody. Oprócz produkcji wysokiej jakości wody, SUW stanowi miejsce pracy dla blisko 1400 osób.

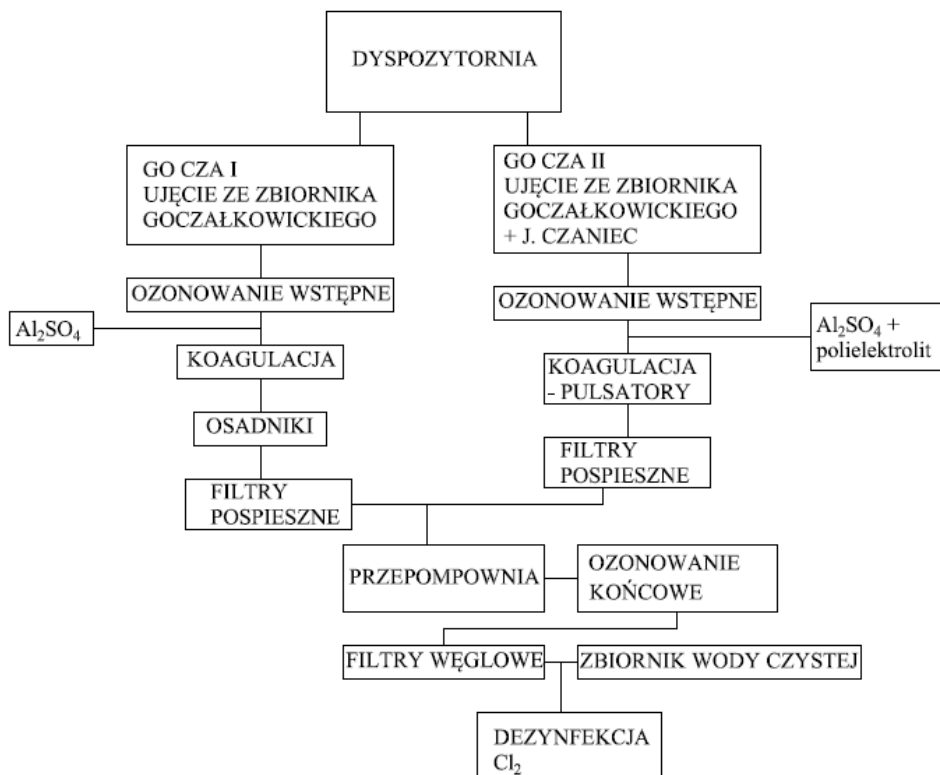
Pierwszy ciąg technologiczny SUW GoCza I o wydajności 150 000 m³ ujmuje wodę ze zbiornika Goczałkowickiego. Od początku istnienia, tj. od roku 1956 ciąg opiera się o takie procesy jak: koagulacja, sedymentacja, filtracja na filtrach pospiesznych oraz dezynfekcję chlorem (Cl₂). Proces produkcji wody w zakładzie Goczałkowickim w ciągu technologicznym II o wydajności 350 tys. – 360 tys. m³ wykorzystuje proces koagulacji realizowany w pulsatorach, okresowo wspierany polielektrolitem, filtry pospieszne oraz chlorowanie [16, 17]. Przesłanką do modernizacji zakładu i wprowadzenia procesów ozonowania oraz adsorpcji na węglu aktywowanym były pojawiające się pod koniec XX wieku intensywne zakwity sinicowe w zbiorniku Goczałkowickim [4]. Bezpośrednim skutkiem tych zakwitów było zwiększenie dawek chemikaliów podczas procesu oczyszczania, w tym koagulantu do 50 mg/dm³ oraz dezynfektanta (Cl₂) do 4,2 mg/dm³, a pośrednim pogorszenie jakości wody uzdatnionej,

poprzez zintensyfikowanie nieprzyjemnego smaku i zapachu pozostałościami chloru.

Modernizacja zakładu zakończona w 2004 roku nie spowodowała połączenia ciągów I oraz II – część procesów prowadzona jest niezależnie od siebie, natomiast woda po koagulacji i filtracji z obu ciągów trafia na wspólne obiekty skąd z przepompowni międzyobiektowej poddawana jest ozonowaniu oraz filtracji na złożach węgla aktywnego (rysunek 2).

Woda po procesie koagulacji oraz filtracji na złożach piaskowych kierowana jest do przepompowni, skąd trafia na instalację pośredniego ozonowania. Poddawana uzdatnianiu woda, przez średnio 15 minut ma kontakt z ozonem. Następnie trafia na złoża węgla aktywnego. Przebudowa obiektu odbywała się etapowo. Prace modernizacyjne rozpoczęły się w 1998 roku, a pierwsze 8 filtrów węglowych uruchomiono w 2004 roku. W tym samym roku uruchomiono kolejne 8 filtrów, efektem czego SUW Goczałkowice w swoim ciągu technologicznym wykorzystuje oczyszczanie w 16 kolumnach adsorpcyjnych [14]. Obiekt filtrów węglowych obejmuje: 4 komory napływu i odgazowania wody uzdatnionej z dwoma dwudzielnymi kanałami doprowadzającymi wodę do filtrów [17]. Sorpcja na węglu aktywnym trwa zwykle 14 minut, a średnia prędkość przepływu wody przez złożę to około 7 m/h. Podczas procesu oczyszczania wody na węglu aktywnym, woda filtrowana jest w 16 komorach filtracyjnych o łącznej powierzchni 1664 m² (104 m² x 16 komór), z czego 8 komór wypełnionych jest węglem aktywnym typu WG – 12 produkcji firmy GRYFSKAND Sp. z o. o. z Hajnówka, 5 filtrów wypełnione zostało węglem F – 300 firmy Chemivron, a pozostałe trzy węglem firmy Norit (ROW 08 Supra). Charakterystykę wykorzystywanych w procesie sorpcji

węgla przedstawiono w tabeli 3. Złoże tworzy warstwę filtracyjną o wysokości 2 m wypełnioną węglem aktywnym granulowanym [14, 19].



Rysunek 2. Układy technologiczne SUW „Goczałkowice”

Źródło: na podstawie [4, 17]

Tabela 3. Charakterystyka porównawcza różnych typów węgla aktywnych wykorzystywanych w zakładzie produkcji wody „Goczałkowice”

Symbol węgla Parametr	WG – 12	F – 300	ROW 08 Supra
Powierzchnia właściwa, S_{BET} [m ² /g]	1098	859	796

Całkowita objętość mikroporów, V_{mi} [cm ³ /g]	1,01	0,98	1,13
Adsorpcja jodu, LJ [mg/g]	1050	1065	1096
Wytrzymałość mechaniczna, [%]	98	97	98
Masa nasypowa, [g/dm ³]	450	542	381

Źródło: na podstawie [20, 21, 42]

4.1.3. Efektywność oczyszczania wody w SUW „Goczałkowice”

Przebieg procesu oczyszczania wody na węglu aktywnym w SUW „Goczałkowice” ma dwojaki charakter. W procesie tym, oprócz adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni węgla aktywnego następuje ich rozkład biologiczny zachodzący przy udziale licznych mikroorganizmów rozwijających się na powierzchni adsorbentu. Biologiczne oczyszczanie na węglu aktywnym charakteryzuje się dużą stabilnością procesu, przez co w długiej perspektywie czasu zapewnia to również stały stopień oczyszczania wody. Rozwój błony biologicznej umożliwia efektywny rozkład wielu zanieczyszczeń, tym związków o mniejszej podatności na proces adsorpcji. Istnieją jednak pewne warunki i czynniki, których obecność wpływa negatywnie na proces biologicznego oczyszczania na złożu węgla aktywnego. Efekt taki mogą wywoływać między innymi obecne w wodzie metale ciężkie, gwałtowne wahania temperatury i odczynu wody. Z tego powodu ustalono pewne parametry progowe określające jakość wody przed filtrami węglowymi. Warunki jakie musi spełnić woda przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zalecane i obserwowane wartości fizyko-chemicznych parametrów wody dopływającej na filtry węglowe

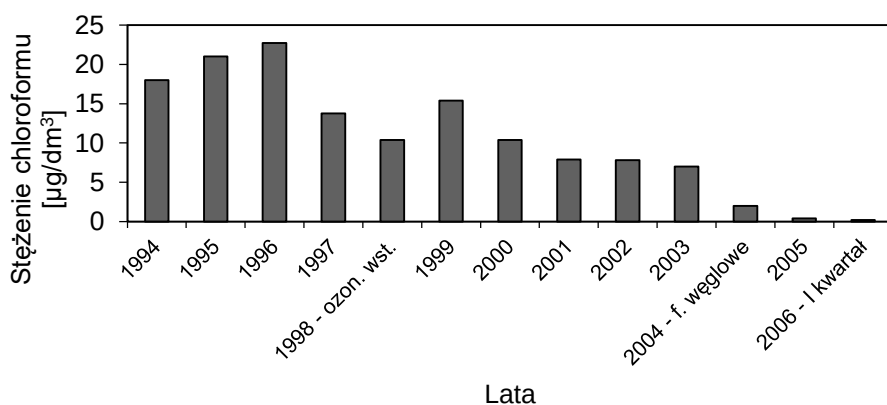
Parametr	Wielkość zalecana	Średnie stężenia w okresie I 2004 – XII 2005	Maksymalne stężenie w okresie eksploatacji
Barwa, mgPt/dm ³	5	1,3	3
Mętność, NTU	1	0,15	1
Odczyn, -	6,5 – 8,0	6,9	7
Mangan, mg/dm ³	0,05	0,025	0,056
Glin, mg/dm ³	0,1	0,05	0,11

Źródło: [22]

Tabela 4 przedstawia także obserwowane wartości fizyko-chemicznych parametrów wody kierowanej na filtry udokumentowane w trakcie wieloletnich badań prowadzonych na przedmiotowej stacji uzdatniania wody. Można zauważyć, że w czasie eksploatacji złoża węglowego niektóre wartości parametrów nieznacznie przekroczyły wielkości zalecane.

Stacja uzdatniania wody „Goczałkowice” wykorzystuje różne rodzaje węgla aktywnego, m.in. z tego względu od 2004 roku prowadzi się systematyczny monitoring obejmujący zarówno ocenę fizyko-chemicznych parametrów zarówno wody po filtrach piaskowych, wody dopływającej oraz odpływającej z filtrów węglowych, a także raz w miesiącu analizuje się odpływ i dopływ wody ze wszystkich złóż filtrów aktywnych w funkcji czasu pracy od ostatniego płukania. Oceniane są następujące parametry wody: temperatura, mętność, odczyn, barwa, utlenialność czy absorbancja w UV (254 nm) [16,22].

Efektom modernizacji stacji uzdatniania była znacząca poprawa jakości wody w zakresie obniżenia barwy oraz smaku i zapachu. Zaobserwowano również zmniejszenie zużycia siarczanu glinu oraz dezynfektanta. Realizacja pierwszego etapu inwestycji umożliwiła uzyskanie mniejszych dawek koagulantu do poziomu 23 mg/dm^3 oraz chloru do $1,6 \text{ mg/dm}^3$ (obniżenie o 35%). Wynikiem ostatniego etapu modernizacji zakończonej w 2004 roku było obniżenie stężenia chloroformu w wodzie uzdatnionej z maksymalnego stężenia $30,9 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$, które odnotowano w październiku 1995 roku do poziomu $1,2 - 2,5 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ w wodzie podawanej do sieci w latach 2004 – 2006. Średnie stężenie chloroformu na przełomie lat 1994 – 2006 przedstawiono na rysunku 3. Uruchomienie linii filtracji na węglu aktywnym umożliwiło obniżenie dawki chloru do $0,9 \text{ mg/dm}^3$ (obniżenie o 44%) [4, 16]. Był to wynik lepszy od obserwowanego w pierwszym etapie modernizacji. Ozonowanie wstępne oraz filtracja na węglu aktywnym umożliwiły nie tylko obniżenie wymaganej dawki chloru, ale przede wszystkim obniżyło się stężenia bardzo groźnego ubocznego produktu dezynfekcji wody tj. chloroformu.



Rysunek 3. Średnie roczne stężenie chloroformu w wodzie uzdatnionej w latach 1994 – 2006

Źródło: na podstawie [4, 16]

4.1.4. Płukanie filtrów węglowych

W celu usunięcia nadmiaru substancji zaadsorbowanych na węglu aktywnym, w tym substancji organicznych i mineralnych stosuje się okresowe płukanie filtrów. Cykl płukania złoża zależy od temperatury wody. Poniżej temperatury 11°C prowadzony jest co 240 h, a powyżej 11°C co 120 h. Natomiast przy stratach ciśnienia powyżej 199 milibara, mechanizm bez względu na temperaturę automatycznie włącza płukanie złoża. Nadmiar nagromadzonych substancji usuwany jest w następującej kolejności [17, 22]:

1. płukanie złoża powietrzem z natężeniem ok. 50 m/h przez 3 minuty po obniżeniu zwierciadła wody do poziomu górnej warstwy komory z węglem,
 2. płukanie wodą niechlorowaną oraz powietrzem z intensywnością 15 m/h, do momentu, gdy zwierciadło wody w filtrze osiągnie poziom 10 cm poniżej krawędzi przelewów popłuczyn,
 3. przemywanie wodą z natężeniem do 29 m/h przez okres 20 minut.
- W tym samym czasie poza komorę odprowadzane są wody popłuczne,
4. po włączeniu filtrów do pracy, po upływie ok. 5 minut odprowadzenie pierwszego filtratu.

Etap oczyszczenia wody na węglu aktywnym zakończony jest procesem dezynfekcji wody za pomocą chloru. Po dezynfekcji ostatecznie uzdatniona woda kierowana jest do przepompowni, następnie tłoczona jest do sieci magistralnej śląskiej i rybnickiej, skąd dostarczana jest mieszkańcom Śląska.

Zakład produkcji wody „Goczałkowice” w okresie przed pierwszymi modernizacjami zmagał się z licznymi problemami jakości wody w zbiorniku Goczałkowickim. Wpływ na skuteczność uzdatniania

wody miała przede wszystkim obecność w surowej wodzie substancji biogennych, będący przyczyną intensywnych zakwitów glonów. Efektem takich zmian było zwiększenie dawek chemikaliów podczas dezynfekcji, a to z kolei było przyczyną niezadowalających parametrów jakości wody pitnej. Modernizacja stacji zakończona w 2004 roku uruchomieniem filtrów węglowych poprzedzona ozonowaniem pośrednim, umożliwiła zapewnienie parametrów spełniających ustawowe normy jakości wody, zarówno w zakresie wymagań fizykochemicznych jak i organoleptycznych.

4.2. Stacja uzdatniania wody „Gruszczyn”

4.2.1. SUW „Gruszczyn”

Stacja uzdatniania wody Gruszczyn, wchodząca w zasoby spółki Aquanet z Poznania, oparta jest na ujęciu wód wyłącznie podziemnych. SUW „Gruszczyn” czerpie wodę z utworów czwartorzędowych i obejmuje: „Ujęcie Wody Gruszczyn” oraz „Ujęcie Wody Promienko”, będącymi studniami głębinowymi o średniej głębokości 82,9 m i wydajności odpowiednio 80 i 90 m³/h [23]. Wody podziemne charakteryzują się stałym składem fizyko-chemicznym, kształtowanym przez procesy hydrogeochemiczne. Wody takie zwykle przekraczają wymagania dotyczące dopuszczalnych stężeń manganu i żelaza, które powodują pogorszenie organoleptycznych parametrów wody. Ujęcia, z których pobiera wodę SUW „Gruszczyn”, charakteryzują się także zróżnicowaną zawartością substancji organicznych. Zawartość wymienionych parametrów wody jest następująca [23, 24]:

1. ujęcie Gruszczyn – zawartość substancji organicznych (OWO) – 2,1 mg/dm³, żelazo – 2,5 mg/dm³, mangan – 0,14 mg/dm³,

2. ujęcie Promienko – zawartość substancji organicznych – 4 mg/dm³, żelazo: 2,2 mg/dm³, mangan – 0,11 mg/dm³.

Skład ujmowanych wód ze studni Gruszczyn oraz Promienko przedstawiony został w tabeli 5. Zgodnie z obecnie obowiązującymi normami [18] dopuszczalny poziom żelaza w wodzie do picia wynosi 0,2 mg/dm³, natomiast manganu 0,05 mg/dm³. Wynika z tego, że normy dopuszczalnej zawartości żelaza i manganu zostały przekroczone odpowiednio dla studni Gruszczyn ponad 12 razy w przypadku żelaza i 2,5 raza dla manganu, a dla ujęcia Promienko 11 razy dla żelaza i 2 razy dla manganu.

Tabela 5. Charakterystyka fizyko – chemiczna ujmowanych wód ze studni Gruszczyn i Promienko

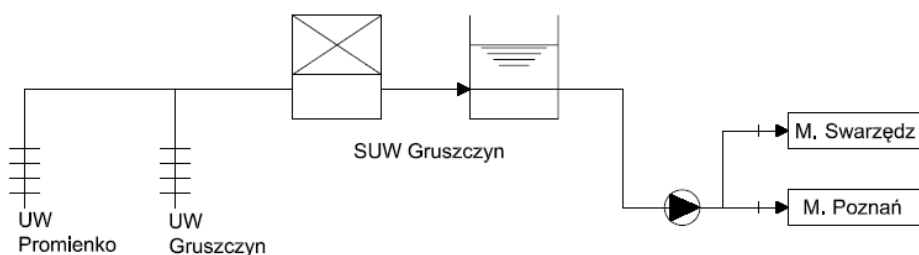
Parametr	Nazwa ujęcia	
	Gruszczyn	Promienko
Żelazo, mg/dm ³	2,5	2,2
Mangan, mg/dm ³	0,14	0,11
Mętność, NTU	17	7
Barwa, mgPt/dm ³	40	20
OWO, mgC/dm ³	2,1	4
Utlenialność, mgO ₂ /dm ³	1,4	0,7

Źródło: na podstawie [23, 25]

Z uwagi na fakt, że jakość ujmowanych wód jest bardzo istotna, oba ujęcia otoczone są strefami ochronnymi. Studnie otoczone są ogrodzeniem, monitorowane dodatkowo patrolami stacjonarnymi, odpowiednio zalesione i oznakowane. Ponadto zainstalowane są zabezpieczenia elektroniczne w postaci czujników ruchu, a wentylację chronią siatki

przeciw owadom i gryzoniom. Systematyczne kontrole prowadzone przez służby sanitarne w 2014 roku [23], mające na celu ocenę jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi nie budziły większych zastrzeżeń. Spośród 895 próbek wody, jedynie 9,8% tej liczby nie odpowiadało wymaganiom stawianym przez odpowiednie rozporządzenia [18].

Woda pochodząca z SUW Gruszczyn rozprowadzana jest siecią wodociągową o długości blisko 160 km do dwóch stref zaopatrzenia: gminy Swarzędz oraz części miasta Poznań i Czerwonak. System taki jest w stanie zaopatrywać w wodę niemal 48 000 mieszkańców oraz zakłady przemysłowe. Schemat takiego systemu przedstawiono na rysunku 4.

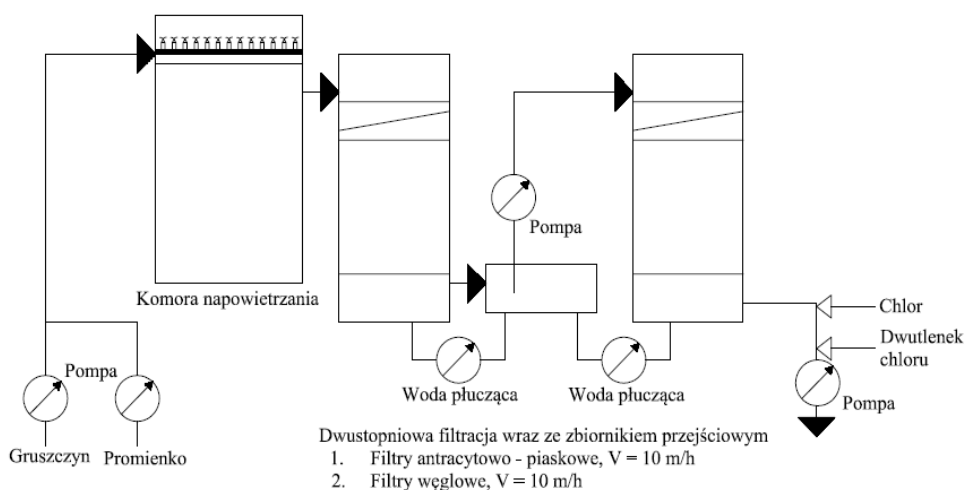


Rysunek 4. Zaopatrzenie w wodę strefy wodociągowej Swarzędza i Poznania

Źródło: [26]

Stacja produkcję wody rozpoczęła w 1980 roku i do roku 2004 przystosowana była do produkcji wody w ilości 12 000 m³/d. Duże zapotrzebowanie na wodę na obszarze zasilanym przez stację był impulsem do rozbudowy zakładu i zwiększenia produkcji wody pitnej. Modernizacja zakładu rozpoczęta w roku 2004, a zakończona w 2007 roku spowodowała rozbudowę stacji i zwiększenie produkcji wody dwukrotnie – do 24 000 m³/d. Modernizacja ta objęła m.in. gospodarkę osadami, budynki administracyjne oraz procesowe, w tym przede wszystkim wprowadzenie procesu filtracji na filtrach węglowych. Układ technologiczny stacji

uzdatniania „Gruszczyn” przedstawiono na schemacie 5. Modernizacja przedmiotowej stacji w 2007 roku była o tyle problematyczna, że wymagała prowadzenia prac przy zachowaniu ciągłości produkcji wody, a zatem rozbudowa między innymi budynków hali napowietrzania oraz filtrów odbywała się równoległe z produkcją wody pitnej [27].



Rysunek 5. Procesy technologiczne zastosowane na SUW „Gruszczyn”

Źródło: [27]

Obecnie, stacja składa się z następujących technologii uzdatniania: odgazowanie wody oraz otwarte napowietrzanie, dwustopniowa filtracja na złożach antracytowo – kwarcowych oraz węgla aktywnego, dezynfekcję wody, zbiorniki wody czystej. Zakład Gruszczyn zaopatrzony został w automatyczny system kontroli pracy stacji umożliwiający udoskonalenie procesu płukania filtrów zgodnie z określonym modelem za pomocą sprężonego powietrza oraz wody [26].

4.2.2. Filtracja wody na węglu aktywnym

Złoża filtrów węglowych zostały uruchomione w 2006 roku. Proces oczyszczania na węglu aktywnym w SUW „Gruszczyn” ma charakter dualny, tj. adsorpcyjno – biologiczny. Aby zapewnić optymalne warunki pracy filtrów węglowych i prawidłowy rozwój mikroorganizmów na złożu, konieczne jest, aby podczas etapu napowietrzania dyszami napowietrzającymi woda zawierała wysokie stężenia tlenu rozpuszczonego warunkującego prawidłowy przebieg biodegradacji zanieczyszczeń organicznych [24].

Stacja wyposażona została w 6 komór wyłożonych granulowanym węglem aktywnym typu WG – 12 produkcji Polskiej firmy Gryfskand. Parametry zastosowanego podczas oczyszczania wody węgla aktywnego przedstawiono w tabeli 6. Filtry o powierzchni około 23 m² (4,1 m x 5,6 m) każdy tworzą złożę o wysokości 2 m, a dzięki zastosowaniu nowoczesnego drenażu SE-LOP, o wysokość 0,3 m, możliwe jest mniejsze zużycie wody podczas płukania filtrów, równomierny odbiór filtratu i efektywniejsze wykorzystanie warstwy filtracyjnej [24, 28].

Tabela 6. Parametry/wskaźniki techniczne zastosowanego węgla aktywnego (WG – 12) na SUW Gruszczyn

Parametr	Wartość
Powierzchnia właściwa S_{BET} [m ² /g]	1100
Gęstość nasypowa [g/dm ³]	455
Liczba jodowa LJ [mg/g]	1100
Liczba metylenowa LM [cm ³]	35
Wytrzymałość mechaniczna [%]	97
Ścieralność [%]	0,3

Źródło: [25]

Efektem wdrożenia technologii sorpcji na węglu aktywnym była znacząca poprawa jakości wody. Dzięki zastosowaniu tej technologii możliwe było również zmniejszenie dawki chloru z początkowej wartości $0,3 \text{ mg/dm}^3$ do $0,11 \text{ mg/dm}^3$ [27]. Podczas pracy biologicznie aktywnego węgla istotna jest kwestia optymalnego płukania złoża oraz kontrola mikrobiologiczna wody przepływającej przez złoże, gdyż źle prowadzony proces oczyszczania złoża może doprowadzić do silnego zahamowania aktywności biologicznej w porach węgla aktywnego [25].

Komory filtrów aktywnych wyposażone w drenaż, płukane są sprężonym powietrzem z natężeniem od $18,3$ do $91,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ oraz wodą z intensywnością od $12,3$ do $73,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ [28]. Dzięki kanałom odpowietrzającym możliwe jest zapewnienie stabilnego ciśnienia podczas płukania, a obecność przegród zabezpiecza złoże przed zerwaniem. Wody popłuczne wraz z osadami kierowane są do osadników, z których zgromadzony osad jest zagęszczany, a następnie odpowiednio zagospodarowany.

Modernizacja zakładu uzdatniania wody „Gruszczyn” umożliwiła poprawę jakości wody pitnej oraz redukcję chemikaliów wykorzystywanych do dezynfekcji wody, dzięki czemu proces ten nie wpłynął znacząco na jakość wody oczyszczonej. Istotne w pracy filtrów węglowych było zastosowanie drenażu, zapewniającego wysoką efektywność filtracji jak i równoległe zabezpieczenie złoża przed uszkodzeniem.

4.3. Stacja uzdatniania wody Drwęca – Jedwabno

4.3.1. Charakterystyka SUW

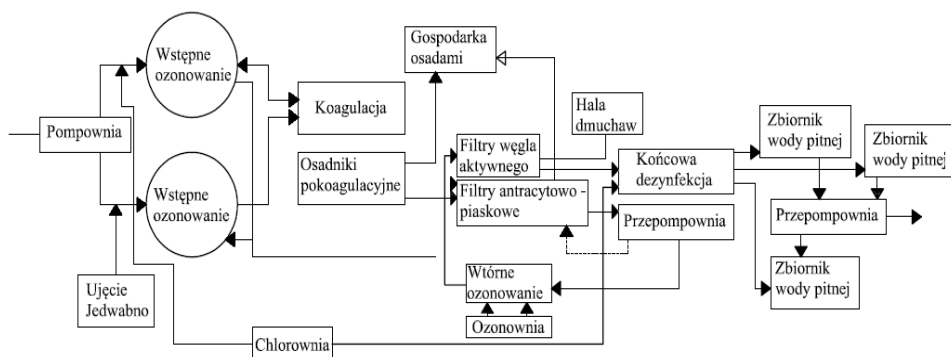
Stacja uzdatniania wody Drwęca – Jedwabno będąca własnością Toruńskich Wodociągów Sp. z o.o. swoją produkcję wody pitnej opiera o ujęcia wód powierzchniowych w Drwęcy oraz infiltracyjno-głębinowe w Jedwabnie, przy czym woda z ujęcia Jedwabno uzdatniana jest na ciągach technologicznych SUW Drwęca. Zdolność produkcyjna stacji uzdatniania oraz ujęć wynosi około 134 tys. m³/d, woda rozprowadzana jest siecią wodociagową o długości około 560 km do mieszkańców Torunia jak i innych gmin oraz zakładów przemysłowych, w tym Elektrociepłowni Toruń S.A [29]. Ujęcia wody podziemnej, które stanowią źródło zaopatrzenia SUW Drwęca – Jedwabno to wody zmineralizowane, o zawartości jonów 400 – 600 mg/dm³, charakteryzujące się niską barwą, średnią twardością i odczynem słabo zasadowym [30].

Wody powierzchniowe z rzeki Drwęcy już od lat 80 charakteryzowały się wysokimi zawartościami wskaźników ChZT i OWO oraz związków biogenych, w tym fosforu i azotu. Analizy wody uzdatnionej wykonywane w okresie przed modernizacją dowiodły, że na występowanie chloroformu z grupy trihalometanów w wodzie duży wpływ miała temperatura, dlatego też największe stężenia tego związku przypadały w miesiącach wiosenno – letnich. Najwyższe zawartości chloroformu odnotowano w sierpniu i wynosiły one od 58 do 74 µg/dm³.

Klasyfikacja ujmowanych wód zwykle utrzymywała się na granicy klas II i III [31]. Stale rosnące zapotrzebowanie na wodę oraz rozwój ekonomiczny spowodował konieczność budowy stacji uzdatniania wody, a ujęcie usytuowano bezpośrednio przy rzece Drwęcy. Uzdatniana woda

charakteryzowała się nieakceptowanym smakiem i zapachem, skłonnością do generacji ubocznych produktów dezynfekcji, a część sieci (o długości ok. 17 km) wykonana została z rur azbestowo – cementowych [31, 32]. Czynniki te, podyktowane także wymogami stawianymi w rozporządzeniu w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [33], były przyczyną modernizacji stacji uzdatniania. Modernizacja zakładu mająca na celu poprawę jakości wody rozpoczęła się w 2004 roku, a zakończyła w 2007 roku. Docelowo stacja ma posiadać zdolność do produkcji wody na poziomie 84 000 m³/d, przy czym wydajność ujęcia „Drwęca” ma wynosić 66 000 m³/d [31]. Wszelkie nowe wdrożenia na stacji poprzedzone zostały badaniami pilotowymi, mającymi na celu sprawdzenie przydatności zmodyfikowanych etapów uzdatniania wody, w tym ozonowania, koagulacji oraz filtracji przez złoża antracytowo – piaskowe oraz na węglu aktywnym.

Obecnie linie technologiczne SUW Drwęca – Jedwabno rozdzielono pomiędzy wody powierzchniowe a wody infiltracyjne, przy czym istnieje możliwość wymieszania obu wód pochodzących z różnych ujęć przed dezynfekcją końcową, wpłynięciem wody uzdatnianej na filtry antracytowo – piaskowe, utlenianiem wstępnym oraz szybkim mieszaniem. Schemat technologiczny stacji uzdatniania Drwęca – Jedwabno przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6. Schemat blokowy zakładu produkcji wody Drwęca – Jedwabno

Źródło: [35]

Pomimo rozdzielenia technologii istnieją wspólne procesy oczyszczania wody takie jak komory szybkiego mieszania, osadniki pokoagulacyjne, stabilizacja wody oraz dezynfekcja końcowa za pomocą chloru i dwutlenku chloru.

4.3.2. Instalacja dotycząca procesu adsorpcji na węglu aktywnym

Aktualnie na stacji uzdatniania jedynie ciąg technologiczny dla wody powierzchniowej wyposażony został w linię filtracji na węglu aktywnym. Proces sorpcji zanieczyszczeń zachodzi w hali filtrów na filtrach grawitacyjnych pospiesznych ze złożem antracytowo – piaskowym oraz na filtrach węgla aktywnego i poprzedzony jest procesem ozonowania. Stacja zaopatrzona jest w 9 sztuk filtrów węglowych z systemem drenażowym oraz korytami przelewowymi. Jako wypełnienie komór przewidziano węgiel aktywny WG – 12 firmy Gryfskand. W celu zapewnienia optymalnego przebiegu procesów adsorpcyjno – biologicznych, podczas modernizacji hali filtrów zdecydowano się na obniżenie poziomu płyty drenażowej, a także podniesieniu przebudowanych koryt przelewowych. Zabieg ten miał na celu ograniczenie zwiększania powierzchni filtracji, natomiast umożliwił

osiągnięcie miąższości złoża maksymalnie do 2,2 m. Wydajność filtrów została zautomatyzowana za pomocą zaworów regulacyjnych, modyfikacjom strat na złożu filtracyjnym oraz regulacji procesu płukania złoża. Na podstawie badań technologicznych ustalono, że wysoką wydajność sorpcji zanieczyszczeń można osiągnąć przy czasie kontaktu wody ze złożem minimum 15 minut oraz szybkości filtracji o przepływie od 83 do 167 m³/h [31, 34, 35].

Potrzeba zapewnienia odpowiedniej jakości wody pitnej dostarczanej do mieszkańców Torunia i miejscowości obrzeżnych oraz wymogi prawne stawiane wodzie pitnej, były główną przyczyną modernizacji stacji Drwęca – Jedwabno na przełomie lat 2004 – 2007. Efektem wdrożonych technologii ozonowania wstępnego, dezynfekcji oraz filtracji na węglu aktywnym była skuteczna eliminacja niebezpiecznych i szkodliwych związków występujących w wodzie, w tym ubocznych produktów dezynfekcji oraz redukcja smaku i zapachu, wywoływana tymi związkami. Wyniki analiz wody uzdatnionej potwierdzone przez Powiatowego Inspektora Sanitarnego wyraźnie wskazują na poprawę jakości wody pitnej podawanej odbiorcom [31, 45].

4.4. Stacja uzdatniania wody „Podolszyce”

4.4.1. Instalacja dotycząca procesu adsorpcji na węglu aktywnym

Zlokalizowana w Płocku i należąca do Wodociągów Płockich Sp. z o.o. SUW „Podolszyce” dostarcza wodę zarówno na cele komunalne jak i przemysłowe. Stacja czerpie wodę zarówno z ujęć powierzchniowych i podziemnych oraz dostarcza wyprodukowaną wodę pitną do odbiorców w Płocku. Blisko 70% całości czarpanej wody pochodzi ze studni głębinowych, natomiast pozostała część wody ujmowana jest z rzeki Wisły

i traktowane jest jako źródło uzupełniające. Objętość wody pobieranej w wybranych latach przez Płockie Wodociągi przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Zdolność eksploatacyjna oraz faktycznie pobrana wody z ujęć w Płocku

Rok	Woda powierzchniowa		Woda podziemna	
	Zdolność eksploatacyjna [m ³ /d]	Ilość wody faktycznie ujętej [m ³ /d]	Zdolność eksploatacyjna [m ³ /d]	Ilość wody faktycznie ujętej [m ³ /d]
2003	25 000	10 238	12 500	9 225
2008		11 614	-	7 938
2009		13 000	-	6 040
2012		12 151	8 259	5 949

Źródło: opracowanie własne na podstawie [36 – 38]

Aktualnie nominalna wydajność stacji wynosi 40 000 m³/d. Rzeczywista produkcja wody w latach 1994 – 1998 wynosiła od 20 980 do 22 745 m³/d, a w 2012 była około 20% mniejsza i wynosiła 17 829 m³/d [36, 39].

Podobnie jak stacja w Goczałkowicach oraz Gruszczynie – SUW Podolszyce również została zmodernizowana pod kątem wykorzystania technologii adsorpcji na węglu aktywnym. Powodem modernizacji było duże stężenie amoniaku w ujmowanej wodzie na poziomie powyżej 1 g/m³ w okresach spadku temperatury wody w Wiśle, a w szczególności, gdy rzeka była pokryta lodem. Niedostateczna skuteczność obniżenia stężenia

tego związku spowodowała, że zapotrzebowanie na chlor w tym okresie wyniosło nawet 30 g/m³ [40].

Jakość wody pitnej dostarczanej odbiorcom od lat 90 systematycznie poprawiała się na skutek licznych modernizacji stacji uzdatniania, począwszy od 1994 roku, gdzie uruchomione zostały procesy ozonowania oraz adsorpcji na węglu aktywnym [37]. Modernizacja stacji „Podolszyce”, oprócz skuteczniejszego usunięcia niepożądanych substancji z wody, umożliwiła także eliminację produktów ubocznych tworzących się po procesie dezynfekcji wysokimi dawkami chloru.

Procesy wykorzystywane na przedmiotowej stacji są typowe dla takich ciągów uzdatniania wody. Uproszczony schemat ciągu technologicznego stacji przedstawiony został na rysunku 7.

Woda z ujęcia powierzchniowego oraz głębinowego poddawana jest wstępnemu ozonowaniu w komorze połączeniowej, następnie poprzez dodanie koagulantu – polichlorku glinu oraz flokulanta – krzemionki aktywnej w procesie koagulacji, usuwana jest barwa oraz mętność. Osad powstały podczas procesu flokulacji trafia na osadniki, a poddawana oczyszczaniu woda na dwuwarstwowe filtry antracytowo – piaskowe o uziarnieniu od 0,8 do 1,4 mm. Po wcześniejszym ozonowaniu pośrednim uzdatniana woda trafia na filtry węglowe wykorzystujące węgiel granulowany. Proces sorpcji na węglu aktywnym został dostosowany w taki sposób, aby umożliwić usuwanie na drodze biologicznej jak największego ładunku węgla organicznego oraz azotu amonowego. Sorpcja zanieczyszczeń na węglu aktywnym ma charakter filtracji na złożach typu PICABIOL®. Parametry fizyko – chemiczne węgla zaprezentowano w tabeli 8.



Tabela 8. Wskaźniki techniczne węgla PICABIOL®

Źródło: [41, 42]

362

zasiedlenie złoża, a liczebność bakterii w tym przypadku jest od 3 do 4 razy większa niż na filtrach piaskowych. Skuteczność oczyszczania na filtrach węglowych zależy także od czasu kontaktu adsorbenta z zanieczyszczeniami i typowo wynosi od 13 do 15 minut. Badania pilotowe prowadzone na stacji w 1993 roku przed procesem wdrożenia węgla aktywnego w technologię oczyszczania dostarczyły niezbędnych informacji na temat wykonania oraz systemu pracy filtrów.

Komory węglowe o objętości 700 m³ wykonane są jako zbiorniki żelbetowe o średnicy 9,5 m z dnem wylewanym oraz zakrywającą płytą żelbetową. Węgiel aktywny PICABIOL[®] tworzy złoże węglowe o wysokości 3 metrów. Oczyszczana woda przepływa przez sorbent z prędkością 12 m/h, przy czym jest to prędkość nominalna, a rzeczywista jest zazwyczaj niższa o ok. 5 m/h. Płukanie filtrów odbywa się cyklicznie co 6 lub 4 doby, w zależności od temperatury nadawy, a samo płukanie filtra odbywa się za pomocą czystej, uzdatnionej i niechlorowanej wody. W procesie czyszczenia filtrów oprócz wody wykorzystuje się także powietrze dostarczane przez dmuchawy lub połączenie tych dwóch mediów [36, 39, 44].

Zastosowanie efektywniejszych częściowo nowatorskich procesów uzdatniania wody, w tym sorpcji na węglu aktywnym umożliwiło efektywniejsze uzdatnianie wody dostarczanej odbiorom oraz spełnienie wymagań określonych przez Ministra Zdrowia [18]. Wysoka skuteczność procesu biologicznej filtracji na węglu aktywnym na stacji uzdatniania wody „Podolszyce” znalazła potwierdzenie w wynikach badań prowadzonych przez Powiatowego Inspektora Sanitarnego [37]. Stwierdzono obniżenie wymaganych dawek chloru podczas dezynfekcji

oraz nie odnotowano przekroczeń zarówno substancji nieorganicznych (metale ciężkie) jak i organicznych (np. benzo(a)piren) [37].

5. Wnioski

1. Zastosowanie adsorpcji na węglu aktywnym w praktyce uzdatniania wody powierzchniowej stanowi swoisty przełom XX wieku w zakresie działań dotyczących gospodarki wodnej.
2. Technologia adsorpcji na węglu aktywnym w większości dotyczy stacji uzdatniania wody ujmujących wody powierzchniowe, niż podziemne. Chociaż są również spotykane przykłady stacji uzdatniania wody wykorzystujących przedmiotową technologię ujmujących zarówno wody powierzchniowe jak i podziemne.
3. Współczesne stacje uzdatniania wody w większości projektowane są w oparciu o ciągi technologiczne wykorzystujące proces adsorpcji na węglu aktywnym. Z kolei obiekty powstałe w ostatnich dwóch dekadach zostały zmodernizowane pod kątem wykorzystania tego procesu.
4. Koszty związane z zastosowaniem adsorpcji na węglu aktywnym w dużej mierze są związane z wielkością stacji uzdatniania wody.
5. Wykorzystanie procesu adsorpcji na węglu aktywnym w ramach Stacji Uzdatniania Wody przyczynia się do obniżenia wymaganych dawek chemikaliów, w tym koagulantów i dezynfektantów, ale przede wszystkim wpływa na poprawę jakości wody pitnej poddawanej odbiorcy.

Literatura:

1. Bodzek M., Konieczny K.: *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*. Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz 2005.
2. http://stat.gov.pl/download/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5499/6/8/1/regiony_polski_2014.pdf, [dostęp: 11.12.2015r.].
3. Kowal A. L., Świdorska-Bróż M.: *Oczyszczanie wody: podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 2009, str. 25 – 26.
4. Zimoch I., Szostak A., Gawlik A., Czechowski M.: *Zakład produkcji wody Goczałkowice w aspekcie nowych wdrożeń technologicznych*, [w:] pod. red. Zabawa S., Lemański F.J.: *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*, tom 2. VI Międzynarodowa Konferencja, XVIII Krajowa Konferencja, Poznań, 2004, str. 751 – 762.
5. Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. z 2015 r. poz. 139).
6. Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K.: *Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody*, *Ochrona Środowiska*, nr 3, 2010, str. 27 – 32.
7. Jankowska H., Świątkowski A., Choma J.: *Węgiel aktywny*. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1985, str. 214 – 225.
8. Buczek B., Czepirski L.: *Adsorbenty węglowe - surowce, otrzymywanie, zastosowanie*, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, tom 17, z. 2, 2001, str. 29, 40 – 41, 54.

9. Kowal A. L. *Stan rozwoju technologii uzdatniania wody*, [w:] Mat. Konf. Zagadnienia zaopatrzenia miast i wsi. PZITS, Poznań, 1988, str. 1 – 8.
10. M. R. Wiesner et. al.: *Optimizing the placement of GAC filtration units*, Journal AWWA, 1987, vol. 79, no. 12, pp. 39 – 49.
11. Wilmański K.: *Koszty stosowania węgla aktywnych w krajowych wodociągach*, Ochrona Środowiska, nr 3, 1995, str. 49 – 54.
12. Wilmański K.: *Warunki i efekty długotrwałego stosowania granulowanych węgla aktywnych w wodociągach*, [w:] pod. red. Dębowski Z.: *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Konferencja Naukowo – Techniczna, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa – Ustroń, 2006, str. 225 – 235.
13. Dębowski Z., Lach J.: *Krajowe stacje uzdatniania wód powierzchniowych stosujące węgle aktywne*, [w:] pod. red. Dębowski Z.: *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Konferencja Naukowo – Techniczna, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa – Ustroń, 2004, str.207 – 212.
14. Zimoch I., Szostak A.: *Ocena skuteczności oczyszczania wody na węglu aktywnym w ZPW „Goczalkowice”*, Ochrona Środowiska, 2005, nr 3, s 17 – 20.
15. <http://www.gpw.katowice.pl/zbiornik-goczalkowicki.php>, [dostęp: 14.12.2015r.].
16. Zimoch I., Szostak A.: *Efektywność uzdatniania wody na węglu aktywnym w ZPW Goczalkowice*, Instal, nr 2, 2007, str. 12 – 17.
17. http://www.gliwice.rzgw.gov.pl/index.php/en/news/menupliki/prezentacje/files-download/52_122720d7e538b32b7b9bcf3ac29d6a47, [dostęp: 11.12.2015r.].

18. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2015 poz. 1989).
19. Wilmański K.: *Usuwanie substancji organicznych z wód podziemnych na pylistym węglu aktywnym*, Ochrona Środowiska, nr 3, 2005, str. 13 – 16.
20. Choma J., Repelewicz M.: *Fizykochemiczne właściwości niemodyfikowanych i chemicznie modyfikowanych węgla aktywnych na przykładzie węgla wg-12*, [w:] pod. red. Dębowski Z.: *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Konferencja Naukowo – Techniczna, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa – Ustroń, 2006, str. 169 – 180.
21. Okoniewska E.: *Zmiany właściwości węgla aktywnych po procesie ich modyfikacji*, Proceedings of ECOpole, 2014, vol. 8, no. 1, str. 249 – 254.
22. Zimoch I., Szostak A.: *Ocena pracy filtrów węglowych eksploatowanych w zakładzie produkcji wody Goczalkowice*, [w:] pod. red. Dębowski Z.: *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Konferencja Naukowo – Techniczna, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa – Ustroń, 2006, str. 247 – 258.
23. <http://www.bip.pssepозnan.pl/userfiles/Ocena%20stanu%20sanitarne go.pdf>, [dostęp: 19.12.2015r.].
24. Karolczak P., Rajewicz T., *Pompy w systemach wodociągowych*, Wodociągi – Kanalizacja, nr 5, 2013, str. 92-94.

25. Pruss A., Maciołek A., Lasocka-Gomuła I.: *Wpływ aktywności biologicznej złóż węglowych na skuteczność usuwania związków organicznych z wody*, *Ochrona Środowiska*, 2009, nr 4, str. 31 – 34.
26. Siarkiewicz A., Maciołek A., Bakker M., Karolczak P., Rajewicz T.: *Optymalizacja sterowania systemem zaopatrzenia w wodę na przykładzie Stacji uzdatniania Wody Gruszczyn – Aquanet Poznań. Część I*, *Gaz, Woda i Technika sanitarna*, nr 2, 2014, str. 53 – 56.
27. Maciołek A., Lasocka – Gomuła I.: *Modernizacja SUW a ciągłość produkcji wody*, *Wodociągi – Kanalizacja*, nr 5, 2008, str. 26 – 29.
28. Pruss A., Pruss P., Jędrzejczak A.: *Straty hydrauliczne powodowane przez nowoczesne systemy drenażowe podczas płukania złóż filtrów pospiesznych*, *Ochrona Środowiska*, 2011, nr 4, str. 47 – 48.
29. http://www.wodociagi.torun.com.pl/index.php?lang=PL&m=page&pg_id=176, [dostęp: 20.12.2015r.].
30. http://www.wodociagi.torun.com.pl/index.php?lang=PL&m=page&pg_id=40, [dostęp: 19.12.2015r.].
31. http://www.wodociagi.torun.com.pl/pliki/opracowanie_-_modernizacja_suw_d-j.pdf, [dostęp: 20.12.2015r.].
32. http://uran.um.torun.pl/~gzm/GM74/GM74_11.html, [dostęp: 21.12.2015r.].
33. Dyrektywa Unii Europejskiej z 3 listopada 1998 r. dotycząca jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi nr 98/83/WE (Dz.U. L 330 z 5.12.1998).
34. http://www.wodociagi.torun.com.pl/index.php?lang=PL&m=page&pg_id=248, [dostęp: 21.12.2015r.].
35. http://www.wodociagi.torun.com.pl/index.php?lang=PL&m=page&pg_id=198, [dostęp: 20.12.2015r.].

36. <http://www.wodociagi.pl/artukul/rodzaje-uj-wody>,
37. <http://dane.plock.eu/bip//dane/os/pos.pdf>, [dostęp: 23.12.2015r.].
38. http://dane.plock.eu/bip//dane/uchwaly/v/713_z.pdf,
[dostęp: 23.12.2015r.].
39. Matuszewski K., Bieńkowska E., Możaryn W.: *Ocena pracy złóż węgla aktywnego w SUW „Podolszyce” w Płocku w latach 1994 – 1998*, Ochrona Środowiska, 1999, nr 4, str. 41 – 44.
40. Wasiak R., Węgrzyn W., Staniaszek W.: *Wyniki badań pilotowych procesu PICABIOL w stacji uzdatniania wody w Płocku*, Ochrona Środowiska, nr 3, 1993, str. 49 – 56.
41. Lach J.: *Adsorpcja z roztworów wodnych różnych form chromu*, *Inżynieria i ochrona środowiska*, 2013, t. 16, nr 3, str. 397 – 403.
42. Kowalczyk D.: *Adsorpcja dodecylosiarczanu sodu z roztworów wodnych w warunkach statycznych na różnych węglach aktywnych*, [w:] pod. red. Dębowski Z.: *Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle*, Konferencja Naukowo – Techniczna, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa – Ustroń, 2006, str. 351 – 355.
43. Wasiak R., Latawiec E., Możaryn W., Bieńkowska E., Matuszewski K.: *Wyniki rozruchu filtrów z granulowanym węglem aktywnym (GAC) pracujących w trybie biologicznym w Stacji Uzdatniania Wody Płock*, Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę miast i wsi”, PZITS, Poznań, 1996, t. 3, str. 209 – 218.
44. <http://www.wodociagi.pl/artukul/schemat-uzdatniania-wody>, [dostęp: 23.12.2015r.].
45. http://www.torun.psse.gov.pl/index.php?option=com_joomdoc&task=doc_download&gid=74&Itemid=96&lang=pl, [dostęp: 04.04.2016r.].