

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

„INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM”

TOM 4

WODY POWIERZCHNIOWE I PODZIEMNE

**Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Ewa Szatyłowicz**



Białystok 2014

INŻYNIERIA ŚRODOWISKA – MŁODYM OKIEM
TOM 4
WODY POWIERZCHNIOWE I PODZIEMNE

pod redakcją
Iwony Skoczko
Janiny Piekutin
Ewy Szatyłowicz

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Białystok 2014

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII ŚRODOWISKA



POLSKIE ZRZESZENIE INŻYNIERÓW
I TECHNIKÓW SANITARNYCH



MONOGRAFIE

TOM 4

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

**POLITECHNIKA
BIAŁOSTOCKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA
I INŻYNIERII
ŚRODOWISKA**



**Pod patronatem Rektora Politechniki Białostockiej
prof. dr hab. inż. Lecha Dzieńsa**

Patronat medialny:



Redaktor tomu:

Iwona Skoczko
Janina Piekutin
Ewa Szatyłowicz

Zespół redakcyjny:

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

Recenzenci monografii:

dr hab. inż. Iwona Skoczko
dr n. tech. Joanna Szczukowska

Zespół naukowy:

dr hab. inż. Iwona Skoczko – Politechnika Białostocka
dr n. tech. Janina Piekutin – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Jacek Piekarski, prof. PK - Politechnika Koszalińska
dr hab. inż. Mariusz Dudziak – Politechnika Śląska
prof. nzw. dr hab. Bożena Łozowicka – Instytut Ochrony Roślin
prof. dr hab. inż. Józefa Wiater – Politechnika Białostocka
prof. dr hab. inż. Rafał Miłaszewski – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Katarzyna Ignatowicz – Politechnika Białostocka
dr hab. inż. Mirosław Żukowski, prof. PB - Politechnika Białostocka
prof. Aleksey Ternovtsev – Kijowski Narodowy Uniwersytet Budownictwa i Architektury
prof. Dmitry Spitsov – Moskiewski Państwowy Uniwersytet Budownictwa
dr n. tech. Joanna Szczukowska – Politechnika Białostocka
dr inż. Anna Siemieniuk – Politechnika Białostocka
dr inż. Elżbieta Grygorczuk – Petersons – Politechnika Białostocka
dr inż. Dariusz Andraka – Politechnika Białostocka
dr inż. Katarzyna Gładyszewska – Fiedoruk – Politechnika Białostocka

Wszystkie zamieszczone w monografii prace są recenzowane

Copyright by Politechnika Białostocka, Białystok 2014

ISBN – 978-83-62582-50-1

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

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej

Nakład: 100 egz.

Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej
Ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok
Tel.: 85 746 91 37 fax: 85 746 90 12
e-mail: oficyna.wydawnicza@pb.edu.pl
www.pb.edu.pl

SPIS TREŚCI

Zastosowanie chitozanu i jego modyfikacji do usuwania barwników kwasowych z roztworów wodnych	7
mgr inż. Szymon Salwiczek, mgr inż. Ewa Szymura, dr hab. inż. Krzysztof Barbusiński prof. Pol. Śl.	
Biomimetyki hormonalne w środowisku wodnym – występowanie, zagrożenia, usuwanie w procesie sorpcji.....	31
mgr inż. Gabriela Kamińska, prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz, mgr inż. Agnieszka Widak	
Ocena stanu sanitarnego małych zbiorników wodnych na terenach miejskich o różnym charakterze użytkowania	64
inż. Marta Baczewska, dr inż. Irena Kaszkowiak	
O wodzie, którą pijemy	95
Eliza Borodziuk, mgr inż. Beata Karolinczak	
Chlorofil „a” w badaniach stanu troficznego wód powierzchniowych na przykładzie zbiornika Topiło	120
inż. Katarzyna Oszczapińska, dr n. tech. Joanna Szczykowska	
Przegląd metod oceny stanu troficznego wód powierzchniowych.....	144
inż. Ewa Szatyłowicz, dr inż. Anna Siemieniuk	
Zanieczyszczenia wód powierzchniowych związkami ropopochodnymi	175
mgr inż. Dawid Łapiński, dr n. tech. Janina Piekutin	

mgr inż. Szymon Salwiczek¹, mgr inż. Ewa Szymura, dr hab. inż. Krzysztof Barbusiński prof. Pol. Śl.
Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18
44-100 Gliwice
e-mail: ¹szymon.salwiczek@polsl.pl

Zastosowanie chitozanu i jego modyfikacji do usuwania barwników kwasowych z roztworów wodnych

Słowa klucze: *ścieki barwne, barwniki, chitozan, kulki chitozanowe, sorpcja*

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem naturalnego polimeru- chitozanu oraz jego modyfikacji do usuwania barwników kwasowych ze ścieków syntetycznych. Zastosowano chitozan w formie sproszkowanej oraz jego modyfikacje, polegające na wytrącaniu hydrożelowych kulek chitozanowych z wcześniej przygotowanego roztworu chitozanu. Kulki następnie poddawane były kolejnym modyfikacjom- sieciowaniu aldehydem glutarowym oraz epichlorohydryną, jak również kondycjonowaniu wodorosiarczanem sodu. Sieciowanie ma na celu zwiększenie stabilności kulek w środowisku kwaśnym, wytrzymałości mechanicznej, hydrofilowości jak i biokompatybilności. Kondycjonowanie poprawia stabilność kulek oraz zwiększa pojemność sorpcyjną sorbentu.

Do sporządzenia ścieków syntetycznych zastosowano dwa barwniki: czerwień koszenilową A (Acid Red 18 – „AR”) oraz zieleń kwasową (Acid Green 16 – „AG”). Ścieki charakteryzowały się stężeniem barwnika w granicach 400-1000 mg/dm³, w zależności od etapu badań. Proces sorpcji prowadzony był w warunkach statycznych, przy użyciu wstrząsarki laboratoryjnej oraz kolbek Erlenmeyera, napełnianych okresowo ściekami o pH w przedziale 3 - 8.

Najkorzystniejsze pH sorpcji dla każdego z barwników wynosiło pH = 3. Stan równowagi adsorpcyjnej uzyskiwano w większości przypadków w przedziale 120 – 360 min wprowadzenia procesu. Najskuteczniejszą modyfikacją okazało się sieciowanie kulek epichlorohydryną, a następnie kondycjonowanie wodorosiarczanem sodu. Pojemność sorpcyjna dla tego sorbentu wynosiła 1096,9 mg/g s.m. dla barwnika AR oraz 1717,0 mg/g s.m. dla barwnika AG. Najmniejszą pojemnością sorpcyjną w stosunku do badanych barwników wykazał czysty sproszkowany chitozan, którego pojemność sorpcyjna wyniosła odpowiednio 186,3 mg/g s.m. dla barwnika AR oraz 184,0 mg/g s.m. dla barwnika AG.

1. Wstęp

Zakłady przemysłowe, które w wyniku swojej działalności produkują ścieki barwne to m. in.: zakłady włókiennicze, papiernicze i farbiarskie. Ścieki te często zawierają duże stężenia różnych barwników, które są mało podatne na biodegradację [1]. Barwniki przedostając się do wód powierzchniowych mogą powodować wiele problemów, w tym ograniczanie dostępu do światła, hamowanie procesu fotosyntezy oraz utrudnianie dyfuzji tlenu [2]. Innym aspektem jest

pogorszenie estetyki zbiorników wodnych i wywoływanie efektu „brudnej” wody. Barwniki niejednokrotnie mają negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Mogą powodować uczulenia i podrażnienia skóry, oczu oraz przejawiać działanie toksyczne i kancerogenne [3]. Istnieje wiele metod oczyszczania ścieków barwnych, zarówno biologicznych jak i fizykochemicznych. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki zastosowania chitozanu i jego modyfikacji do usuwania dwóch wybranych barwników kwasowych ze ścieków syntetycznych.

1.1. Charakterystyka zastosowanych barwników

Barwniki są to związki, posiadające zdolność pochłaniania i przekształcania energii świetlnej, bliskiego ultrafioletu oraz bliskiej podczerwieni, które wykorzystywane są do nadawania (przekazywania) tej własności innym substancjom [4]. Znanych jest ponad 1 mln handlowych barwników, a roczna produkcja wynosi od 700 tys do 1 mln Mg [5]. Wyróżnia się dwie klasyfikacje barwników: chemiczną i techniczną. W klasyfikacji chemicznej pod uwagę brane są: budowa chemiczna cząsteczki barwnika, natura wiązania chemicznego oraz stopień złożoności wiązania chromoforowego. Stosowanie tej klasyfikacji dogodne jest w przypadku omawiania metod syntezy barwników, ich budowy chemicznej oraz powiązań między budową a własnościami barwników. Jest ona zadowalająca z punktu widzenia producentów oraz badaczy, jednak mało użyteczna z punktu widzenia osób stosujących barwniki w praktyce. Dlatego przyjęła się druga, techniczna klasyfikacja barwników. Tutaj decydują przede wszystkim rozpuszczalność oraz własności chemiczne barwników, gdyż cechy te decydują o możliwości zastosowania barwników oraz o sposobie barwienia różnych materiałów. Według powyższej klasyfikacji wyróżnia się m. in. następujące klasy barwników: barwniki kwasowe, zasadowe, zaprawowe, bezpośrednie, reaktywne, kadziowe, siarkowe, zawieszinowe, rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, pigmenty i inne [4].

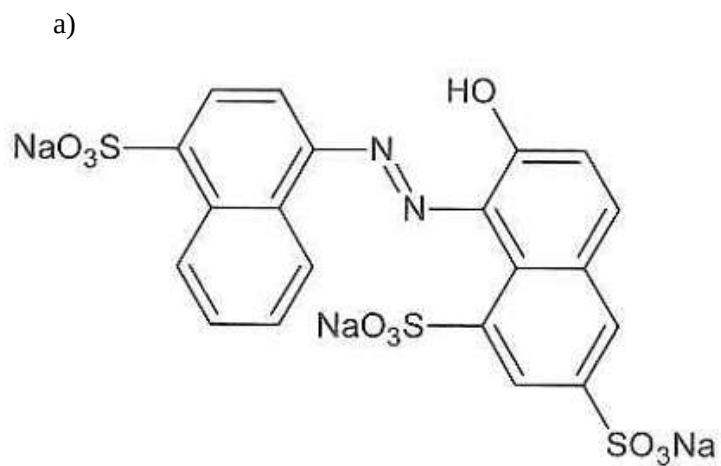
Barwniki kwasowe to rozpuszczalne w wodzie sole kwasów organicznych, które ulegają dysocjacji w roztworach wodnych, tworząc barwne aniony. Wykazują powinowactwo do włókien o charakterze amfoterycznym (włókna białkowe i poliamidowe), barwią je w roztworze wodnym w obecności kwasów tworząc sole z cząsteczkami tych substancji kosztem zawartych w nich grup aminowych (zasadowych). Wiążą się za pomocą wiązań jonowych.

Do badań zastosowano dwa barwniki z grupy barwników kwasowych: Acid Red 18 oraz Acid Green 16. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe własności zastosowanych barwników, natomiast rysunek 1 przedstawia ich wzory strukturalne [6].

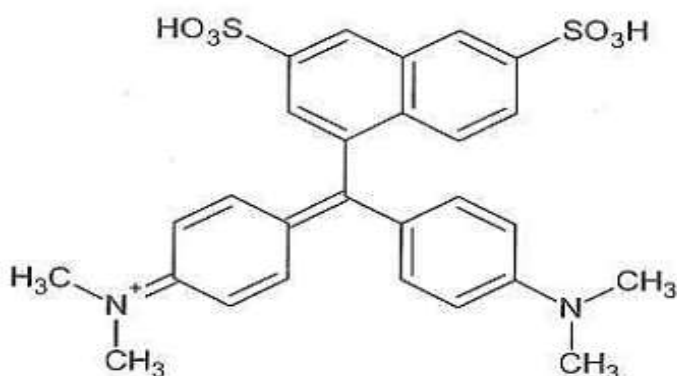
Tabela 1. Podstawowe informacje o zastosowanych barwnikach

	Acid Red 18	Acid Green 16
Colour Index International (C.I.)	16255	44025
Chemical Abstracts Service (CAS)	2611-82-7	12768-78-4
Wzór	C ₂₀ -H ₁₁ -N ₂ -O ₁₀ -S ₃ -3Na	C ₂₇ -H ₂₇ -N ₂ -O ₆ -S ₂
Masa molowa, g/mol	604,5	539,0
λ, długość fali (maksymalna absorbancja w granicach 380-780 nm)	506	426
pH roztworu wodnego, 1 g/dm ³	7,65	5,67

Źródło: [6]



b)



Rysunek 1. Wzory strukturalne barwników: a) Acid Red 18; b) Acid Green 16

Źródło: [6]

1.2. Metody usuwania barwników ze ścieków

Ścieki przemysłowe, w tym ścieki z przemysłu włókienniczego, farbiarskiego i kosmetycznego stanowią jedno z największych zagrożeń dla wód powierzchniowych. Nawet niewielkie ilości barwnika, który wraz ze ściekami przedostanie się do wód naturalnych może znacząco wpłynąć na ich jakość jak również życie biologiczne. Konieczne jest zatem skuteczne oczyszczenie zabarwionych ścieków przed odprowadzeniem do środowiska. Procesy stosowane do oczyszczania ścieków barwnych można podzielić na biologiczne, mechaniczne, fizyczne i chemiczne oraz ich wzajemne kombinacje.

Metody biologicznego oczyszczania ścieków barwnych wykorzystują przede wszystkim mikroorganizmy w pojedynczych szczepach jak i złożony osad czynny do zmniejszenia ładunku substancji organicznych oraz rozkładu cząsteczek barwnika. W wielu przypadkach mikroorganizmy nie są w stanie metabolizować zanieczyszczeń obecnych w ściekach z powodu ich toksyczności oraz ze względu na trwałą budowę chemiczną [7]. Barwniki w niskich stężeniach są przeważnie adsorbowane przez osad czynny i usuwane poprzez odprowadzanie wraz z osadem nadmiernym [7].

W przypadku metod fizycznych, chemicznych i ich połączenia stosuje się procesy wymienione w tabeli 2. W praktyce, żaden pojedynczy proces nie jest w stanie w pełni usunąć barwniki ze ścieków, a kombinacja procesów jest często używana do osiągnięcia pożądanego efektu oczyszczenia. Istnieje więc potrzeba rozwijania nowych metod dekoloryzacji, które będą efektywne i akceptowalne z przemysłowego punktu widzenia [8].

Tabela 2. Istniejące i doskonalone procesy usuwania barwników

Konwencjonalne metody oczyszczania	• koagulacja/flokulacja • strącanie/flokulacja • elektrokoagulacja/elektroflotacja • biodegradacja • adsorpcja na węglu aktywnym
Przyjęte metody oczyszczania	• utlenianie • oczyszczanie elektrochemiczne • separacja membranowa • wymiana jonowa • spopielanie
Doskonalone metody oczyszczania	• pogłębione utlenianie • selektywna bioadsorpcja • biomasa

Źródło: [8]

1.3. Chitozan - naturalny biosorbent

Uznaje się, że adsorpcja przy użyciu tanich, naturalnych adsorbentów jest efektywną i ekonomicznie uzasadnioną metodą oczyszczania ścieków. Istnieje wiele naturalnych materiałów, często odpadowych, które mogą służyć jako efektywny sorbent. Terminem biosorpcja określa się ogół procesów, gdzie żywa lub martwa materia organiczna stosowana jest do sorpcji zanieczyszczeń z wody i ścieków. Procesy zachodzące podczas oczyszczania to w głównej mierze chemisorpcja jak również mikrostrącanie i reakcje oksydacyjno-redukcyjne. Jako naturalne sorbenty wykorzystywane są różnorodne materiały organiczne, przede wszystkim odpady z przemysłu drzewnego, spożywczego, rolniczego. Są to m. in. obierki z owoców i warzyw, trociny, pestki, łuski orzechów, słoma, kora drzewna itp. [9].

Ważne jest, aby zastosowany biosorbent oprócz wysokiej pojemności sorpcyjnej charakteryzował się dobrą dostępnością, niskimi kosztami zakupu oraz możliwością bezpiecznego odprowadzenia do środowiska. Szczególną uwagę poświęca się polisacharydom, takim jak chitozan, naturalny aminopliimer. Polimer ten charakteryzuje się dwiema najważniejszymi cechami: jest tańszy od komercyjnego węgla aktywnego oraz wykazuje dobre właściwości sorpcyjne w stosunku do wielu zanieczyszczeń, m. in. metali ciężkich i barwników [7]. Chitozan otrzymywany jest z chityny w wyniku jej chemicznej bądź enzymatycznej deacetylacji. W procesie tym częściowo lub w całości usuwane są grupy acetylowe z

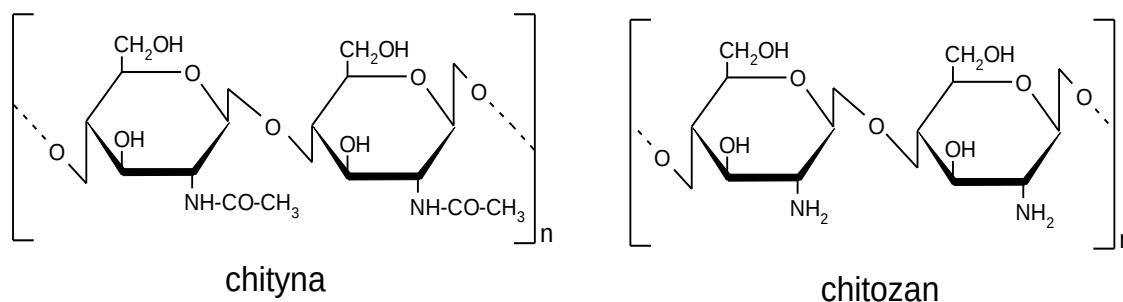
acetyloaminowych grup chityny. Chityna natomiast pozyskiwana jest jako produkt odpadowy z przetwarzania połowów morskich krabów, kryli, krewetek i innych skorupiaków. Rocznie ilość chityny na świecie z naturalnych źródeł to około 10^9 kg. Chityna o stopniu deacetylacji $DD > 50\%$ jest rozpuszczalna w słabych kwasach organicznych i nosi nazwę chitozanu. Stopień deacetylacji można zapisać równaniem (1) [10]:

$$DD = \frac{N_{NH_2}}{N_{NH_2} + N_{NHCO}} \quad (1)$$

gdzie:

N - liczba określonych merów w kopolimerze.

Korzystny jest jak największy stopień deacetylacji chitozanu ze względu na większą ilość grup aminowych, a co za tym idzie lepsze właściwości sorpcyjne materiału [11]. Innym ważnym parametrem jest masa cząsteczkowa chitozanu. Zależy ona od źródła pochodzenia chityny, z której otrzymywany jest chitozan oraz metody jej hydrolizy. Masa cząsteczkowa chitozanu wpływa na właściwości sorpcyjne poprzez oddziaływanie na rozpuszczalność polimeru i lepkość roztworu po jego rozpuszczeniu [12]. Strukturę cząsteczki chityny i chitozanu przedstawia rysunek 2.



Rysunek 2. Budowa chemiczna chityny i chitozanu

Źródło: [8]

Chitozan charakteryzuje się istotnymi właściwościami jak biodegradowalność, biokompatybilność, zdolność do formowania biofilmów (błon), bioadhezyjność, hydrofilowość oraz zdolności adsorpcyjne [9]. Właściwości chitozanu przedstawiono w tabeli 3. Większość z opisanych właściwości chitozanu związanych jest z jego kationową naturą, która jest unikalna w stosunku do licznej grupy polisacharydów i naturalnych polimerów.

Tabela 3. Właściwości chitozanu

Właściwości fizyczne i chemiczne	• liniowy aminopolisacharyd z wysoką zawartością azotu • sztywna struktura d-glukozaminowa; wysoka krystaliczność; hydrofilowość • zdolność do formowania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych; wysoka lepkość • zdeprtonowana grupa aminowa pełni funkcję silnego nukleofilu (pK_a 6,3) • nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych; rozpuszczalny w roztworach kwaśnych • liczne grupy reaktywne do kondycjonowania i chemicznej aktywacji • tworzy sole kwasów organicznych i nieorganicznych • właściwości chelatujące i kompleksujące • przewodność jonowa
Polielektrolit (w kwaśnym pH)	• kationowy biopolimer o wysokim zagęszczeniu ładunku (jeden dodatni ładunek na resztę glukozaminową) • flokulant; oddziałuje z ujemnie naładowanymi cząsteczkami • właściwości adsorpcyjne; filtracja i separacja • zdolność do tworzenia filmów i błon; adhezyjność • materiał do izolacji biomolekuł
Właściwości biologiczne	• biokompatybilność - nietoksyczny - biodegradowalny - adsorbowlany • aktywność biologiczna - właściwości przeciwbakteryjne, antywrzodowe, przeciwnowotworowe - właściwości przeciwzakrzepowe - aktywność hipolipidemiczna • bioadhezyjność

Źródło: [8]

Chitozan wraz z modyfikacjami powszechnie stosowany jest w farmacji, medycynie, biotechnologii, chemii, przemyśle kosmetycznym, spożywczym, tekstylnym, papierniczym oraz w rolnictwie, fotografii i wielu innych dziedzinach [13]. W przypadku ochrony środowiska chitozan stosowany jest do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków w procesach koagulacji, flokulacji i chelatowaniu [9].

Do zalet stosowania chitozanu jako sorbenta można zaliczyć niski koszt produkcji oraz powszechność występowania w środowisku naturalnego surowca do produkcji chitozanu - chityny. Następnie duże pojemności sorpcyjne w stosunku do zanieczyszczeń takich jak np. metale ciężkie oraz selektywność i zdolności detoksykacyjne w stosunku do roztworów o bardzo małych bądź bardzo wysokich stężeniach zanieczyszczeń. Trzecia z głównych zalet to zdolność do modyfikacji chitozanu i tworzenia nowych, udoskonalonych materiałów sorpcyjnych (błony, membrany, włókna, gąbki, żele, kulki i nanocząsteczki) [8]. Oczywiście, chitozan jako materiał używany w oczyszczaniu ścieków i uzdatnianiu wody posiada również wady. Ponieważ właściwości sorpcyjne chitozanu zależą od źródła pochodzenia chityny i jej jakości, istnieje problem transferu posiadanej wiedzy do zastosowania przemysłowego. Następną wadą jest wpływ zmienności i niejednorodności polimeru. Trudno jest kontrolować dystrybucję grup acetylowych wzdłuż łańcucha polimeru, a co za tym idzie istnieje ryzyko otrzymywania materiału, który nie będzie powtarzalny, o różnym powinowactwie do zanieczyszczenia. Dlatego istnieje potrzeba standaryzacji procesu produkcji chitozanu w taki sposób, aby otrzymywać polimer o bardzo podobnych właściwościach i charakterystyce [8].

1.4. Modyfikacje chitozanu

Stosowanie chitozanu w praktyce ograniczało się do używania niemodyfikowanych form. Zatem otrzymywanie pochodnych chitozanu wiąże się z powiększeniem zakresu jego zastosowań w praktyce. Chitozan posiada trzy typy reaktywnych grup funkcyjnych: grupę aminową oraz dwie grupy hydroksylowe w pozycjach C-2, C-3 oraz C-6. Zaletą chitozanu nad innymi polisacharydami jest fakt, iż struktura chemiczna pozwala na specyficzne modyfikacje, szczególnie przy pozycji C-2 [12]. Pochodne chitozanu mogą być sklasyfikowane w 4 główne klasy materiałów: kompozyty oparte na chitozanie, modyfikowane polimery, usieciowany chitozan i membrany chitozanowe [8].

Ważną grupą pochodnych chitozanu są materiały sieciowane, od żeli, kulek (zwanych też koralikami lub paciorkami) do mikro i nanocząsteczek. Hydrożele i kulki sieciowane są kowalencyjnie poprzez czynnik sieciujący posiadający co najmniej dwie reaktywne grupy

funkcyjne, które pozwalają na formowanie mostków pomiędzy łańcuchami polimeru. Do najczęściej stosowanych czynników sieciujących używanych do sieciowania chitozanu należą: dialdehydy takie jak glioksal, formaldehyd i aldehyd glutarowy (GLU) [14]. Aldehyd glutarowy reaguje z chitozanem sieciując go międzycząsteczkowo i wewnątrzcząsteczkowo poprzez formowanie wiązań kowalencyjnych z grupami aminowymi polimeru. Jednym z zagrożeń zastosowania aldehydu glutarowego jest jego toksyczność, nawet w przypadku oczyszczenia polimeru z nieprzereagowanego aldehydu. Innymi związkami sieciującymi są epoksydy, takie jak epichlorohydryna (ECH) i eter etylenowy glikolu diglicydylowego (EGDE), izocyjaniany i inne, np. kwasy karboksylowe [8]. Zaletą sieciowania kulek przy użyciu ECH jest fakt, że epichlorohydryna nie eliminuje kationowych aminowych grup funkcyjnych polimeru, które odgrywają główną rolę przy usuwaniu anionowych barwników podczas procesu adsorpcji. Kowalencyjne sieciowanie chitozanu zależy przede wszystkim od wielu parametrów, szczególnie jednak od stężenia związku sieciującego. Podczas takiego sieciowania polimeru wskazane jest zastosowanie chitozanu o większej masie molowej, wysokim stopniu deacetylacji oraz zastosowanie wyższej temperatury procesu sieciowania.

Sieciowanie głównie ma na celu zwiększenie wytrzymałości mechanicznej oraz wzmocnienie stabilności chemicznej chitozanu w środowisku kwaśnym. Wadą sieciowania jest zmniejszenie ilości wolnych grup aminowych oraz reaktywności polimeru. Sieciowanie zmniejsza również dostępność do wewnętrznych miejsc materiału sieciowanego i prowadzi do zmniejszenia elastyczności łańcucha polimerowego. Może to skutkować zmniejszeniem pojemności sorpcyjnej sorbentu zwłaszcza, gdy w reakcji wiązania zanieczyszczenia biorą udział grupy aminowe, które są bardziej podatne na sieciowanie niż grupy hydroksylowe chitozanu.

1.5. Mechanizmy adsorpcji na chitozanie

Głównym wyzwaniem przy zastosowaniu adsorpcji jest wytypowanie najbardziej adekwatnego i obiecującego adsorbentu, który będzie cechował się dużą efektywnością adsorpcji danego zanieczyszczenia oraz niskim kosztem zakupu. Następnym krokiem jest identyfikacja mechanizmu/ów adsorpcji czyli interakcji występujących na powierzchni adsorbent – adsorbat.

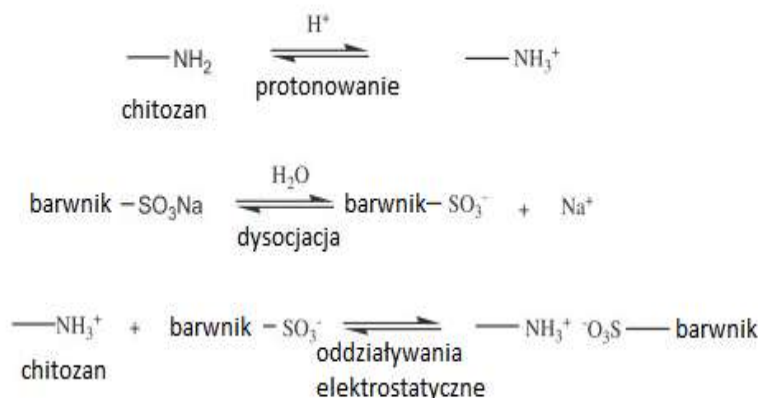
Przyjęto dwa mechanizmy adsorpcji metali na chitozanie: interakcje elektrostatyczne w środowisku kwaśnym (wymiana jonowa) oraz chelatację metali. Adsorpcja jonów metali zachodzi przez pojedyncze lub mieszane mechanizmy łącznie z koordynacją grup aminowych lub kombinacją sąsiadujących grup hydroksylowych i wymianę jonową z protonowanymi

grupami aminowymi poprzez wymianę protonów lub wymianę anionów na anion metalu. Natura reakcji zależy od wielu parametrów związanych z adsorbentem (ładunkiem jonowym), pH roztworu i chemizmem danego jonu metalu (ładunkiem, zdolnością do hydrolizy itp.).

Przeciwnie do mechanizmów sorpcji jonów metali, mechanizmy adsorpcji cząsteczek barwników na chitozanie znaczenie nawiązują do adsorpcji powierzchniowej, chemisorpcji, dyfuzji i kompleksowania. Różne typy interakcji, takie jak wiązanie chemiczne, wymiana jonowa, wiązania wodorowe, siły van der Waalsa, adsorpcja fizyczna, agregacja itp. mogą zachodzić jednocześnie. Wyodrębnienie konkretnego mechanizmu dodatkowo komplikuje znaczna ilość metod otrzymywania chitozanu i zastosowana metodologia. Generalnie, zakłada się, że mechanizm usuwania barwników przy użyciu chitozanu jako adsorbentu może dotyczyć 4 następujących kroków [8]:

- migracja cząsteczki barwnika z roztworu na powierzchnię adsorbentu;
- dyfuzja cząstek barwnika przez warstwę graniczną do powierzchni adsorbentu;
- dyfuzja cząsteczki barwnika z powierzchni do wnętrza porów;
- adsorpcja cząsteczki barwnika w miejscach aktywnych na powierzchni adsorbentu poprzez wymianę jonową, kompleksowanie i/lub chelatowanie.

Rysunek 3 przedstawia główne mechanizmy adsorpcji barwników na chitozanie.



Rysunek 3. Mechanizm adsorpcji barwników anionowych przez chitozan w środowisku kwaśnym

Źródło: [8] (zmodyfikowany)

2. Metodyka badań

Badania prowadzono na ściekach syntetycznych, zawierających 400-1100 mg barwnika/dm³, przygotowywanych przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości barwnika w wodzie destylowanej. Do badań zastosowano: barwniki kwasowe Acid Red 18 i Acid Green 16

firmy Boruta Zachem Kolor, chitozan o stopniu deacetylacji $DD \geq 95\%$ w postaci sproszkowanej, o masie cząsteczkowej $M_w = 500.000$ firmy BOC Sciences.

Rozpuszczano 10 g chitozanu w 300 ml 5% kwasu octowego celem otrzymania roztworu chitozanu potrzebnego do uzyskania kulek. Następnie roztwór rozcieńczano wodą destylowaną do 1 dm³ i mieszano przez 12 godzin, celem całkowitego rozpuszczenia chitozanu. Uzyskano w ten sposób 1% roztwór, który poddawany był koagulacji w 2M NaOH, poprzez wykraplanie przy użyciu igły o średnicy 0,8 mm. Wytrącone kuliste, porowate kulki chitozanowe o średnicy 2-3 mm opadały na dno zlewki. Po 12 godzinach wtrącania kulki przemywano wodą destylowaną, aż do osiągnięcia neutralnego pH. Do sporządzenia roztworów NaOH, HCl oraz CH₃COOH wykorzystywano odczynniki czyste do analizy firmy POCH.

Sieciowanie kulek przeprowadzano używając 99% roztwór epichlorohydryny (ECH) firmy Acros Organics oraz 25% roztwór aldehydu glutarowego (GLU) firmy Acros Organics. Kondycjonowanie kulek chitozanowych przeprowadzano używając 92% granulowany NaHSO₄ firmy Acros Organics.

Sieciowanie przy użyciu ECH odbywało się w zlewce o poj. 2 dm³ zawierającej 500 ml 1M NaOH. Epichlorohydrynę dodawano do roztworu w 6 różnych stosunkach ECH/chitozan (0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0). Reakcja sieciowania kulek epichlorohydryną przeprowadzana była poprzez mieszanie w czasie 6 h, w temperaturze 60°C. Następnie kulki wydzielano z roztworu i przemywano wodą destylowaną, celem usunięcia nieprzereagowanej ECH.

Sieciowanie aldehydem glutarowym (GLU) odbywało się w zlewce o poj. 2 dm³ zawierającej roztwór GLU o stężeniu aldehydu odpowiednim dla danego etapu, wyrażonym w g/g s.m. kulek chitozanowych. Kulki sieciowano poprzez mieszanie z GLU w czasie 24h. Po upływie czasu sieciowania kulki wydzielano z roztworu i przemywano wodą destylowaną, celem usunięcia nieprzereagowanego GLU.

Reakcji kondycjonowania poddawano kulki niesieciowane oraz kulki sieciowane wcześniej ECH. Reakcja przeprowadzana była w zlewce o poj. 2 dm³, zawierającej 500 ml roztworu NaHSO₄ o stężeniu w granicach 0,01 – 1 mMol. Całość mieszano w temperaturze 50°C przez 24h. Po zakończeniu reakcji kulki przemywano wodą destylowaną.

Przygotowane w opisany powyżej sposób kulki modyfikowane i niemodyfikowane przechowywano w lodówce w wodzie destylowanej. Przed każdą serią badań kulki poddawane były protonowaniu poprzez mieszanie w czasie 60 min w wodzie destylowanej o skorygowanym wcześniej pH odpowiadającemu pH przeprowadzanej reakcji. Do korekty pH używano 0,1M HCl. Rysunek 4 przedstawia etapy powstawania kulek chitozanowych.

a)



b)



c)



Rysunek 4. Przygotowywanie kulek chitozanowych: a) rozpuszczanie chitozanu; b) wytrącanie kulek; c) otrzymane kulki chitozanowe

Źródło: opracowanie własne

Reakcja sorpcji przeprowadzana była w kolbkach Erlenmeyera o poj. 250 ml poprzez wstrząsanie 100 ml roztworu barwnika z odpowiednią dla danego etapu masą sorbentu z prędkością 160 obr/min, w temperaturze 20°C.

Stężenie barwników w roztworze oznaczano metodą kolorymetryczną, przy długości fali dla AR 18 $\lambda = 510$ nm oraz dla AG 16 $\lambda = 426$ nm, po uprzednim oddzieleniu cieczy od sorbentu na sączku. Do pomiarów używano fotometru Spectroflex 6100 firmy WTW. Pomiar pH prowadzone były przy pomocy pH-metru CP-501 firmy Elmetron z dokładnością $\pm 0,002$ pH.

Pojemność sorpcyjną wyznaczano zgodnie ze wzorem (2) :

$$q = \frac{C_o - C_{eq} * V}{W} \quad (2)$$

gdzie:

q – pojemność sorpcyjna sorbentu, mg/g s.m.

C_o – stężenie początkowe sorbowanej substancji, mg/dm³

C_{eq} – stężenie równowagowe sorbowanej substancji, mg/dm³

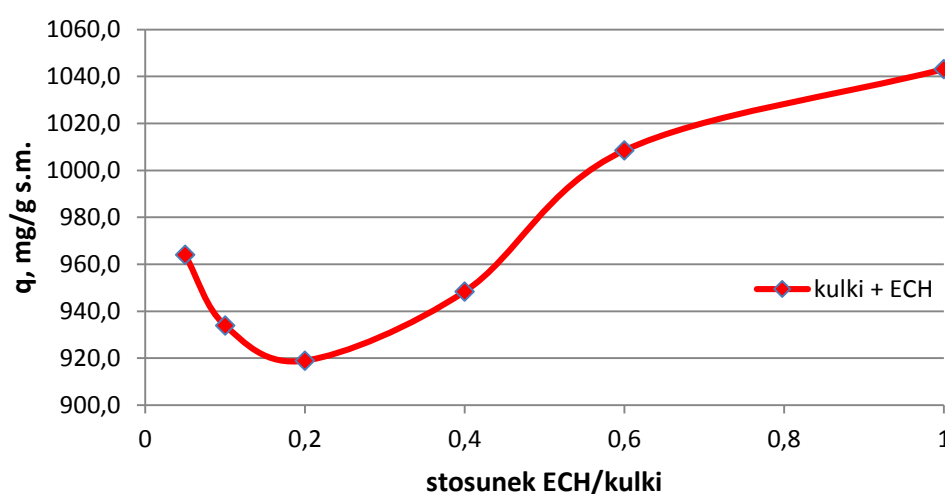
V – objętość roztworu, dm³

W – masa zastosowanego sorbentu, g s.m.

3. Wyniki badań i dyskusja

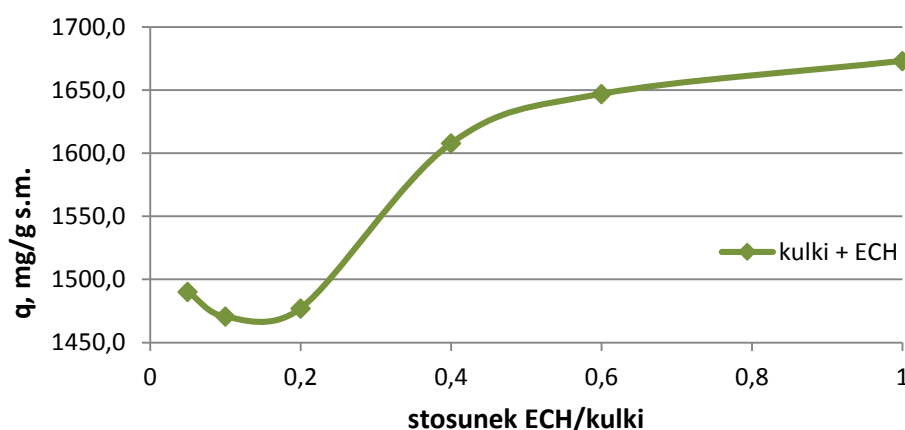
Pierwszy etap badań obejmował wyznaczenie stosunków sieciowania kulek przy użyciu ECH i GLU oraz wyznaczenie stężenia roztworu NaHSO_4 do kondycjonowania kulek chitozanowych. Badania przeprowadzano przy $\text{pH} = 3$, początkowe stężenie roztworu barwnika wynosiło 500 mg/dm^3 . Czas kontaktu kulek ze ściekami wynosił 24h.

W przypadku sieciowania ECH zastosowano 6 różnych stosunków sieciowania ECH/kulki (0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1,0). Wyniki badań dla barwnika AR 18 przedstawia rysunek 5 natomiast dla barwnika AG 16 rysunek 6.



Rysunek 5. Wykres zależności pojemności sorpcyjnej kulek chitozanowych od stosunku sieciowania ECH/kulki dla barwnika AR 18

Źródło: opracowanie własne

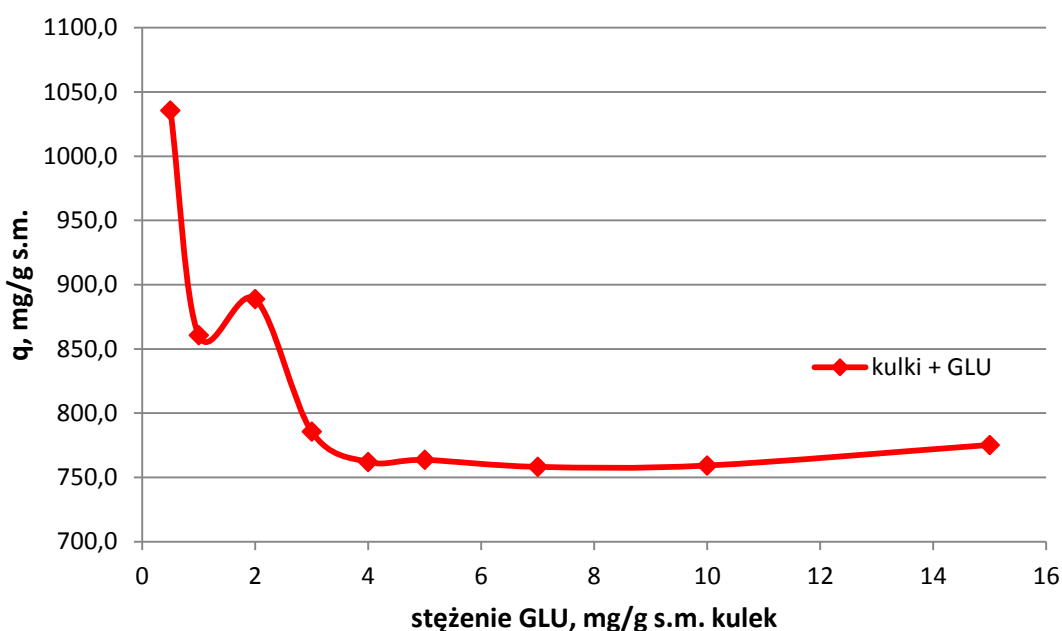


Rysunek 6. Wykres zależności pojemności sorpcyjnej kulek chitozanowych od stosunku sieciowania ECH/kulki dla barwnika AG 16

Źródło: opracowanie własne

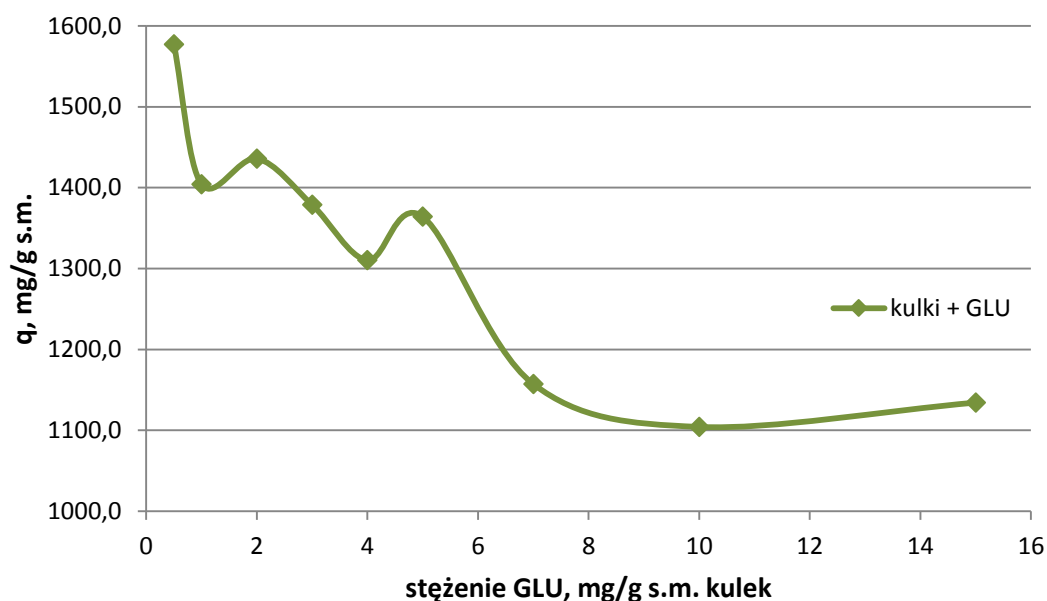
Początkowo, przy zastosowaniu stosunków od 0,05 do 0,2 pojemność sorpcyjna kulek malała (od 964,1 do 919,0 mg/g s.m. dla AR 18 oraz od 1490,2 do 1477,1 mg/g s.m. dla AG 16). Kolejne stosunki sieciowania (0,4 - 1,0) przynosiły efekt w postaci zwiększenia q s.m. sorbentu. Najbardziej efektywnym stosunkiem sieciowania okazał się najwyższy z zastosowanych stosunek ECH/kulki = 1. Uzyskano wyniki q = 1043,1 mg/g s.m. dla AR 18 oraz q = 1673,2 mg/g s.m. dla AG 16. Zgodnie z informacjami literaturowymi, epichlorohydryna sieciuje chitozan wykorzystując grupy –OH chitozanu, nie obciążając tym samym kationowych grup aminowych. Z tego względu wszystkie reaktywne grupy aminowe pozostały wolne i dostępne dla cząsteczek barwnika [15].

Dalsze badania polegały na wyznaczeniu warunków kondycjonowania kulek przy użyciu GLU. Zastosowane ilości GLU przypadające na g s.m. kulek wynosiły od 0,5 do 15 mg aldehydu/g s.m. kulek. Wyniki przedstawiono na rysunkach 7 i 8.



Rysunek 7. Wykres zależności pojemności sorpcyjnej kulek chitozanowych od stężenia GLU zastosowanego do sieciowania, dla barwnika AR 18

Źródło: opracowanie własne

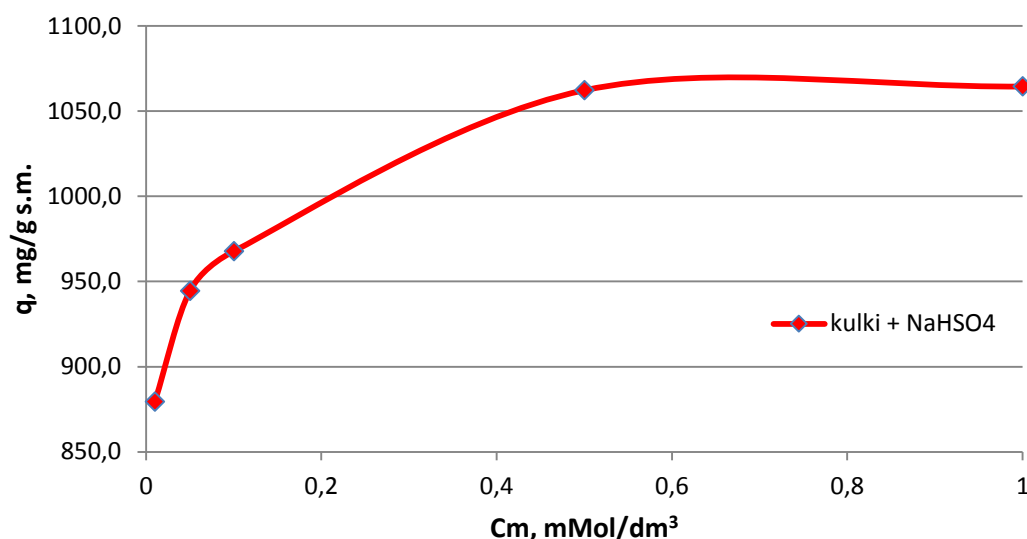


Rysunek 8. Wykres zależności pojemności sorpcyjnej kulek chitozanowych od stężenia GLU zastosowanego do sieciowania, dla barwnika AG 16

Źródło: opracowanie własne

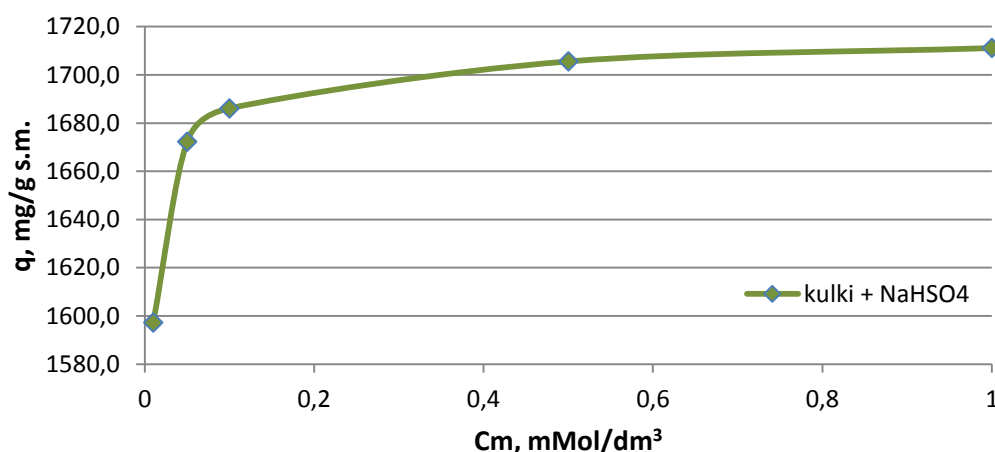
W obydwu przypadkach wraz ze zwiększaniem stężenia GLU stopień sorpcji barwników malał. Najwyższe pojemności sorpcyjne sorbentu uzyskano dla najmniejszej dawki aldehydu ($q = 1035,5$ mg/g s.m. dla AR 18 oraz $q = 1577,1$ mg/g s.m. dla AG 16). Spadek zdolności sorpcyjnych kulek sieciowanych GLU związany jest z wykorzystaniem przez czynnik sieciujący grup aminowych chitozanu. Wraz ze wzrostem dawki aldehydu ilość reaktywnych grup aminowych malała, co powodowało obniżenie zdolności sorpcyjnych sorbentu [16]. Pojemność sorpcyjna zależy od stopnia usieciowania polimeru i maleje wraz ze wzrostem gęstości usieciowania. Innym czynnikiem jest ograniczona dyfuzja cząsteczek przez sieć polimeru oraz zmniejszenie elastyczności łańcucha polimeru [8].

Kolejne badania dotyczyły wyznaczenia najkorzystniejszego stężenia molowego roztworu NaHSO_4 do kondycjonowania kulek chitozanowych. Zastosowano 5 różnych stężeń roztworu: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 mMol/dm³. Wyniki przedstawiono na rysunkach 9 i 10.



Rysunek 9. Wykres zależności pojemności sorpcyjnej kulek chitozanowych od stężenia roztworu NaHSO₄ zastosowanego do kondycjonowania, dla barwnika AR 18

Źródło: opracowanie własne



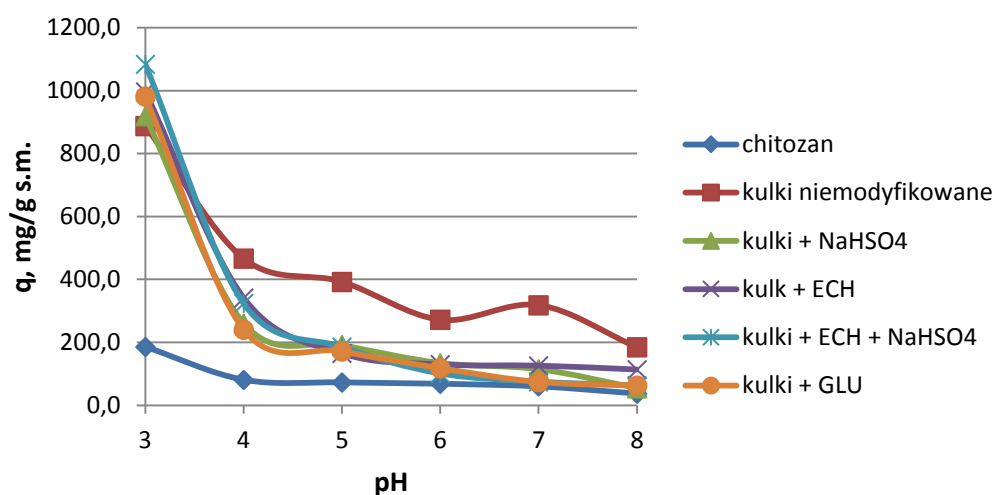
Rysunek 10. Wykres zależności pojemności sorpcyjnej kulek chitozanowych od stężenia roztworu NaHSO₄ zastosowanego do kondycjonowania, dla barwnika AG 16

Źródło: opracowanie własne

W całym zakresie badanych stężeń, zarówno dla barwnika AR 18 jak i AG 16 zaobserwowano wzrost pojemności sorpcyjnej sorbentu. Najkorzystniejsze stężenie czynnika kondycjonującego, dającego dobre efekty sorpcji to 0,5 mMola/dm³ zarówno dla AR 18 jak i AG 16 (odpowiednio $q = 1062,2$ oraz $1705,6$ mg/g s.m.). Powyżej tego stężenia obserwuje się niewielki przyrost $q = 1064,4$ mg/g s.m. dla AR 18 oraz $1711,1$ mg/g s.m. dla AG 16. W oparciu o informacje literaturowe można stwierdzić, że kondycjonowanie kulek chitozanowych spowodowało sprotonowanie aminowych grup reaktywnych chitozanu, co bezpośrednio przełożyło się na większe powinowactwo do barwników. Wraz ze wzrostem stężenia NaHSO₄

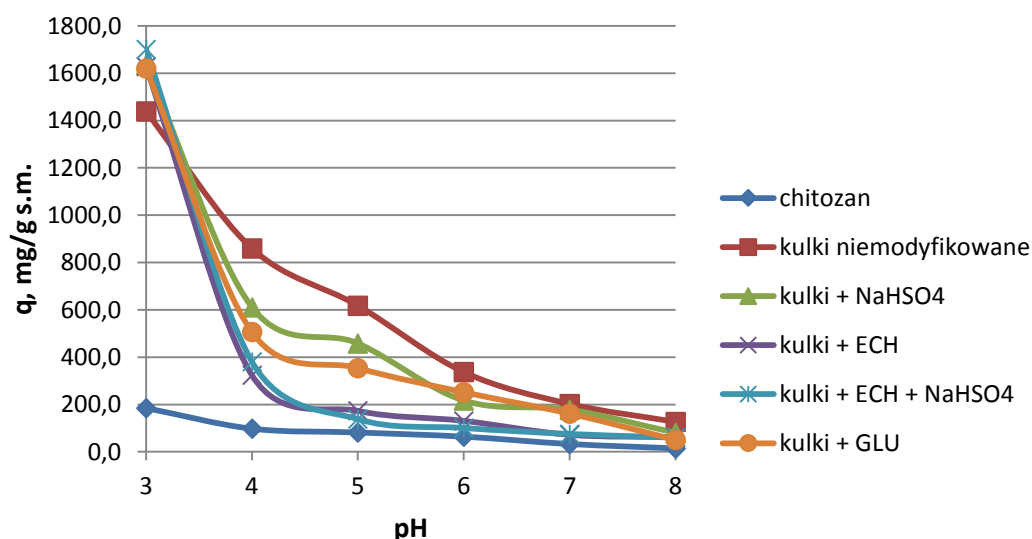
w roztworze, więcej grup aminowych uległo protonowaniu jonami H^+ pochodzącymi z dysocjacji czynnika sieciującego, postępującej w trakcie procesu sieciowania [15].

Następnie sprawdzono powinowactwa czystego niemodyfikowanego chitozanu i jego modyfikacji do barwników kwasowych AR 18 i AG 16 przy różnych wartościach pH roztworów barwników (przedział 3-8 pH). Badania miały na celu sprawdzenie i określenie odczynu przy którym uzyskany stopień adsorpcji będzie największy. Wyniki powyższych analiz przedstawiają rysunki 11 i 12.



Rysunek 11. Wykres zależności pH i pojemności sorpcyjnej chitozanu dla barwnika AR 18

Źródło: opracowanie własne

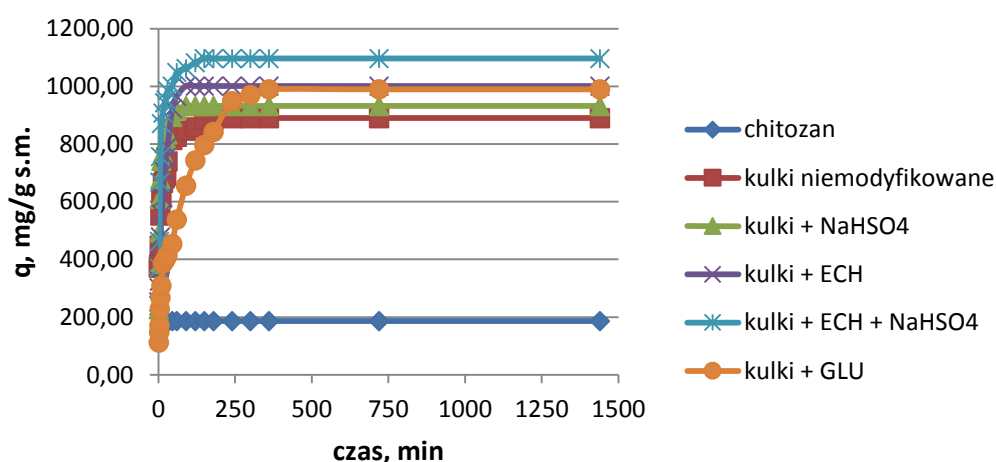


Rysunek 12. Wykres zależności pH i pojemności sorpcyjnej chitozanu dla barwnika AG 16

Źródło: opracowanie własne

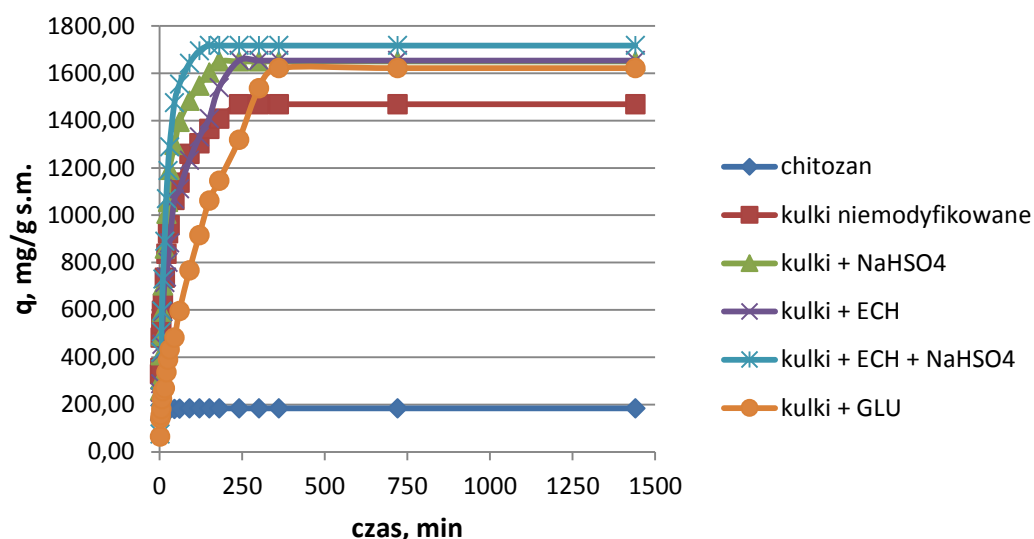
Zarówno w przypadku sorpcji barwnika AR 18 jak i AG16 zauważono tę samą tendencję - wraz z obniżeniem wartości pH roztworu proces sorpcji zachodził skuteczniej. Dla barwnika AR 18 najskuteczniej sorbującą modyfikacją przy pH = 3 okazały się kulki sieciowane ECH i kondycjonowane NaHSO₄, $q = 1083,6$ mg/g s.m. natomiast najgorszym sorbentem okazał się niemodyfikowany chitozan, dla którego pojemność sorpcyjna wyniosła $q = 186,2$ mg/g s.m. Usuwanie z roztworu barwnika AG 16 zachodziło najskuteczniej przy użyciu kulek sieciowanych ECH i kondycjonowanych NaHSO₄, dla których $q = 1701,3$ mg/g s.m, natomiast najmniej skutecznym sorbentem okazał się czysty chitozan ($q = 184,8$ mg/g s.m.). pH wpływa na ładunek powierzchniowy chitozanu, powodując protonowanie powierzchni, wpływa na jonizację materiału w roztworze i dysocjację grup funkcyjnych w miejscach aktywnych sorbentu. Wraz z obniżaniem pH roztworu zwiększa się ilość sprotonowanych grup funkcyjnych chitozanu co bezpośrednio przekłada się na pojemność sorpcyjną i ilość zaadsorbowanego anionowego barwnika. Zmniejszając pH zwiększa się elektrostatyczne interakcje pomiędzy cząsteczkami barwnika a grupami aminowymi chitozanu. Chatterjee i in. [17] wykazał, że chitozan posiada dodatnio naładowaną powierzchnię poniżej pH = 6,5 a zmniejszanie pH zwiększa dodatni ładunek na powierzchni chitozanu, czyniąc proces adsorpcji bardziej czułym na pH. Zmniejszanie pH wpływa na zwiększenie dostępności protonów do protonowania grup aminowych, pozwalając na formowanie dużej ilości kationów aminowych, co powoduje wzrost adsorpcji barwników spowodowany zwiększeniem interakcji elektrostatycznych.

Kolejnym etapem było wyznaczenie kinetyki adsorpcji barwników na zastosowanych materiałach sorpcyjnych. Badania przeprowadzano w przedziale czasowym od 1 do 1440 minut (24h). Wyniki przedstawiają rysunki 13 oraz 14.



Rysunek 13. Wykres kinetyki sorpcji chitozanu i jego modyfikacji dla barwnika AR 18

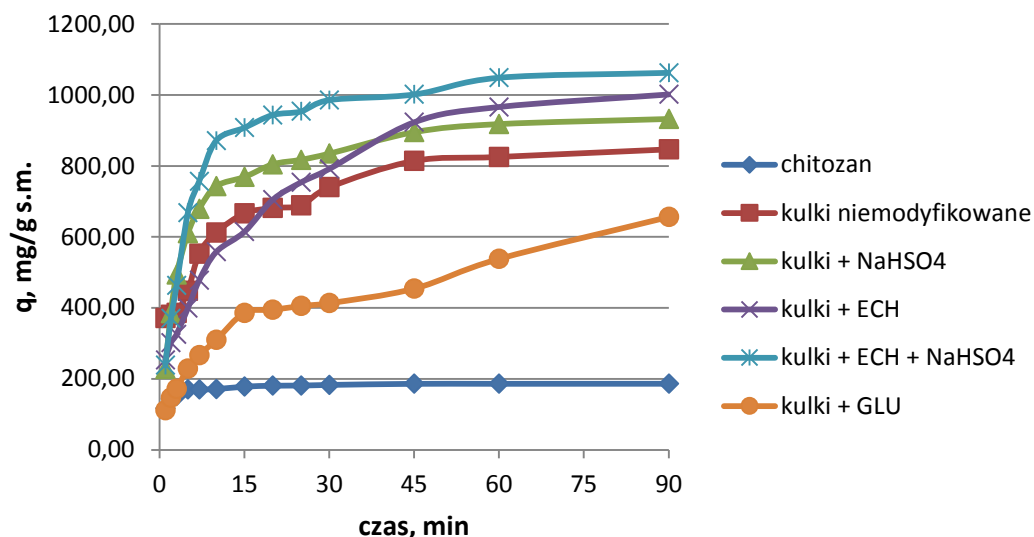
Źródło: opracowanie własne



Rysunek 14. Wykres kinetyki sorpcji chitozanu i jego modyfikacji dla barwnika AG 16

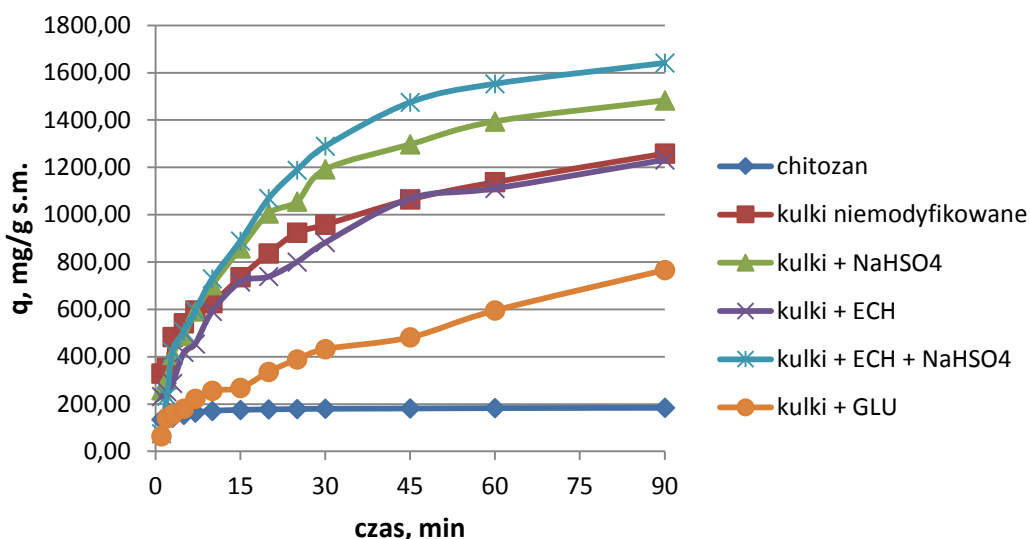
Źródło: opracowanie własne

Wraz z upływem czasu trwania procesu, ilość zaadsorbowanego barwnika wzrastała aż do osiągnięcia stanu równowagi. Dla każdego zastosowanego sorbentu oraz dla konkretnego barwnika obserwowano różne czasy kontaktu ścieków z sorbentem, po upływie których osiągany był stan równowagi adsorpcyjnej. Najdynamiczniej jednak proces sorpcji zachodził w pierwszych 60 – 120 minutach prowadzenia procesu. Dla barwnika AR 18 najszybciej stan równowagi osiągnięto przy zastosowaniu niemodyfikowanego chitozanu oraz kulek kondycjonowanych, po 90 minutach. W przypadku sorpcji barwnika AG 16 najszybciej stan równowagi osiągnięto przy zastosowaniu niemodyfikowanego chitozanu, po 90 minutach. Po 150 minutach stan równowagi adsorpcyjnej osiągnięto dla kulek sieciowanych ECH i kondycjonowanych NaHSO₄. Najdłużej stan równowagi osiągał układ, gdzie zastosowano kulki sieciowane GLU, po 360 min prowadzenia procesu, dla obydwu badanych barwników. Zastosowanie kulek sieciowanych ECH oraz kulek kondycjonowanych w przypadku barwnika AG 16 wydłużało czas osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej w stosunku do tych samych sorbentów zastosowanych do procesu sorpcji barwnika AR 18 (o 90 min w obydwu przypadkach). Taki sam czas do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej potrzebował układ, gdzie zastosowano kuli niemodyfikowane (240 min) oraz kulki sieciowane ECH i dodatkowo kondycjonowane (150 min). Szczegółowo, pierwsze 90 minut procesu sorpcji przedstawiają rysunki 15 oraz 16.



Rysunek 15. Wykres kinetyki sorpcji chitozanu i jego modyfikacji w pierwszych 90 minutach dla barwnika AR 18

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 16. Wykres kinetyki sorpcji chitozanu i jego modyfikacji w pierwszych 90 minutach dla barwnika AG 16

Źródło: opracowanie własne

Wraz z upływem czasu trwania procesu adsorpcji powierzchnia adsorbentu pokrywana i blokowana jest przez cząsteczki barwnika. W związku z tym procesem więcej cząsteczek nie może być zaadsorbowanych na powierzchni adsorbentu. Generalnie pojemność sorpcyjna wzrasta wraz z upływem czasu kontaktu sorbentu z zanieczyszczeniem i po pewnym czasie (czasie równowagi adsorpcyjnej) osiągnięta jest wartość graniczna, gdzie nie jest możliwa sorpcja większej ilości zanieczyszczenia (osiągany jest stan równowagi adsorpcyjnej).

Chatterjee i in. [17] przeprowadzali badania sorpcji barwika eozyna Y na chitozanie. Zaobserwowali, że proces początkowo zachodził bardzo szybko, jednak następnie wolno osiągnany był stan równowagi. Gibbs i in. [18] zauważyli, że wraz ze wzrastającym stężeniem barwnika Acid Green 25, czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej przy zastosowaniu czystego, niemodyfikowanego chitozanu znacznie wzrasta. Przy zastosowaniu stężenia barwnika na poziomie 100 mg/dm^3 czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi wynosił od 1 do 2 godzin. Przy zwiększeniu stężenia barwnika do 200 mg/dm^3 czas potrzebny do osiągnięcia stanu równowagi wzrósł do 8 godzin.

Jako dalsze badania autorzy planują wykonać wyznaczenie izotermy adsorpcji barwników, dopasowując otrzymane wyniki do jednej z dwóch teorii: Freundlicha i Langmuira.

4. Wnioski

1. Modyfikacje chitozanu zwiększają pojemność sorpcyjną materiału. Już na etapie porównania chitozanu z niemodyfikowanymi kulkami widać tendencję wzrostową pojemności sorpcyjnej: dla AR 18 z $q = 186,31 \text{ mg/g.s.m.}$ do $q = 890,4 \text{ mg/g.s.m.}$; dla AG 16 z $q = 184,0 \text{ mg/g.s.m.}$ do $q = 1469,1 \text{ mg/g.s.m.}$
2. Sieciowanie i kondycjonowanie kulek chitozanowych zwiększają ich pojemność sorpcyjną w stosunku do zastosowanych barwników, przy czym najskuteczniejszą modyfikacją kulek okazało się w przypadku obydwu zastosowanych barwników sieciowanie ECH i kondycjonowanie NaHSO_4 .
3. Barwnik AG 16 wykazuje większe powinowactwo do zastosowanych materiałów sorpcyjnych i jest skuteczniej usuwany z roztworu niż AR 18 w takich samych warunkach prowadzenia procesu.
4. Proces sorpcji przebiegał najefektywniej przy $\text{pH} = 3$, co związane jest z protonowaniem aminowych grup funkcyjnych chitozanu.
5. Stosowanie ECH jako czynnika sieciującego kulki poprawia skuteczność sorpcji. Pojemność sorpcyjna sieciowanych kulek wzrasta wraz ze wzrostem stosunku sieciowania ECH/kulki w badanym zakresie.
6. Sieciowanie kulek GLU podwyższa pojemność sorpcyjną kulek chitozanowych, przy zastosowanym stężeniu $0,5 \text{ mg GLU/g s.m.}$. Zwiększanie stężenia GLU w roztworze sieciującym powodowało obniżanie się pojemności sorpcyjnej sorbentu, co związane było z wykorzystaniem przez czynnik sieciujący grup aminowych chitozanu.
7. Zastosowanie roztworu NaHSO_4 do kondycjonowania kulek zwiększało ich pojemność sorpcyjną. Dzięki kondycjonowaniu więcej grup aminowych ulegało protonowaniu jonami

H⁺ pochodzącymi z dysocjacji NaHSO₄, przez co możliwe były interakcje pomiędzy kationowymi aminowymi grupami sorbentu a ujemnie naładowanymi cząsteczkami barwnika. Korzystne stężenie roztworu sieciującego wynosiło 0,5 mMol/dm³.

8. Wszystkie reakcje cechowały się dużym wzrostem pojemności sorpcyjnej sorbentu w niedługim czasie, natomiast stan równowagi osiągany był znacznie wolniej. Żadna z zastosowanych modyfikacji nie wymagała dłuższego czasu kontaktu z roztworem barwnika niż 360 min, celem osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej.

Literatura:

1. Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.: *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology, 77, 247-255, 2001.
2. Manu B., Chaudhari S.: *Anaerobic decolorization of simulated textile wastewater containing azo dyes*. Bioresource Technology, 82, 225-231, 2002.
3. Gupta V. K., Suhas: *Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review*. Journal of Environmental Management, 90, 2313-2342, 2009.
4. Stiepanow B.I.: *Podstawy chemii i technologii barwników organicznych*. WNT, Warszawa 1980.
5. Shen D., Fan J., Zhou W., Gao B., Yue Q., Kang Q.: *Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolite systems*. Journal of Hazardous Materials, 172, 99-107, 2009.
6. Kyzioł-Komosińska J., Pająk M.: *Usuwanie barwników z wód i ścieków metodą sorpcji na neogeńskich ilach smektytowych*. IPIŚ PAN, Zabrze 2012.
7. Jamroz T., Ledakowicz S., Żyła R., Sencio B.: *Biologiczna ocena skuteczności odbarwiania roztworów barwników w procesie pogłębionego utleniania*. Ochrona Środowiska 1 (80), 29-32, 2001.
8. Crini G., Badot P. M.: *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*. Prog. Polym. Sci., 33, 399-447, 2008.
9. Gala A., Sanak-Rytlewska S.: *Sorpcja jonów metali toksycznych z roztworów wodnych na odpadach naturalnych-przegląd literaturowy*. Górnictwo i Geoinżynieria, 34, 4/1, 2010.
10. Mucha M.: *Chitozan, wszechstronny polimer ze źródeł odnawialnych*. WNT, Warszawa 2010.

11. Guibal E., McCarrick P., Tobin J.M.: *Comparison of the adsorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions*. Sep. Sci. Technol., 38, 3049-3073, 2003.
12. Rinaudo M.: *Chitin and chitosan: properties and applications*. Prog. Polym. Sci., 31, 603-632, 2006.
13. No H. K., Meyers S. P.: *Application of chitosan for treatment of wastewaters*. Rev. Environ. Contam. Toxicol., 163, 1-28, 2000.
14. Berger J., Reist J., Mayer J. M., Felt O., Peppas N. A., Gurny R.: *Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications*. Eur. J. Pharm. Biopharm., 57, 19-35, 2004.
15. Chatterjee S., Lee D. S., Lee M. W., Woo S. H.: *Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate*. J. Hazard. Mat., 166, 508-513, 2009.
16. Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y.: *Adsorption of anionic dye in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads*. Dyes Pigm., 60, 69-84, 2004.
17. Chatterjee S., Chatterjee B. P., Das A. R., Guha A. K.: *Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solutions by chitosan hydrobeads*. J. Colloid. Int. Sci., 288, 30-35, 2005.
18. Gibbs G., Tobin J. M., Guibal E.: *Adsorption of acid green 25 on chitosan: influence of experimental parameters on uptake kinetics and adsorption isotherms*. J. Appl. Polym. Sci., 90, 1073-1080, 2003.

mgr inż. Gabriela Kamińska¹, prof. dr hab. inż. Jolanta Bohdziewicz², mgr inż. Agnieszka Widak
Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
email: ¹gabriela.kaminska@polsl.pl, ²jolanta.bohdziewicz@polsl.pl

Biomimetyki hormonalne w środowisku wodnym – występowanie, zagrożenia, usuwanie w procesie sorpcji

Słowa kluczowe: *biomimetyki hormonalne, adsorpcja, nanomateriały węglowe*

Streszczenie: Biomimetyki hormonalne są substancjami pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego. Ich negatywny wpływ na organizmy żywe polega na zaburzeniu prawidłowego funkcjonowania układu endokrynnego i dlatego też mogą być przyczyną wielu poważnych schorzeń o podłożu hormonalnym. W związku z występowaniem tych substancji w środowisku wodnym podjęto próby opracowania efektywnych metod ich usuwania. Do jednej z nich zalicza się stosowaną już od początku XX wieku adsorpcję na węglu aktywnym. Alternatywą dla klasycznych sorbentów węglowych są nanorurki węglowe. W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący występowania biomimetyków hormonalnych w środowisku wodnym i możliwości ich usuwania w procesie sorpcji

1. Wstęp

Endocrine disrupting chemicals (EDCs), zwane również biomimetykami hormonalnymi, są substancjami zaburzającymi funkcje układu endokrynologicznego. Stały się w ostatnich latach przedmiotem wielu badań naukowych i klinicznych. Zainteresowanie to jest odpowiedzią na obserwowany wzrost zachorowań na nowotwory związane z układem płciowym oraz pogłębiające się problemy z płodnością [1]. Schorzenia te bowiem są ściśle powiązane z działaniem hormonów w organizmie człowieka i innych organizmów niższych.

EDCs znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle materiałowym, farmaceutycznym oraz w produkcji środków ochrony roślin, a także w środkach codziennego użytku takich jak: detergenty i kosmetyki. Ponieważ większość z nich należy do związków trudnobiodegradowalnych i dlatego jako główne źródła zanieczyszczenia środowiska wodnego tymi substancjami rozpatrywane są ścieki komunalne i przemysłowe oraz odcieki ze składowisk odpadów [2-4]. Konwencjonalne procesy oczyszczania nie są w stanie skutecznie ich wyeliminować [5-7], ponieważ niektóre EDCs posiadają silne właściwości biobójcze więc działają toksycznie na mikroorganizmy odpowiadające za ich biodegradację. Z kolei frakcja mikrozanieczyszczeń o właściwościach silnie hydrofobowych wykazuje wysoką tendencję do

sorpcji w osadach ściekowych [8,9]. Zaadsorbowane w ten sposób związki nie ulegają biodegradacji lecz trwale związane stanowią dodatkowe źródło zanieczyszczeń w przypadku rolniczego wykorzystania osadów ściekowych.

Zanieczyszczenie środowiska wodnego nawet śladowymi ilościami EDCs nie powinno być lekceważone ponieważ większość z nich w sposób pośredni lub bezpośredni wywiera ujemny wpływ na organizmy żywe. Ponadto niektóre biomimetyki hormonalne wykazują również tendencje do kumulowania się w tkankach organizmów żywych. Ich stężenie w organizmach żyjących w zanieczyszczonym środowisku przekroczy w miarę upływu czasu bezpieczną wartość graniczną i będzie wywoływać efekt toksyczny [10]. Ważnym tematem staje się zatem doczyszczanie ścieków w celu niedopuszczenia do migracji tych mikrozanieczyszczeń do kolejnych elementów środowiska.

Do chwili obecnej w polskim Ustawodawstwie nie zostały określone dopuszczalne stężenia mikrozanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych biologicznie. Do środowiska przedostaje się więc liczna grupa niezidentyfikowanych mikrozanieczyszczeń o potencjalnym działaniu toksycznym. Jednakże w świetle najnowszych ustaleń Unii Europejskiej stężenia tzw. substancji priorytetowych (rozumianych jako szczególnie niebezpieczne) w wodach będą ściśle normowane. Kluczowym dokumentem w tej sprawie jest Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej. Normy te dotyczą średniorocznego stężenia danej substancji w śródlądowych wodach powierzchniowych rozumianych jako rzeki, jeziora oraz zbiorniki sztuczne lub silnie zmienione związane z naturalnymi rzekami i jeziorami, jak też w innych wodach powierzchniowych [11].

Biorąc pod uwagę toksyczność tych substancji, a także fakt ich niecałkowitego usuwania w trakcie biologicznego oczyszczania ścieków, a w związku z tym duże prawdopodobieństwo migracji tych substancji do środowiska wodnego naukowcy z całego świata zajęli się opracowaniem efektywnych metod eliminacji EDCs. Jedną z nich jest proces sorpcji na węglu aktywnym. Z uwagi na dużą powierzchnię właściwą, rozwiniętą strukturę porowatą oraz wysoką reaktywność powierzchni wykazuje on wysoką uniwersalność jako sorbent wielu różnych mikrozanieczyszczeń [12]. Coraz częściej rozważa się również zastosowanie nanomateriałów węglowych. Przeniesienie działań do tak niewyobrażalnie małej skali, pozwala na stworzenie materiałów niezwykle selektywnych i inteligentnych w stosunku do trudnobiodegradowalnych mikrozanieczyszczeń.

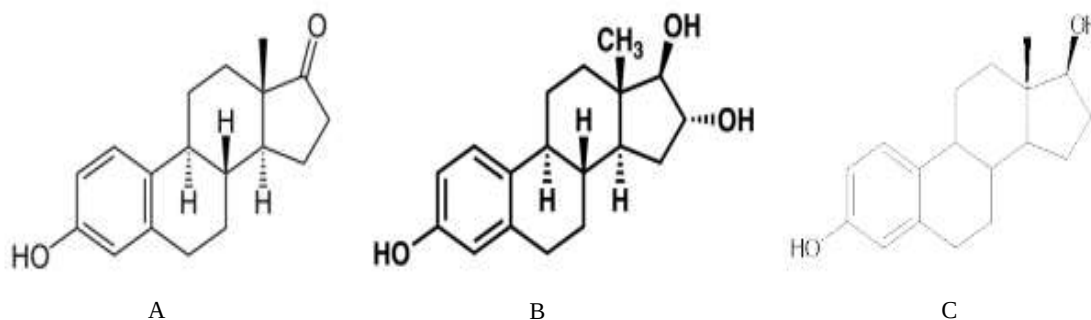
2. Endocrine Disrupting Chemicals - substancje zaburzające działanie gruczołów dokrewnych

Związki typu EDCs, stanowią niejednorodną grupę związków pochodzenia naturalnego i antropogenicznego, które zaburzają działanie układu endokrynnego. Według Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska EDCs - są egzogennymi czynnikami, które zakłócają syntezę, wydzielanie, transport, metabolizm i tworzenie wiązań oraz likwidują naturalne hormony wytwarzane we krwi, które są odpowiedzialne za utrzymanie homeostazy, rozwój i reprodukcję [13]. Z kolei europejska społeczność naukowa zebrana na konferencji w Weybridge określiła „endocrine disruptor” jako substancję egzogenną, która powoduje niekorzystne efekty zdrowotne w organizmach, lub w ich potomstwie, wskutek zmian w funkcjonowaniu układu endokrynologicznego [14]. Podobną definicję przedstawił EDSTAC (ang. Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee), czyli komitet doradczy, testujący i obserwujący czynniki zakłócające wydzielanie hormonów. W tym przypadku „endocrine disruptor” to egzogenna substancja chemiczna lub mieszanina, która zmienia strukturę lub funkcje układu endokrynnego i powoduje niekorzystne efekty na poziomie organizmu, jego potomstwa, populacji lub subpopulacji [15]. W literaturze światowej określono również definicję „potential endocrine disruptor”. Jest to substancja posiadająca właściwości, które mogą prowadzić do zakłócenia funkcji endokrynnych w organizmach [14].

Jak już wcześniej wspomniano, związki o charakterze endokrynnym mogą być pochodzenia naturalnego lub antropogenicznego. Pierwsze z nich, to naturalne żeńskie hormony płciowe, a także fito- i myko-estrogeny wytwarzane przez komórki niektórych roślin i grzybów. W drugiej grupie wyróżnia się szereg związków chemicznych stosowanych głównie w przemyśle i farmakologii.

2.1. Estrogeny

Do naturalnych, żeńskich hormonów płciowych z grupy estrogenów należą: estron (rys. 1A), estriol (rys. 1B) i estradiol (rys. 1B). Wytwarzane i wydzielane są przez takie gruczoły jak: jajniki, nadnercza oraz jądra. Dzięki nim rozwijają się drugorzędowe żeńskie cechy płciowe.



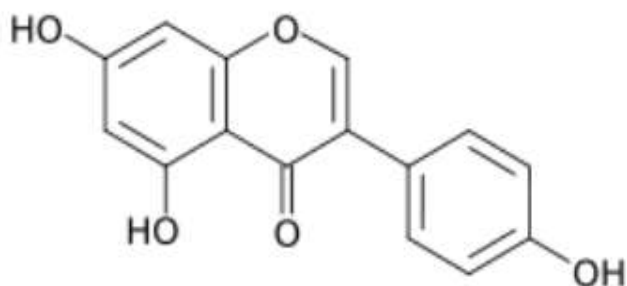
Rysunek 1. Budowa strukturalna estrogenów: A- estron, B- estriol, C-estradiol

Źródło:[16]

Duże znaczenie estrogenów wynika z faktu, że odpowiadają za prawidłowy przebieg procesu zapłodnienia komórki jajowej oraz odbudowy śluzówki macicy [16]. Występują zarówno w organizmie kobiety jak i mężczyzny. U mężczyzn receptory estrogenowe zaobserwowano w różnych narządach i układach, między innymi w układzie nerwowym, komórkach nerwowych i glejowych. Twierdzi się również, że estrogeny mogą być odpowiedzialne za procesy skupienia i kojarzenia. Pełnią ponadto ważną funkcję w prawidłowym działaniu układu kostnego oraz korzystnie wpływają na układ krwionośny poprzez obniżenie poziomu cholesterolu.

2.2. Fitoestrogeny i mykoestrogeny

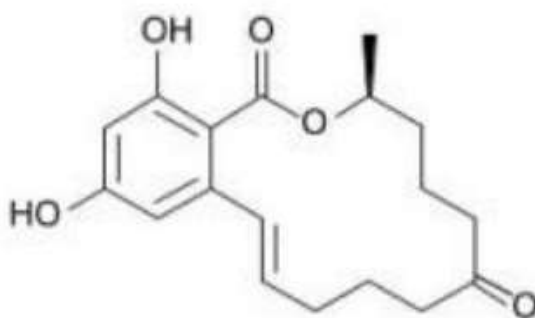
Fitoestrogeny i mykoestrogeny są również związkami endokrynnymi pochodzenia naturalnego. Jak sama nazwa wskazuje są wytwarzane przez komórki niektórych roślin i grzybów. Fitoestrogeny należą do polifenoli, a budowę przypominają 17- β -estradiol. Wśród nich wymienia się izoflawony, lignany, kumestany oraz stilbeny. Najbardziej znanym izoflawonem jest genisteina, występująca w nasionach soi. Budowa strukturalna tej substancji przedstawiona jest na rysunku 2. Lignany np. enetrodiol i enterolakton wytwarzane są przez komórki lnu. Kumestan obecny jest w lucernie polnej, a stilbeny w orzechach. Ze względu na korzystne właściwości fitoestrogeny znajdują zastosowanie jako suplementy diety w różnego rodzaju terapiach leczniczych. U kobiet w okresie klimakterium fitoestrogeny pozytywnie wpływają na zawartość wapnia w kościach oraz zwiększają ich masę. Sądzi się również, iż związki te mogą zapobiegać demencji i chorobie Alzheimera oraz chorobie niedokrwiennej i miażdżycy [17].



Rysunek 2. Budowa strukturalna genisteiny

Źródło: [16]

Z kolei do najbardziej znanych mykoestrogenów należy zearalenon (ZEA) wytwarzany przez grzyby z gatunku *Fusarium spp.* Grzyb ten najczęściej atakuje naziemne części kukurydzy, ryżu, pszenicy i jęczmienia i dlatego też w tych roślinach najczęściej obecny jest zearalenon [18, 19]. Strukturę ZEA ilustruje rysunek 3.



Rysunek 3. Budowa strukturalna zearalenonu

Źródło: [16]

2.3. EDCs pochodzenia antropogenicznego

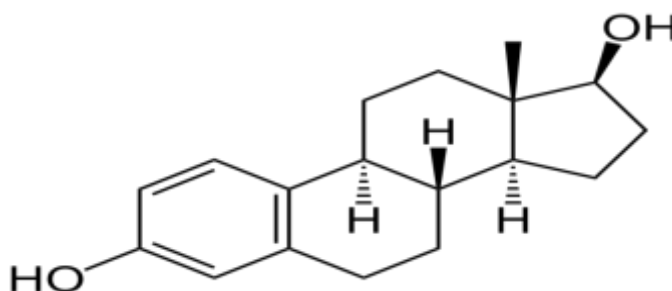
EDCs pochodzenia antropogenicznego nazywane są również ksenoestrogenami. Syntetyczne substancje zakłócające działanie układu hormonalnego obejmują szereg związków chemicznych należących m.in. do pestycydów, leków, WWA i innych substancji wykorzystywanych w przemyśle [20-23]. W artykule każdej grupie poświęcono oddzielny podrozdział.

Syntetyczne estrogeny

Do grupy EDCs należą również syntetycznie wytwarzane hormony. W tym przypadku znaczącą grupę stanowią środki hormonalne stosowane m.in. w antykoncepcji i terapiach hormonalnych, a także preparaty stymulujące wzrost [22]. W preparatach antykoncepcyjnych najczęściej spotykanym składnikiem jest 17 β -estradiol (E2) (rysunek 4). Nowoczesne preparaty

zawierają małe dawki hormonów, ale te starszej generacji stanowią poważne źródło E2.

Stale wzrastająca konsumpcja leków pociąga za sobą wzrost ich stężenia w ściekach, gdzie trafiają najczęściej jako metabolit danej substancji [24, 25]. Równie poważnym źródłem zanieczyszczenia środowiska wodnego są ścieki z przemysłu farmaceutycznego, a także zrzut do ścieków przeterminowanych preparatów hormonalnych [26, 27]. Badania przeprowadzone w Niemczech wykazały obecność 17- α -estradiolu w 6 na 116 badanych próbek wód powierzchniowych i ścieków odprowadzanych z oczyszczalni. Maksymalna wartość E2 oznaczona w próbce ścieków wynosiła 35 ng/dm³ [28]. W Wielkiej Brytanii natomiast oznaczono w próbach wody pochodzącej z rzeki zawartość 17- α -estradiolu na poziomie 2-15 ng/dm³ [29].

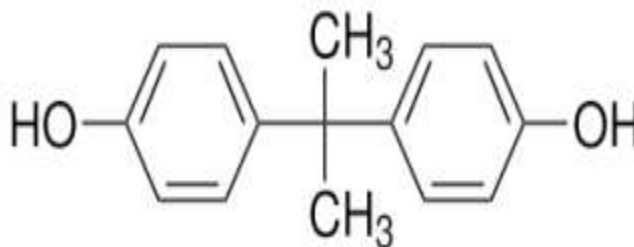


Rysunek 4. Budowa strukturalna 17 β -estradiolu

Źródło: [16]

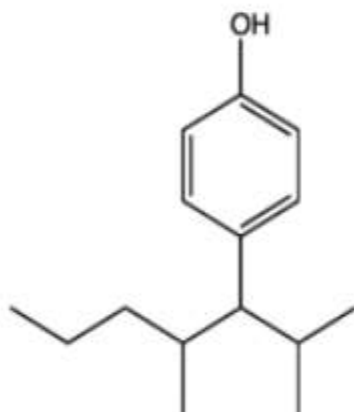
Alkilofenole

Do najlepiej zbadanych i dobrze poznanych ksenoestrogenów wykorzystywanych w przemyśle należy bisfenol A (BPA), oktylofenol (OP) i nonylofenol (NP) [22, 23]. Wszystkie te związki są pochodnymi fenolu i zaliczane są do grupy nazywanej alkilofenolami. Budowę chemiczną tych substancji przedstawiono na rysunkach 5 - 7.

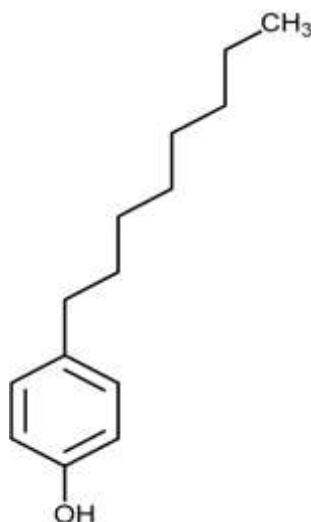


Rysunek 5. Budowa strukturalna bisfenolu A

Źródło: [16]

**Rysunek 6. Budowa strukturalna nonylofenol**

Źródło: [16]

**Rysunek 7. Budowa strukturalna oktylofenolu**

Źródło: [16]

Alkilofenole są związkami słabo rozpuszczalnymi w wodzie, charakteryzują się niską prężnością par, co dodatkowo niekorzystnie wpływa na ich zachowanie się w środowisku naturalnym. Podstawowe właściwości fizykochemiczne tych związków zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne wybranych alkilofenoli

Związek	Masa molowa g/mol	Rozpuszczalność w wodzie mg/dm ³	Log K _{ow}
Bisfenol A	228,29	120-200 (20-25 °C)	3,32
4-tert oktylofenol	206,30	19 (20 °C)	4,41
4-Nonylofenol	220,35	5,76 (20 °C)	5,76

Źródło: [16, 30]

Zarówno BPA, OP jak i NP znalazły szerokie zastosowanie w produktach codziennego użytku. Bisfenol A jest stosowany do produkcji żywic epoksydowych i poliwęglanów będących głównym składnikiem opakowań na żywność. Jest również materiałem stabilizującym niektóre syntetyczne polimery takie jak polichlorek winylu oraz reagentem do produkcji papierów odpornych na wysoką temperaturę. BPA można ponadto znaleźć w wypełnieniach dentystycznych i uszczelniaczach [32]. Z kolei zastosowanie oktylofenolu jest związane głównie z produkcją niejonowych środków powierzchniowo czynnych i pestycydów. Nonylofenol jest stosowany w przemyśle garbarskim, jako środek owadobójczy, bakteriobójczy oraz w lekach. Siarczek nonylofenolowy używany jest w procesie regeneracji kauczuku syntetycznego. Największym źródłem nonylofenolu jest jednak produkcja niejonowych środków powierzchniowo czynnych ze względu na możliwość otrzymania właściwości antystatycznych, dyspergujących i emulgujących. Można go więc znaleźć w detergentach stosowanych w gospodarstwie domowym. Roczna produkcja nonylofenolu wzrosła prawie dwukrotnie na przełomie lat 1980-2005 [33].

Biorąc pod uwagę powszechność stosowania pestycydów i detergentów, a także pakowania żywności w plastikowe opakowania jako główne źródła emisji tych związków do środowiska uznaje się ścieki przemysłowe i komunalne oraz składowiska odpadów. Zagrożenie jakie wynika z ich obecności potęguje fakt, że są trudnobiodegradowalne, dlatego też konwencjonalne procesy oczyszczania nie są w stanie skutecznie wyeliminować tych mikrozanieczyszczeń [5-7]. Badania kontrolne potwierdziły ich obecność w ściekach komunalnych i przemysłowych w bardzo zróżnicowanych zakresach stężeń. Były to zarówno ścieki z produkcji papieru jak i z fabryk tekstylnych, oraz z pralni i zakładów chemicznych. Próbkę ścieków z przemysłu chemicznego wykazały maksymalną zawartość BPA na poziomie $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast w przypadku ścieków z przemysłu papierniczego i pralni wartości te wynosiły odpowiednio $72 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $8,9 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [34]. Badano również ścieki przemysłowe z Toronto w Ontario. Maksymalna zawartość bisfenolu A, jaką zaobserwowano w ściekach z papierni kształtowała się na poziomie $149,23 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a w ściekach z przemysłu chemicznego $91,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zawartość nonylofenolu w tych próbkach była większa i w ściekach z przemysłu chemicznego wyniosła $253,31 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [35].

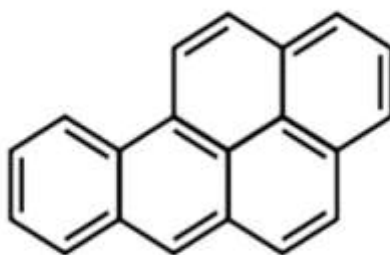
Ksenoestrogeny migrują do wód powierzchniowych bezpośrednio z niedostatecznie oczyszczonymi ściekami komunalnymi i przemysłowymi. Występowanie w środowisku wodnym chemikaliów przemysłowych o charakterze EDCs potwierdziły prowadzone na całym świecie badania monitorujące stan wód powierzchniowych. Przykładowo stężenie bisfenolu A w wodach powierzchniowych w Stanach Zjednoczonych było w zakresie $0,147\text{--}12 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [36,

37]. Dane przedstawione w pracy [38] wskazują, na obecność BPA (40ng/dm^3) i OP (100ng/dm^3) w wodzie powierzchniowej stanowiącej źródło wody pitnej w Tajwanie. Ponadto uzdatnianie tej wody w konwencjonalnym systemie nie pozwoliło na całkowite usunięcie zanieczyszczeń.

Trwałemu zanieczyszczeniu ulegają również gleby i osady denne. Z ostatnio opublikowanych danych wynika że gleba pochodząca z terenów na których gromadzi się ścieki zawierała znaczne ilości bisfenolu A ($10\text{--}6970\text{ ng/g}$) i oktylofenolu ($10\text{--}1260\text{ ng/g}$) [39].

Chemikalia przemysłowe

Do substancji przemysłowych, zakłócających działanie układu hormonalnego, należą również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle, oksyetylenowane alkilofenole, polichlorowane dibenzodiodksyny, związki cynoorganiczne [30]. Budowa strukturalna jednego z najbardziej toksycznych WWA (benzo(a)pirenu) została przedstawiona na rysunku 8.



Rysunek 8. Budowa strukturalna benzo(a)pirenu

Źródło: [16]

WWA wytwarzane są podczas niepełnego spalania materii organicznej, np. drewna, węgla, ropy, benzyny. Do źródeł ich powstawania zaliczyć więc można pożary lasów, erupcje wulkanów, ale również działalność antropogeniczną, w tym emisję spalin z transportu oraz emisję wynikającą z ogrzewania budynków. Poważanym źródłem zanieczyszczenia wód WWA są ścieki pochodzące z rafinerii, zakładów przetwarzania węglowodorów czy produkcji tworzyw sztucznych. W ściekach komunalnych występują także duże ilości tych związków, a ich stężenie zwiększa się podczas pogody deszczowej, ponieważ do kanalizacji ogólnospławnej dostają się zanieczyszczenia pochodzące z ulic i terenów uprzemysłowionych. W pracy [40] wykazano, że zawartość WWA w ściekach miejskich przy braku opadów atmosferycznych wynosiła około 800ng/dm^3 , natomiast podczas pogody deszczowej wartość ta dochodziła do 87000 ng/dm^3 .

Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodach powierzchniowych jest zależna od poziomu zanieczyszczenia środowiska w danym regionie. W

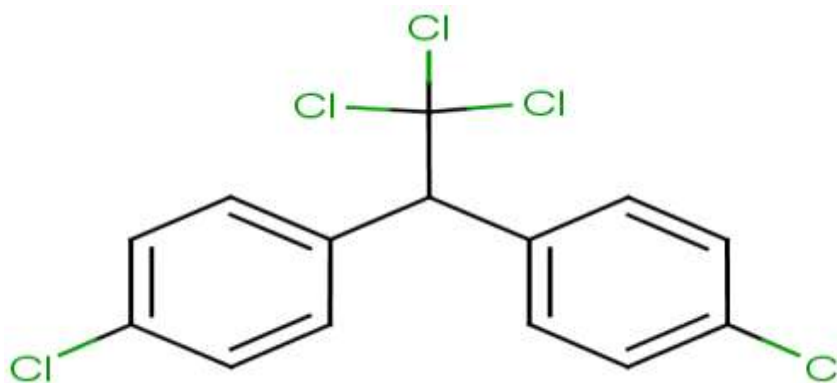
tym przypadku niebagatelnym źródłem WWA są zanieczyszczenia dostające się do wód jako efekt spływów powierzchniowych z dróg i terenów uprzemysłowionych i rolniczych. Ponadto cząsteczki WWA obecne w pyłe zawieszonym w powietrzu również mogą migrować do wód powierzchniowych w drodze tzw. suchego opadu lub wraz opadami deszczu [10]. Wyrzykowa analiza zawartości WWA w niektórych rzekach na Śląsku wykazała znaczny stopień ich zanieczyszczenia. Stężenie benzo(a)pienu kształtowało się w zakresie, 8-1410 ng/dm³ w wodzie Kłodnicy przepływającej przez Górnośląski Okręg Przemysłowy [41]. Wysoce niepokojącą sytuację zaobserwowano w wodzie Oławy we Wrocławiu, w miejscu jej ujęcia w celu zaopatrzenia ludności w wodę pitną. Stężenie sumy 5 WWA wynosiło od 1990 – 6510 ng/dm³ [42]. Z kolei próbki wody z rzeki Tybr (Włochy) były zanieczyszczone m.in. fluorantem, benzo(a)pirenem, benzofluorantem i innymi WWA w zakresie 23,9-72 ng/dm³ [43].

Ze względu na bardzo silne właściwości hydrofobowe WWA wykazują tendencję do adsorpcji na powierzchni cząstek organicznych [44]. Dlatego też znaczne ich ilości gromadzą się w osadach ściekowych, rzecznych i glebach. Grupa badawcza z Chin [45] określiła stężenia 26 WWA w glebie miasta Shanghai. Ich sumaryczna ilość w próbkach pochodzących z różnych miejsc była w zakresie 83,3-7220 ng/g.

Polichlorowane bifenyle (PCB) znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle, jako plastyfikatory, pestycydy, czy środki dezynfekujące. Dodawane były do farb, klejów, środków zmniejszających palność, uszczelnaczy, papieru samokopiującego [30]. W próbkach wody powierzchniowej z Chicago oznaczono PCB w ilości 48-302 pg/dm³. W ich przypadku również zaobserwowano wpływ pory roku na stężenie w wodzie. Wartości oznaczane zimą były nawet 2,5 raza wyższe [46]. Działanie estrogenne wykazują metabolity PCB, gdyż mikrobiologiczny rozkład prowadzi do powstania p-nonylofenolu oraz oktylofenolu [3].

Środki ochrony roślin

Kolejnym źródłem ksenoestrogenów są pestycydy. Nazwa pochodzi z połączenia dwóch łacińskich słów *pestis* (szkodnik) i *cedeo* (niszczyć). Są to środki szkodnikobójcze, stosowane w rolnictwie i gospodarstwach domowych. Do znanych pestycydów należą DDT (rysunek 9), metoksychlor, chlorowane cyklotieny i kamfeny, linuron oraz diuron.



Rysunek 9. Budowa strukturalna DDT

Źródło: [16]

Najlepiej zbadanym pestycydem jest DDT, który był stosowany na masową skalę od lat 40-tych dwudziestego wieku. Wykorzystywany był jako środek owadobójczy w walce z malarią i śpiączką afrykańską. Jednak już w 1970 roku zakazano jego stosowania w większości krajów rozwiniętych. Szkodliwy jest zarówno DDT jak i jego metabolit, a mianowicie DDE. Innym znanym pestycydem stosowanym w walce z owadami, równie skutecznym jak DDT był metoksychlor – pochodna dibenzylu [30]. Przedstawicielem chlorowanych cyklodienów i kamfenów jest kepon i dieldryna. Przy użyciu keponu w Stanach Zjednoczonych zwalczano mrówki, karaluchy i rybiki cukrowe w budynkach mieszkalnych. Wycofano go jednak również z produkcji. W walce z molami i termitami stosowano natomiast dieldrynę [47]. Kolejną grupę stanowią herbicydy: linuron i diuron. Stosowane są do walki z chwastami w uprawach warzyw. Diuron jest środkiem, który znalazł zastosowanie w pielęgnacji boisk sportowych oraz w likwidacji chwastów na torach kolejowych [30].

Zanieczyszczenie środowiska wodno-gruntowego pestycydami jest związane przede wszystkim z ich powszechnym stosowaniem w rolnictwie i wysoką trwałością w środowisku naturalnym. Największe ich ilości oznaczane były po intensywnych deszczach, zabiegach agrochemicznych i w rejonach nieszczelnych i nieprawidłowo umiejscowionych mogiłników, które jak wiadomo wybudowane na dobrze przepuszczalnym gruncie, stwarzają potencjalne zagrożenie dla wód gruntowych [48, 49]. Rezultatem tego może być m.in. zanieczyszczona pestycydami woda studzienna przeznaczona do picia. W wodach powierzchniowych zlokalizowanych w pobliżu terenów rolniczych lub zakładów przemysłowych wykryto podwyższone stężenia pestycydów. Zawartość herbicydów z grupy kwasów fenoksyoctowych (MCP, MCPA, 2,4-D) oznaczono w wodzie z rzeki Supraśl, która stanowi ujęcie wody pitnej. Próbkę pobierano w czterech punktach pomiarowych zlokalizowanych w pobliżu terenów rolniczych, ośrodków przemysłu drzewnego i włókienniczego. Najwyższe stężenia kwasów

fenoksyoctowych odnotowano w miesiącach letnich (czerwiec i lipiec), ich stężenie wahało się od 50 do 150 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wykonane analizy potwierdziły wpływ zabiegów agrochemicznych i ulewnych deszczy na wymywanie z gleb zastosowanych pestycydów [50].

Duże ilości pestycydów mogą gromadzić się w osadach dennych rzek i niekorzystnie oddziaływać na zasoby i biocenozę wodną. W 2004 roku Państwowy Instytut Geologiczny w Warszawie prowadził badania nad zawartością pestycydów w osadach dennych rzek Polski. Oznaczono m.in. izomery HCH, pestycydy z grupy DDT, metoksychlor, aldrynę, heptachlor w osadach Wisły, Warty, Narwi, Bugu i innych rzek dłuższych niż 80km. Pestycydy chloroorganiczne wykryto w prawie wszystkich próbach osadów (97,5%). W największych ilościach występowały: DDT i izomer HCH (lindan) w osadach pochodzących m.in. z Wisły na wysokości Oświęcimia, Ślęzy z Wrocławia. W 51% i 45 % badanych próbek osadów stwierdzono tak dużą zawartość odpowiednio lindanu i DDT, że mogły one oddziaływać szkodliwie na organizmy wodne [51].

3. Aktywność biologiczna biomimetyków hormonalnych

Zainteresowanie substancjami zaburzającymi działanie układu endokrynologicznego pojawiło się jako efekt coraz częściej pojawiających się chorób związanych z nieprawidłowym funkcjonowaniem hormonów.

W połączeniu z układem nerwowym i odpornościowym, układ endokrynologiczny tworzy główny mechanizm regulacyjny, który kontroluje wszelkie kluczowe funkcje w organizmie człowieka. Zamiennie dla układu endokrynologicznego można stosować pojęcia układ hormonalny, endokrynny, wydzielania wewnętrznego bądź układ dokrewny. Układ endokrynologiczny to kompleksowy system składający się z gruczołów. W gruczołach tych syntezowane są i wydzielane w bardzo małych ilościach hormony. Następnie transportowane są poprzez układ krwionośny do docelowych narządów. Przenoszone w formie wolnej lub związane z białkami nośnikowymi, przyłączane są do receptorów.

Hormony wpływają na bardzo istotne mechanizmy regulacyjne takie jak: wzrost, rozwój, utrzymanie homeostazy, reprodukcję, utrzymanie właściwego poziomu glukozy, gospodarkę jonową we krwi, ciśnienie krwi, funkcje mięśni czy funkcjonowanie układu nerwowego. Przykładami hormonów odpowiedzialnych za prawidłowe funkcjonowanie organizmu człowieka są między innymi: adrenalina, żeńskie i męskie hormony płciowe, czyli estrogen i testosteron [30].

Ingerencja w działanie układu hormonalnego niesie za sobą negatywne skutki. Zaobserwowano szkodliwy wpływ EDCs na reprodukcję, wzrost i rozwój niektórych gatunków

zwierząt, zarówno wodnych, jak i lądowych. Widoczny jest wzrost zaburzeń związanych z rozmnażaniem człowieka oraz zachorowalność na nowotwory. Możliwe jest również, że ekspozycja na EDCs może przyczyniać się do powstawiania zmian neoplastycznych, takich jak endometrioza, nowotwór prostaty, nowotwór piersi [52].

3.1. Mechanizmy zakłócania działania układu hormonalnego

Początkowo zakładano, że EDCs wywierają wpływ przede wszystkim na jądrowe receptory hormonów, w tym receptory estrogenowe (ERs), androgenowe (ARs), progesteronu, tarczycy (TRs), retinoidowe, i inne [53]. Wyniki przeprowadzonych badań wskazały, że mechanizmy te są o wiele szersze. EDCs działają również poprzez receptory jądrowe hormonów, receptory niejądrowe, receptory niesteroidowe i inne [54]. Mechanizmy zakłócające można podzielić na dwie grupy z zależności od rodzaju wpływu na układ hormonalny substancji należącej do grupy EDCs wyróżniamy:

- bezpośrednie interakcje EDCs z receptorami hormonalnymi
 - działanie agonistyczne
 - działanie antagonistyczne
- pośrednie interakcje EDCs z układem hormonalnym
 - stężenie hormonów
 - stężenie receptorów hormonów.

Do bezpośrednich interakcji zaliczamy mechanizm współdziałania. Egzogenny czynnik współdziałający jako ligand, może być przyłączony do receptora hormonu, w sposób analogiczny do przyłączania naturalnego substratu. Na skutek przyłączenia, receptor zostaje „uruchomiony”. Aktywacja ta w rezultacie prowadzi do wywołania takiego samego efektu, który byłby wywołany naturalnym endogennym hormonem. Siła, z jaką działa egzogenny czynnik jest uzależniona od jego powinowactwa do receptora oraz od zdolności do uruchomienia go. Należy wspomnieć, iż różne gatunki posiadają różne struktury receptorów hormonów. Dlatego też powinowactwo niektórych czynników egzogennych wobec receptorów jednego gatunku, nie oznacza analogicznej sytuacji w przypadku innego gatunku. Jako przykład można podać „naśladowców” estrogenów, czyli dietylosilbestrol i etinylestadiol. Innym bezpośrednim działaniem jest reakcja antagonistyczna. Czynnikiem antagonistycznym nazywamy ligand, który blokuje lub zmniejsza reakcje wywołane czynnikami endogennymi, ponieważ receptor nie może być aktywowany w prawidłowy sposób. Wyróżniamy dwa mechanizmy: konkurencyjny i niekonkurencyjny.

W konkurencyjnym zarówno endogenny czynnik jak i egzogenny „walczą” o wiązanie z tej

samej aktywnej strony. Sytuacja ta może prowadzić do całkowitej dezaktywacji receptora. W przypadku niekonkurencyjnego mechanizmu mamy do czynienia z sytuacją, kiedy inhibitor (czynnik egzogeny) przywiązuje się do wiązania lub do kompleksu receptor – hormon, ale nie w miejscu aktywnego wiązania. Może to powodować spowolnienie lub zredukowanie reakcji wykonywanych przez receptor.

Działanie pośrednie EDCs na układ hormonalny objawia się wpływem na stężenie hormonów. W układzie endokrynnym może dochodzić do zmniejszenia produkcji hormonów, które są niejednokrotnie katalizatorami reakcji w organizmie. Przykładem może być biosynteza estrogenów, które tworzą się z przemiany testosteronu w estrogen. Reakcję katalizuje enzym aromataza. EDCs mogą zakłócić działanie tego enzymu, co w rezultacie prowadzi do wystąpienia w organizmie większego stężenia testosteronu i zmniejszenia stężenia estrogenu. Pośrednie działanie EDCs na układ dokrewny może być również spowodowane ich wpływem na transport hormonów poprzez krwioobieg. W procesach przebiegających z udziałem receptorów, zarówno endogeny czynnik (ligand), jak i receptor hormonu pełnią kluczową rolę. Ich wzajemna równowaga może zostać łatwo zakłócona poprzez każdy czynnik egzogeny. Przykładem takiego czynnika jest związek TCDD (tetrachlorodibenzodioksyna), który wpływa na ilość receptorów i ich działanie w organizmie. Dioksyna ta może działać poprzez zwiększenie stopnia degradacji receptorów estrogenu, indukować działanie enzymów metabolizujących estradiol [30].

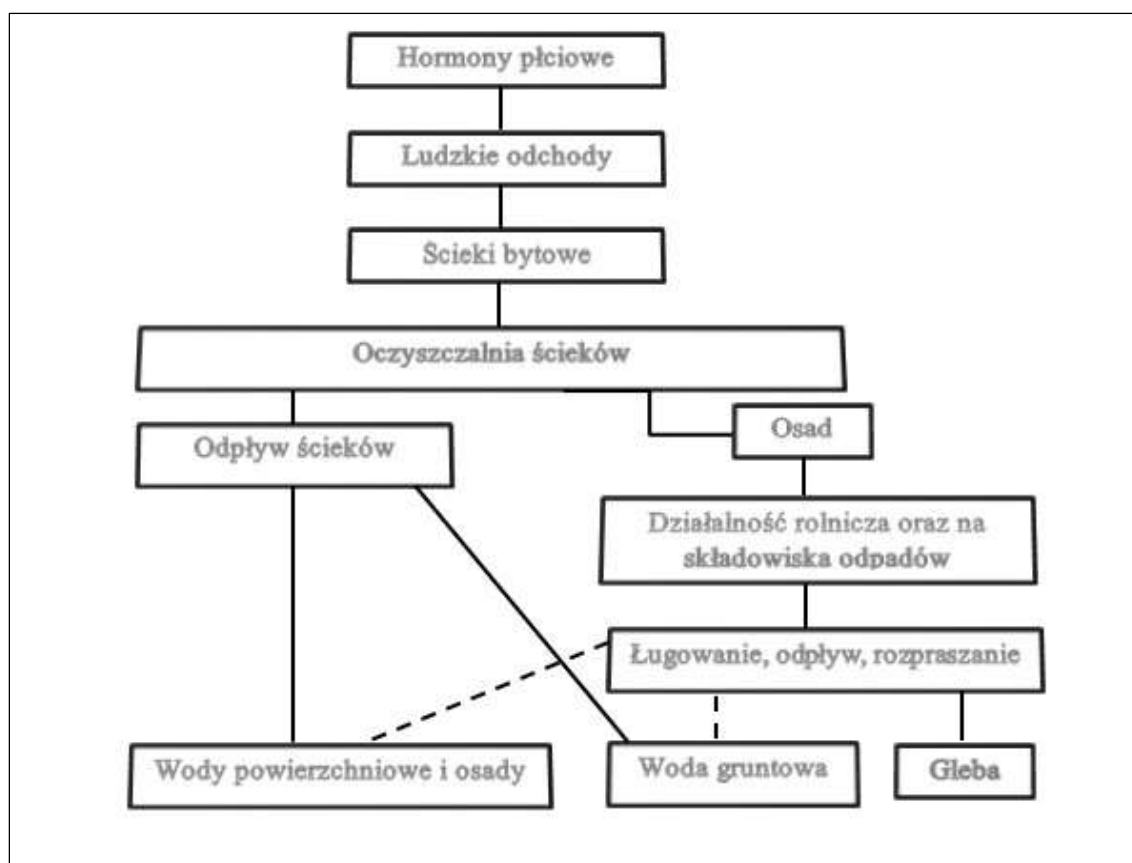
3.2. Zależność dawka – efekt i „teoria małej dawki”

Jednoznaczne określenie zależności dawki od wywołanego przez nią efektu jest trudne. Powiązanie to bowiem jest również zależne od szeregu czynników, takich jak czas ekspozycji, heterogeniczność populacji, wiek, płeć, obciążenia genetyczne, dieta [55]. Kolejnym aspektem jest problem wynikający z mechanizmu działania, bowiem substancje EDCs naśladują lub blokują pracę naturalnych hormonów. Wykazują słabsze działanie, niż naturalne hormony wytwarzane przez organizm [56], a wywołane przez nie efekty, obserwowane są z opóźnieniem, w okresie starości. Istotnym elementem mającym znaczenie dla wywołanego efektu jest również wiek organizmu, w jakim nastąpiła ekspozycja na szkodliwy czynnik.

Istnieje również hipoteza, zwana „teorią małej dawki”, która zakłada, że mniejsza dawka może wywołać większy negatywny efekt, niż większa dawka substancji EDCs [54]. Analogicznie, estrogeny występujące w niewielkich ilościach w organizmie wpływają na istotne funkcje biologiczne [56]. Mechanizm ten został poznany w odniesieniu do działania naturalnych hormonów i neuroprzekaźników, natomiast coraz częściej wiązany jest również z działaniem EDCs [54].

4. Migracja EDCs w środowisku człowieka

Za główne źródło zanieczyszczenia środowiska wodnego substancjami o charakterze endokrynnym uważane są niedostatecznie oczyszczone ścieki komunalne i przemysłowe. Są w nich zawarte trudnobiodegradowalne mikrozanieczyszczenia, które nie zostały usunięte w trakcie procesu oczyszczania. Na rysunku 10 przedstawiano obieg biomimetyków w środowisku. Hormony płciowe najczęściej trafiają do ścieków jako metabolity konkretnych związków. Natomiast pozostałe ksenoestrogeny są transportowane do oczyszczalni w postaci niezmienionej. Dalsza ich droga jest jednak podobna. Z oczyszczalni ścieków do środowiska mogą przedostawać się bezpośrednio poprzez odprowadzenie oczyszczonych ścieków do odbiornika, bądź poprzez zagospodarowanie osadów z oczyszczalni. Ksenoestrogeny pochodzące z rolnictwa są bezpośrednio aplikowane do środowiska wodno – gruntowego.



Rysunek 10. Migracja EDCs w środowisku

Źródło: [praca własna]

Narażenie na substancje zaburzające funkcjonowanie układu dokrewnego może wystąpić w wyniku bezpośredniego kontaktu z tymi substancjami lub też za pośrednictwem skażonej żywności i wody, a także zanieczyszczonego powietrza [1]. W tabeli 2 przedstawiono możliwe drogi narażenia człowieka na biomimetyki hormonalne.

Tabela 2. Sposoby narażenia człowieka na biomimetyki hormonalne

Droga narażenia	Źródło	Przykłady związków EDCs
Poprzez skórę	Kosmetyki i detergenty	• Bisfenol A • Nonylofenol
Poprzez inhalację (układ oddechowy)	Pył zawieszony w powietrzu	• Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne • Polibromowane etery difenyłowe • Metale ciężkie
Poprzez spożycie (układ pokarmowy)	Zanieczyszczona żywność (mięso, ryby, warzywa) oraz woda	• Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne • Organochloryny • Pestycydy • Metale ciężkie • Bisfenol A
Spożycie z mlekiem matki	Lipofilowe substancje chemiczne	• Polichlorowane bifenyle • Organochloryny • Pestycydy • Metale ciężkie • Bisfenol A
Narażenie płodu w organizmie matki poprzez płyn owodniowy lub bezpośrednio przez łożysko	Lipofilowe substancje chemiczne	• Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne • Organochloryny • Pestycydy • Metale ciężkie • Bisfenol A

Źródło: [praca własna]

Woda zanieczyszczona biomimetykami hormonalnymi jest szczególnie szkodliwa dla organizmów wodnych. Jako przykłady skutków oddziaływania EDCs na organizmy wodne można wymienić: nieprawidłową budowę ryb i ptaków, partenogenezę, osłabioną reprodukcję, anomalia w budowie narządów rozrodczych, a także feminizację samców i maskulinizację samic ryb [1, 57, 58]. Zanieczyszczone biomimetykami hormonalnymi wody powierzchniowe i gruntowe są również zagrożeniem dla człowieka w przypadku gdy stanowią źródło wody pitnej. Niestety niektóre EDCs są mało podatne na usuwanie

w konwencjonalnych procesach uzdatniania wody i wskutek tego mogą być obecne w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [38].

Z kolei ksenoestrogeny, które znajdują się w glebie, mogą trafiać do łańcucha troficznego człowieka poprzez organizmy glebowe, np. dżdżownice. Narażenie poprzez żywność jest uważana za największe i najbardziej istotne źródło przedostawania się ksenoestrogenów do organizmów żywych [1]. Stopień narażenia zależy od pozycji w łańcuchu troficznym.

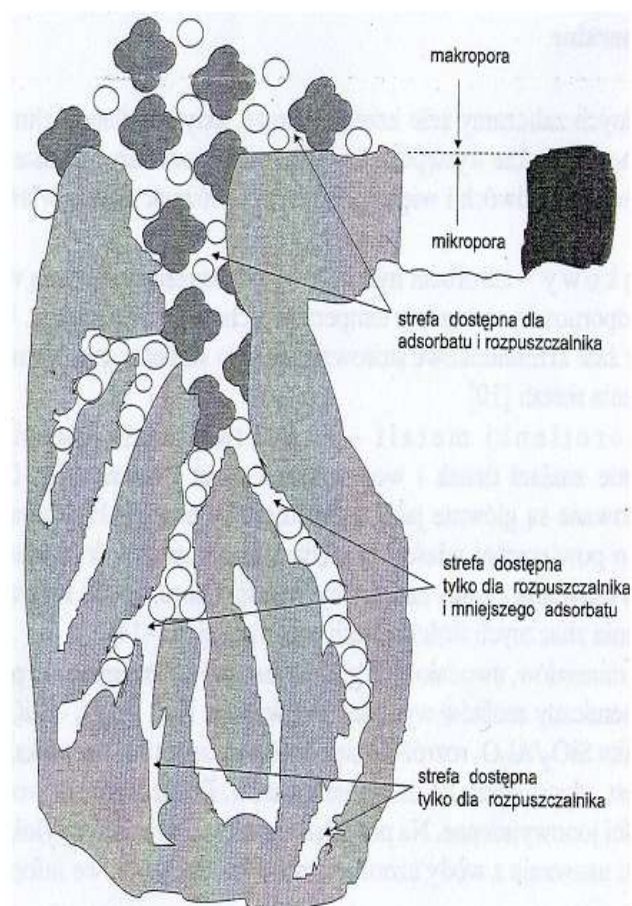
Biomimetyki hormonalne ulegają bioakumulacji w tkankach organizmów żywych żyjących w zanieczyszczonym środowisku [32]. Większość danych dotyczy obecności EDCs w tkankach organizmów będących przedstawicielami niższych poziomów troficznych (tj. skorupiaków, ślimaków, ryb) niż konsumenci III rzędu [59]. Biorąc pod uwagę zależności pokarmowe i obieg materii w łańcuch troficznym z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że biomimetyki hormonalne będą obecne również w tkankach człowieka.

5. Usuwanie biomimetyków hormonalnych w procesie adsorpcji

W przypadku opornych na rozkład mikrobiologiczny zanieczyszczeń dobre rezultaty w ich usuwaniu daje zastosowanie procesów fizykochemicznych [23, 24]. Jedną z najprostszych metod eliminacji zanieczyszczeń z roztworów wodnych jest proces adsorpcji prowadzony z użyciem sorbentów o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej [60]. Proces ten przebiega na granicy dwóch faz, a cząsteczki adsorbentu są wiązane na powierzchni lub w porach sorbentu.

Mechanizm wiązania w procesie sorpcji może opierać się na chemisorpcji lub fizysorpcji. W pierwszym przypadku pomiędzy adsorbentem, a adsorbentem tworzą się mocne wiązania chemiczne, najczęściej kowalencyjne. Natomiast wiązanie cząsteczki adsorbentu z adsorbentem na zasadzie fizysorpcji wynika głównie z oddziaływań międzycząsteczkowych i sił Van der Waalsa, które działają prostopadle do granicznej powierzchni sorbentu.

Najistotniejszym czynnikiem decydującym o efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie sorpcji jest pojemność sorpcyjna samego sorbentu. Wielkością charakteryzującą możliwości sorpcyjne sorbentów jest jego powierzchnia właściwa. Im jest ona większa tym więcej cząsteczek adsorbentu będzie w stanie pochłoniąć sorbent. Najpopularniejszym sorbentem jest węgiel aktywny. W jego strukturze występują mikro-, mezo- i makro-pory. Dzięki tak rozbudowanej porowatości, węgle aktywne charakteryzują się powierzchnią właściwą powyżej 1000m²/g [12]. Na rysunku 11 przedstawiono rozmieszczenie cząsteczek adsorbentu w strukturze porowatej węgla aktywnego.



Rysunek 11. Rozmieszczenie cząsteczek adsorbentu w porowatej strukturze węgla aktywnego

Źródło: [61]

Powierzchnia sorbentu oraz makropory są dostępne dla rozpuszczalnika oraz wszystkich cząsteczek zawartych w roztworze. Strefa mikroporów jest dostępna tylko dla rozpuszczalnika oraz rozpuszczonych substancji małowczątkowych. Niekiedy jednak duże cząsteczki mogą blokować dostęp do mezo- i mikroporów przez co efektywność usuwania zanieczyszczeń jest ograniczona.

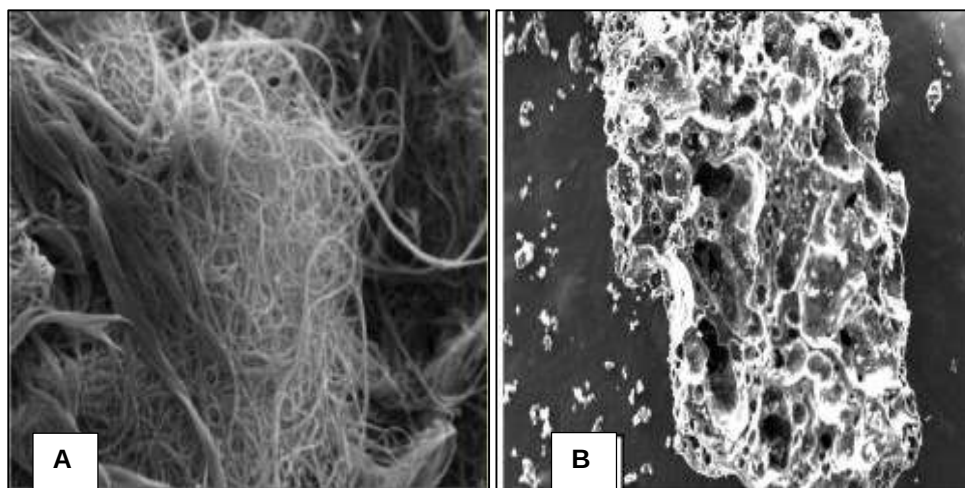
Adsorpcja na węglu aktywnym ma istotne znaczenie w ochronie środowiska, gdzie jest głównie stosowana w technologii uzdatniania wody i oczyszczania ścieków oraz w procesach związanych z usuwaniem zanieczyszczeń z powietrza. Tą metodą, w prosty i ekonomiczny sposób usuwane są z wody substancje wywołujące jej smak i zapach, a także szereg mikrozanieczyszczeń organicznych takich jak: WWA, EDCs, pestycydy, środki powierzchniowo czynne i wiele innych [62]. Wysoką efektywność usuwania antracenu (98%) i benzo(a)pirenu (80,7%) wykazano w procesie sorpcji w czasie 30 minut, przy dawce węgla aktywnego na poziomie 100mg/dm^3 [63]. Dowodzi to, że WWA o mniejszej masie cząsteczkowej (antracen–178 g/mol) są w większym stopniu adsorbowane niż WWA o większej masie cząsteczkowej (benzo(a)piren-252 g/mol). Ponadto kiedy eksperyment

przeprowadzono przy użyciu WWA o podobnych masach cząsteczkowych jednak różniących się budową strukturalną stwierdzono, że stopień adsorpcji zależał od struktury porowatej węgla aktywnych. Oznacza to, że w stosunku do większych cząstek mogą one wykazywać cechy sita molekularnego. Z kolei w pracy Valderrama i in. [64] wykazano, że lepsze efekty oczyszczenia wody zanieczyszczonej antracemem uzyskuje się przy użyciu węgla granulowanego niż przy zastosowaniu żywicy polimerowej.

Jednoznaczne określenie najkorzystniejszej dawki sorbentu jest właściwie niemożliwe ponieważ jej wielkość jest uzależniona od szeregu czynników wpływających na przebieg adsorpcji. Przede wszystkim dawka sorbentu powinna być dobrana w zależności od początkowego stężenia zanieczyszczeń i pojemności sorpcyjnej danego sorbentu. Jednakże oczywistym jest fakt, że wraz ze wzrostem dawki sorbentu stopień usunięcia sorbatu rośnie w związku z większą liczbą aktywnych miejsc sorpcyjnych. Przykładowo stopień oczyszczenia wody zanieczyszczonej bisfenolem A (5mg/dm^3) wzrósł z 10% do 85% wraz ze wzrostem dawki sorbentu z 10 do 110 mg/dm^3 [65]. Podobną zależność wykazano również w pracy [66], w której usuwano fenol ze ścieków przemysłowych.

Praktyka wykazuje, że sorpcję mikrozanieczyszczeń z roztworów rzeczywistych ogranicza obecność innych zanieczyszczeń. W pracy [67] dowiedziono, że efektywność usuwania związków fenolowych z nieoczyszczonych ścieków komunalnych była dwukrotnie niższa niż w przypadku ścieków po oczyszczaniu biologicznym, które charakteryzowały się niższym ładunkiem zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych.

Omawiając zastosowanie węgla aktywnych w procesach adsorpcji, nie można pominąć faktu pojawienia się w ostatnich latach nanomateriałów węglowych. Są nim sferyczne cząsteczki składające się z 60 atomów węgla nazywane fuleranami oraz jedno (SWCNT) lub wielowarstwowe (MWCNT) nanorurki węglowe. W porównaniu do tradycyjnych sorbentów węglowych, nanomateriały charakteryzują się kontrolowaną wielkością porów i dobrze rozwiniętą strukturą mezoporów, a cechy te decydują o unikalnej zdolności adsorpcji [68]. Na rysunku 12 przedstawiono budowę nanorurek węglowych i węgla aktywnego [69, 70].



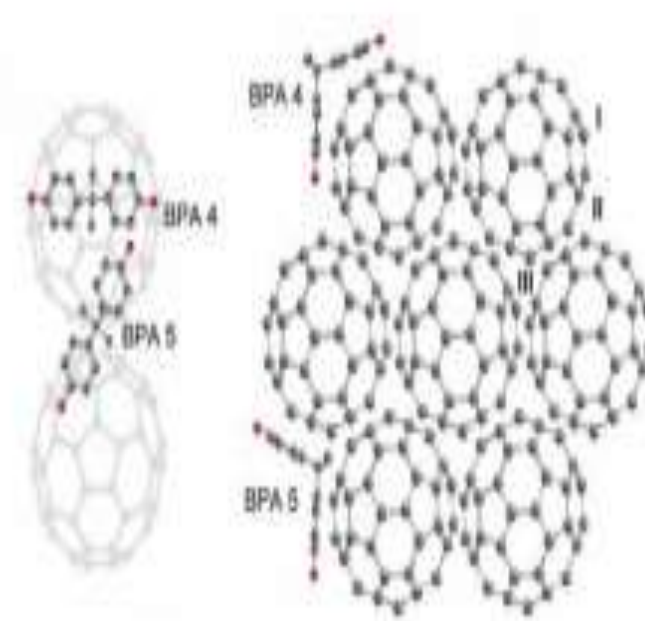
Rysunek 12. Budowa nanorurek węglowych (A), i węgla aktywnego (B) – obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego

[Źródło: badania własne]

Dominująca część prac naukowych poruszających tematykę adsorpcji zanieczyszczeń dotyczy rozważań który z tych dwóch sorbentów ma lepsze właściwości pod względem uniwersalności oraz możliwości modyfikowania i regeneracji. Long i in. pierwszy udowodnił, że nanorurki węglowe wykazują większą efektywność usuwania dioksyn w procesie sorpcji w porównaniu do węgla aktywnego [71]. Wyniki badań, w których adsorbentem były związki nieorganiczne również potwierdziły teorię o lepszych właściwościach sorpcyjnych nanomateriałów węglowych. W pracy [72] prowadzono proces sorpcji przy użyciu syntetyzowanych w procesie CVD nanomateriałów węglowych i węgla aktywnych do usuwania jonów cynku, ołowiu, kadmu oraz niklu. Tym razem ponownie stwierdzono, że pojemność sorpcyjna nanomateriałów była wyższa w porównaniu z handlowymi węglami aktywnymi. Dobre właściwości sorpcyjne nanomateriałów potwierdzono również w eksperymencie, w którym materiał sorpcyjny utworzony z tlenku cezu oraz nanorurek węglowych zastosowano do usunięcia arsenianów z wody. Stwierdzono, że adsorbent ten łatwo ulegał regeneracji w prawie 94% po zastosowaniu NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ [73].

Pomimo, iż stosunkowo niedawno wykazano możliwość wykorzystania nanomateriałów węglowych w usuwaniu substancji estrogennych ze ścieków, środowiska naukowe przeprowadziły już na ten temat zakrojone na szeroką skalę badania naukowe. Jedne z pierwszych wyników dotyczyły procesu sorpcji WWA na nanomateriałach węglowych [63, 74]. W badaniach nad usuwaniem przedstawiciela WWA - naftalenu przy użyciu fulerenów C_{60} z roztworu wodnego zaobserwowano, że zwiększenie rozdrobnienia fulerenów przyczyniło się do zwiększenia adsorpcji mikrozanieczyszczeń nawet o kilka rzędów [75]. Z kolei inne eksperymenty wykazały, że adsorpcja WWA przy użyciu nanomateriałów

węglowych (SWCNTs, MWCNTs oraz fulerenów) jest zależna od wielkości ich cząsteczek, powierzchni właściwej sorbentu oraz objętości mikroporów. Badano również usunięcie rezorcyny przy zastosowaniu wielościennych nanorurek węglowych. Dla porównania usuwano również fenol oraz katechol. Wykazano, że MWCNTs są stabilnym adsorbentem dla rezorcyny w zakresie pH 4-8. Zaobserwowano wpływ ilości grup hydroksylowych w badanych związkach na efektywność adsorpcji, im było ich więcej, tym efektywniej przebiegał proces adsorpcji [76]. Prowadzono także badania nad usunięciem BPA z roztworów wodnych. W eksperymencie wykorzystano nanorurki modyfikowane chemicznie oraz promieniowaniem mikrofalowym i porównano je z nanorurkami niemodyfikowanymi. Te pierwsze charakteryzowały się większą powierzchnią sorpcyjną. Ponadto wykazano wysoką stabilność nanorurek w szerokim zakresie pH (3-9) [77]. Podobne badania wykonał zespół z Uniwersytetu z Massachusetts. Adsorbowano na jednościennych i wielościennych nanorurkach węglowych (o różnych średnicach zewnętrznych: 8-15, 20-30, 30-50 nm) oraz na fulerenach dwa związki: bisfenol A oraz 17- α -etinylestradiol (E2). Stwierdzono, że BPA jest lepiej adsorbowany niż E2. Zjawisko to wytłumaczono specyficzną budową bisfenolu A, nazwaną „strukturą motyla”. Bisfenol A posiada bowiem w swojej budowie dwa symetrycznie ułożone pierścienie benzenowe, które są łatwo wiązane na powierzchni nanomateriału, w jego rowkach pomiędzy agregatami. Rysunek 13 przedstawia stworzony przez autorów model adsorpcji BPA na fulerenach. Oznaczenia I, II i III wskazują na potencjalne miejsca adsorpcji, czerwonym kolorem oznaczono atomy tlenu [78].

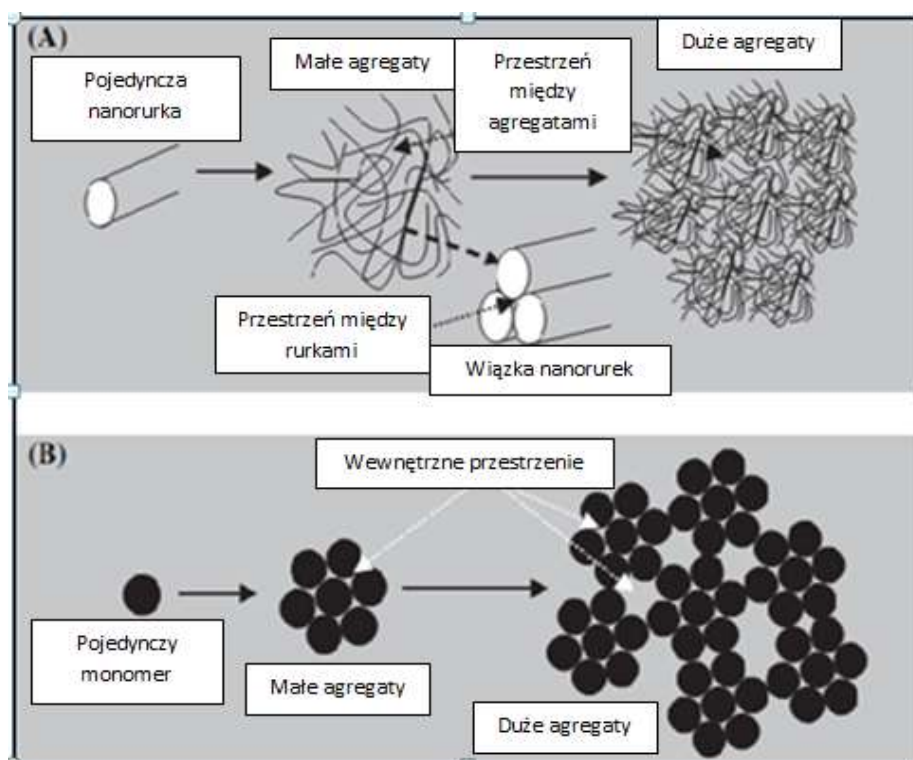


Rysunek 13. Adsorpcja BPA na fulerenach

Źródło: [78]

Na jednościennych nanorurkach węglowych adsorbowano również bisfenol A i 17- α -etinyloestradiol pochodzący ze spreparowanych próbek odcieków składowiskowych. Składem odpowiadały one odciekom pochodzącym z „młodego” i „starego” składowiska. Zaobserwowano, iż podwyższenie pH z 3 do 11 obniżyło zdolność adsorpcji bisfenolu w przypadku próbek odcieków „młodych” o 22%, natomiast w przypadku „starych” o 10%. Etinyloestradiol adsorbowany był gorzej ze „starych” odcieków w porównaniu z „młodymi” o 32%. Obecność jonów Ca^{2+} zintensyfikowała zjawisko adsorpcji BPA i E2 ze „starych” próbek, jednocześnie nie wpływając na adsorpcję w próbkach „młodych”. Eksperyment wykazał, iż SWCNTs mogą stać się dobrym adsorbentem do usuwania substancji estrogennych z próbek obciążonych bardzo wysokim ładunkiem zanieczyszczeń takich jak ocieki [79]. Prowadzono również podobne badania nad usunięciem bisfenolu A i 17- α -etinyloestradiolu (EE2) z wody morskiej i słonawej w procesie adsorpcji na jednościennych nanorurkach węglowych (SWCNTs). Eksperyment przeprowadzono z uwagi na fakt, iż obecność ksenoestrogenów w wodzie morskiej może komplikować proces jej odsalania. Badano roztwory: wody morskiej, wody słonawej oraz mieszaniny tych dwóch mediów. Wykazano wyższy stopień usunięcia E2, która wyniosła 95-98%, w porównaniu z bisfenolem A, który usuwany był w 75-80%. Obecność jonów sodowych i wapniowych nie miała znaczącego wpływu na przebieg procesu w przypadku obu badanych związków. Z kolei obecność nierozpuszczonego węgla organicznego zmniejszała efektywność adsorpcji nawet o 15% [80].

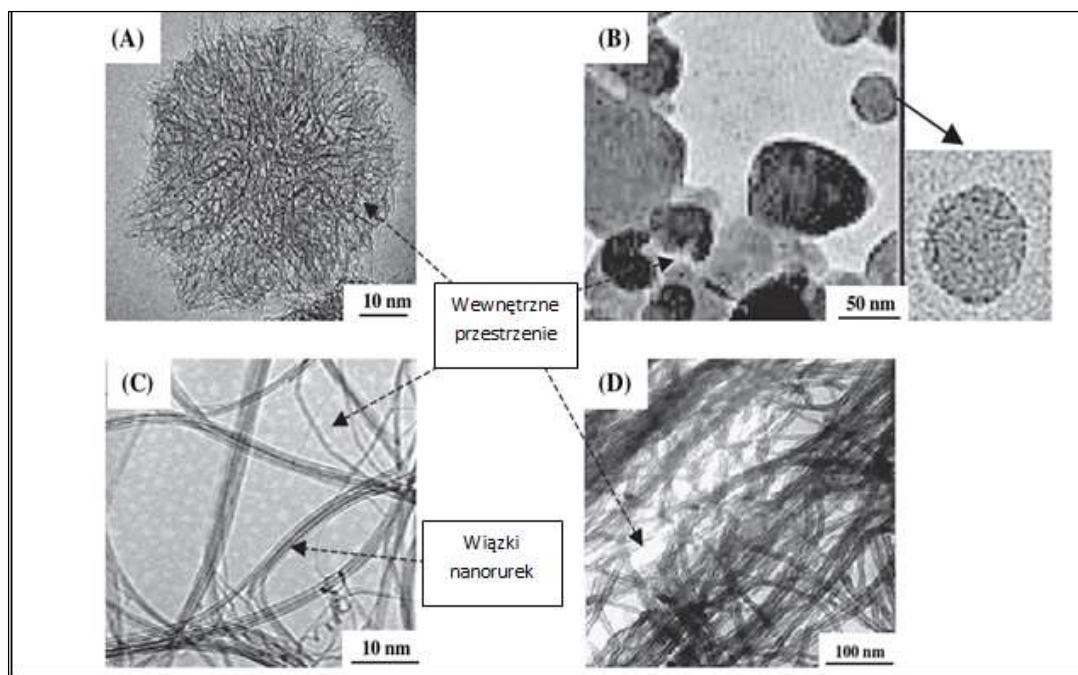
W rzeczywistości powierzchnia właściwa nanomateriałów węglowych, na której mogą zaadsorbować się mikrozanieczyszczenia może być mniejsza niż wynika to z obliczonej powierzchni sorbentu [81]. Teoretycznie cała ich powierzchnia może być traktowana, jako warstwa adsorpcyjna, jednakże w wyniku silnych oddziaływań międzycząsteczkowych zarówno nanorurki jak i fulereny ulegają spontanicznej agregacji ograniczającej ich pojemność sorpcyjną [69]. W pracy [63] zaproponowano model agregacji nanomateriałów węglowych (rys. 14). Zgodnie z nim sferyczne nanocząsteczki fulerenów łączą się tworząc coraz to większe molekuly, przez co niektóre powierzchnie dostępne dla sorpcji ulegają zablokowaniu. Tego zjawiska nie obserwuje się w przypadku nanorurek, ponieważ ich kształt i długość uniemożliwiają tworzenie się zamkniętych przestrzeni.



Rysunek 14. Schemat agregacji nanorurek (A) i fulerenów (B)

Źródło: [63]

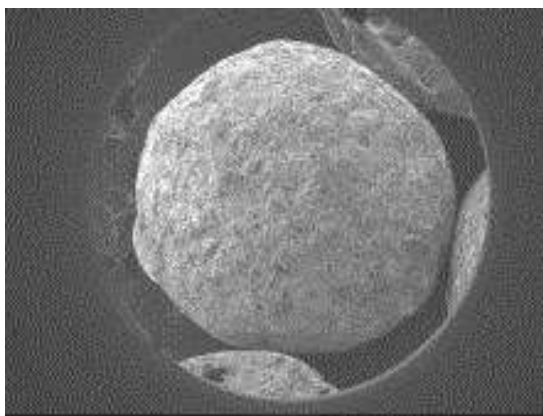
Wykonane w ramach tej pracy zdjęcia mikroskopowe potwierdziły, obecność zamkniętych przestrzeni dla fulerenów (rys. 15 A-B) i otwartych, dostępnych dla sorbatu w przypadku nanorurek (rys. 12 C-D).



Rysunek 15. Agregacja fulerenów (A,B) i nanorurek (C,D) widoczna w obrazie TEM (ang. *transmission electron microscopy*)

Źródło: [63]

Jednym z najważniejszych ostatnich osiągnięć naukowych było wytworzenie granulowanych nanorurek w formie hybrydy (CNTs/Al₂O₃) – (*ang. granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents*) [82]. Do ich produkcji wykorzystano metodę zol-żel, przy czym najkorzystniejszy stosunek masowy CNTs-Al₂O₃ wynosił 1:7. Budowę hybrydy nanorurki – Al₂O₃ przedstawiono na rysunku 16. Zastosowanie sorbentu nowej generacji umożliwiło usunięcie mikrozanieczyszczeń na poziomie 80%. Ponadto nowe hybrydowe nanorurki zostały poddane termicznej regeneracji, która umożliwiła ich wielokrotne użycie bez znaczących strat w pojemności sorpcyjnej.



Rysunek 16. Obraz SEM granulowanej hybrydy (CNTs/Al₂O₃)

Źródło: [82]

Obok bardzo popularnych w usuwaniu EDCs sorbentów węglowych dobre rezultaty przynosi zastosowanie sorpcji z użyciem dwutlenku manganu, czy też chitozanu. Zastosowanie dwutlenku manganu w usuwaniu bisfenolu A badali naukowcy z Chin. W rezultacie stwierdzono bardzo wysoką efektywność usuwania BPA z oczyszczanej wody. Wyniosła ona powyżej 99 % przy pH roztworu wynoszącym 4,5, w czasie 6 minut (pierwotna mieszanina zawierała 800 µM dwutlenku manganu oraz 4,4 µM bisfenolu A). Negatywny wpływ na przebieg procesu miała natomiast obecność kwasów huminowych oraz jonów manganowych, wapniowych, magnezowych i żelazowych [83]. Dwutlenek manganu zastosowano również w eksperymencie do usunięcia ze ścieków 17- α -estradiolu. Wodę oczyszczano w reaktorach wypełnionych kolejno piaskiem, granulowanym węglem aktywnym, oraz granulowanym dwutlenkiem manganu. Skuteczność usunięcia estrogeny była następująca: 17,3% w reaktorze z piaskiem, 99,8% w reaktorze z granulowanym węglem aktywnym oraz 81,7% w reaktorze zawierającym dwutlenek manganu [84].

Obserwowana znacznie wyższa zdolność adsorpcji nanorurek w stosunku do niektórych zanieczyszczeń przemawia za zaaplikowaniem ich w przypadku toksycznych zanieczyszczeń,

których usunięcie z oczyszczanych ścieków i uzdatnianej wody jest konieczne ze względu na bezpieczeństwo ekologiczne. Ostatecznie brakuje jednak danych potwierdzonych kompleksowymi badaniami, świadczących o jednoznacznej możliwości zastosowania nanomateriałów na skalę komercyjną. Badania są wyrywkowe i często nie odpowiadają na kluczowe pytania. Jest to wynikiem dużej różnorodności nanorurek (jednościenne i wielościenne), ich średnic i długości, składu chemicznego, przyłączonych grup funkcyjnych, co niesie za sobą zmienność ich interakcji w środowisku.

6. Podsumowanie

Problematyka dotycząca usuwania mikrozanieczyszczeń typu EDCs w bardzo dużym stopniu zyskała na uwadze w ostatnim dziesięcioleciu. Przyczyniły się do tego przesłanki wskazujące, iż zanieczyszczenia te poważnie ingerują w układ hormonalny człowieka i mogą prowadzić do rozwoju chorób nowotworowych oraz zmian neoplastycznych, takich jak endometrioza.

Jednocześnie wykazano, że głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska wodnego biomimetykami hormonalnymi są biologicznie oczyszczone ścieki komunalne i przemysłowe. W zależności od stopnia uprzemysłowienia danego regionu może się w nich znajdować liczna grupa różnych mikrozanieczyszczeń o charakterze endokrynnym. W konwencjonalnym systemie oczyszczania ścieków opartym na metodzie osadu czynnego stopień oczyszczania oceniany jest jedynie na podstawie ogólnych wskaźników zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych tj. BZT₅, OWO, ChZT, N_{og.}, P_{og.}. Mikrozanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne znajdujące się w ściekach surowych jak i oczyszczonych biologicznie nie są poddawane żadnej analizie. W związku z tym do wód powierzchniowych pełniących funkcje odbiorników ścieków w sposób zupełnie niekontrolowany są transportowane toksyczne związki. Ich obecność w wodach może wywierać niekorzystny wpływ na żyjącą w niej biocenozę. Zanieczyszczona woda charakteryzuje się niską zdolnością do samooczyszczania. Stanowi również zagrożenie dla człowieka, co właściwie powinno wykluczać jej zastosowanie w celach rekreacyjnych lub jako źródło wody pitnej.

Zaistniała zatem potrzeba opracowania efektywnych metod usuwania mikrozanieczyszczeń z oczyszczanych ścieków. Co więcej, pożądanym efektem jest metoda, która pozwoliłaby na usunięcie ze ścieków tego rodzaju zanieczyszczeń już o bardzo niskim stężeniu zgodnie z „teorią małej dawki”. W związku z tym powinna ona być dobrana niezwykle precyzyjnie. Wyzwaniu temu mogą sprostać najnowsze wynalazki nanotechnologii, a mianowicie nanomateriały. Dzięki ich unikatowym właściwościom, tj. wysokiej reaktywności

chemicznej oraz dużej pojemności sorpcyjnej stanowią alternatywę dla sorpcji prowadzonej dotychczas przy użyciu konwencjonalnych sorbentów.

Najszerzej poznaną grupą nanomateriałów są nanomateriały węglowe. Dlatego też wiąże się z nimi wielkie nadzieje w kwestiach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Literatura przedmiotu sugeruje, że nanomateriały mają znaczny potencjał adsorpcyjny zarówno w stosunku do mikrozanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Należy jednak pamiętać, że nie zostaną one dopuszczone do użytku na skalę komercyjną, dopóki nie zostanie twierdzone badaniami całkowite bezpieczeństwo ich stosowania. W literaturze fachowej pojawiają się również wzmianki o niepożądanych efektach, jakie nanomateriały mogą wywołać w środowisku, ze względu na ich dużą aktywność chemiczną oraz potencjalne działanie kancerogenne.

Woda, jako źródło życia na ziemi powinna stanowić najwyższe dobro dla człowieka, wobec czego powinien on dołożyć wszelkich starań, aby jej jakość nie ulegała pogorszeniu na skutek jego działalności. Produkcja ksenoestrogenów poważnie ingeruje w skład wody na ziemi, dostarczając poprzez ścieki przemysłowe substancji, które nie są dla organizmów żywych obojętne. Dlatego tak ważne jest, aby substancje te z wody usunąć. Czy ludzkości uda się zapanować nad kolejnym poważnym zagrożeniem płynącym z działalności antropogenicznej? Miejmy nadzieję, że tak.

Podziękowania

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/n/st8/02413

Literatura:

1. Biłyk A., Nowak-Piechota G.: *Zanieczyszczenie środowiska substancjami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu*, *Ochrona środowiska*, 2004, 3, p. 29-35.
2. Mohapatra D.P., Brar S.K., Tyagi R.D., Surampalli R.Y.: *Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge – Fate of bisphenol A*, *Chemosphere*, 2008, 78, p. 923-941.
3. Yamamoto T., Yasuhara A., Shiraishi H., Nakasugi O.: *Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates*, *Chemosphere*, 2001, 42, p. 415-418.
4. *Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almeria province*, *Science of the Total Environment*, 2013, 447, p. 381-389.

5. Ternes T. A., Joss A.: *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management*, IWA Publishing, London.
6. Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N., Takada H.: *Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant*. Water Research, 2007, 41, p. 3297-3303.
7. Nakada N. Tanishikma T., Shinohara H., Kiri K., Takada H.: *Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment*, Water Research, 2006, 40, p. 3297-33023.
8. Aga S.: (pod red.) *Fate of Pharmaceuticals in the environment and in water treatment system*, CRC Press, Boca Raton, London, New York.
9. Carballa M., Fink G., Omil F., Lema J., Ternes T.: *Determination of the solid –water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge*, Water research, 2008, 42, p. 287-295.
10. Świdarska-Bróz M.: *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1993.
11. Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
12. Bansal R., Goyal M.: *Adsorpcja na węglu aktywnym*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2009.
13. Diamanti-Kandarakis E., Bourguignon J.P., Giudice L.C., Hauser R., Prins G.S., Soto A.M., Zoeller R.T., Gore A.C.: *Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement*, Endocrine Reviews, 2009, 30 (4), p. 293-34.
14. <http://blog.epa.gov>
15. *European Workshop on the Impact of Endocrine Disruptors on Human Health and Wildlife*. Report of Proceedings, 2-4 December, Weybridge, UK 1996.
16. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/search/index.html#collection=compounds>
17. Jakubaszko E.: *Substancje o działaniu estrogennym uwalniane w środowisku jamy ustnej z materiałów złożonych*, Dental and Medical Problems, 2002, 39(2), p. 285-288.
18. Usui T.: *Pharmaceutical prospects of phytoestrogens*, Endocrinology Journal, 2006, 53, p. 7-20.

19. Dudziak M.: *Removal of zearalenon from water by means of ozonation and integrated system of ozonation/nanofiltration*, Proceedings of ECOpl, 2011, 5, p. 371-375.
20. Gromadzka K., Waśkiewicz A., Goliński P., Świetlik J.: *Occurrence of estrogenic mycotoxin - zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content*, Water Research, 2009, 43, p. 1051-1059.
21. Michałowicz J.: *The occurrence of chlorophenols, chlorocatechols and chlorinated methoxyphenols in drinking water of the largest cities in Poland*, Polish Journal of Environmental Studies, 2005, 14, p. 327-333.
22. Bolz U., Hagenmaier H., Korner W.: *Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments and sewage sludge from Baden – Wuttemberg, southwest Germany*, Environmental Pollution, 2001, 115, p. 291-301.
23. Dudziak M.: *Separacja Mikrozanieczyszczeń Estrogenicznych wysokociśnieniowymi Technikami Membranowymi*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
24. Felis E.: *Rozkład Biomimetyków Hormonalnych za Pomocą Zaawansowanych Procesów Utleniania*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, Gliwice, 2013.
25. Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S., Wert E.: *Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes*, Environmental Science & Technology, 2005, 39, p. 6649-6663.
26. Vieno N., Tuhkanen T., Kronberg L.: *Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation*, Environmental Technology, 2006, 27, p. 183-192.
27. Ternes T.A.: *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*, Water Research, 1998, 32, p. 3245–3260.
28. Glassmeyer S.T., Furlong E.T., Kolpin D.W., Cahill J.D., Zaugg S.D., Werner S.L.: *Transport of chemical and microbial contaminants from known wastewater discharge: potential for use as indicators of human fecal contamination*, Environmental Science & Technology, 2005, 36, p. 5157–5169.
29. Wenzel A., Kuechler Th., Mueller J.: *Konzentrationen oestrogen wirksamer Substanzen in Umweltmedien*. Report. Project sponsored by the German Environmental Protection Agency (UBA) Project 1998 nr 216 02 011/11.
30. Lintelmann J., Katayama A., Kurihara N., Shore L., Wenzel A.: *Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry, 2003, 75 (5), p. 631-681.

31. Desbrow C., Routledge G.C., Brighty J., Sumpter M., Waldlock M.: *Identification of estrogenic chemicals in STW effluent: chemical fractionation and in vitro biological screening*, Environmental and Science Technology, 1998, 32, p. 1549-1558.
32. Lyons G. Bisphenol A.: *A known endocrine disruptor*. A WWF European Toxic Programme Report, 2000.
33. Vazquez-Duhalt R., Marquez-Rocha F., Ponce E., Licea A.F., Viana M.T.: *Nonylphenol, an integrated vision of pollutant*, Applied Ecology And Environmental Research, 2005, 4 (1), p. 1-25.
34. Fürhacker M, Scharf S., Weber H.: *Bisphenol A: emissions from point sources*, Chemosphere, 2000, 41, p. 751-756.
35. Lee H.B., Peart T.E., Chan J., Gris G.: *Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in wastewater and sludge samples in Toronto, Canada*, Water Quality Research Journal of Canada, 2002, 37 (2), p. 459-472.
36. Zhang, S., Zhang, Q., Darisaw, S., Ehie, O., Wang, G.: *Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA*, Chemosphere, 2007, 66, p. 1057-1069.
37. Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T.: *Pharmaceutical, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams a national reconnaissance*. Environmental Science & Technology, 2002, 36, p.1202-1211.
38. Chen H., Liang C., Wu Z., Chang E., Lin T., Chiang P., Wang G.: *Occurrence and assessment of treatment efficiency of nonylphenol, octylphenol and bisphenol-A in drinking water in Taiwan*, Science of the Total Environment, 2013, 449, p. 20-28.
39. Mortazavi S., Bakhtiari A., Sari A., Bahramifar N., Rahbarizade F.: *Phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in Anzali Wetland, Iran: Elevated concentrations of 4-nonylphenol, octylphenol and bisphenol A*, Marine Pollution Bulletin, 2012, 64, p. 1067-1073.
40. Kaleta J.: *Niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne w środowisku wodnym*, Zeszyty Naukowe, Południowo – Wschodni Oddział Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej w Rzeszowie, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Oddział w Rzeszowie, 2007, 9, p. 31-41.
41. Zespół Autorski Instytutu Kształtowania Środowiska, *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w środowisku przyrodniczym*, PWN, Warszawa 1988.

42. Pawlaczyk-Szpilowa M.: *Badania nad występowaniem i biotransformacją zanieczyszczeń szczególnie szkodliwych dla zdrowia w wodach ujmowanych na cele wodociągowe*, Raport SPR51/90, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1990.
43. Patrolecco L., Ademollo N., Capri S., Pagnotta R., Polesello S.: *Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (Anguilla anguilla) in the urban stretch of the River Tiber (Italy)*, Chemosphere, 2010, 81, p. 1386-1392.
44. Liu X., Chen L., Huang Q., Li W., Tang Y., Zhao J.: *Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China*, Science of the Total Environment, 2009, 407, p. 2931-2938.
45. Wang X., Miao Y., Zhang Y., Cheng Li Y., Wu M., Yu G.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk*, Science of the Total Environment, 2013, 447, p. 80-89.
46. Zhang H., Eisenreich S.J., Franz T.R., Baker J.E., Offenberg J.H.: *Evidence for increased gaseous PCB fluxes to Lake Michigan from Chicago*, Environmental and Science Technology, 1999, 33, p. 2129-2137.
47. Żelechowska A., Biziuk M., Wiergowski M.: *Charakterystyka pestycydów, Pestycydy. Występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie (red. M. Biziuk)*, WNT, Warszawa 2001.
48. Grabińska-Sota E., Kalka J., Wiśniowska E., Ścieranka B.: *Biodegradacja i toksyczność wybranych środków ochrony roślin*, Archiwum Ochrony Środowiska, 2000, 4, p. 21-31
49. Biziuk M.: *Pestycydy występowanie, oznaczanie, unieszkodliwianie*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa, 2001.
50. Ignatowicz – Owsieniuk K.: *Zanieczyszczenia pestycydowe w wodach powierzchniowych regionu północno – wschodniego*, Archiwum Ochrony Środowiska, 2002, 28 (4), p. 67-79
51. Bojakowska I., Gliwicz T.: *Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski*, Przegląd geologiczny, 2005, 53 (8), p. 649-655.
52. Siemieński M.: *Środowiskowe zagrożenia zdrowia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2001
53. Kuiper G.G., Lemmen J.G., Carlson B., Corton J.C., Safe S.H., Van der Saag P.T., Van der Burg B., Gustafsson J.A.: *Intersation of estrogenic chemicals and phytoestrogens with estrogen receptor β* , Endocrinology, 1998, 139, p. 4252-4263.
54. Diamanti-Kandarakis E., Bourguignon J.P., Giudice L.C., Hauser R., Prins G.S., Soto A.M., Zoeller R.T., Gore A.C.: *Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific Statement*, Endocrine Reviews, 2009, 30 (4), p. 293-342.

55. *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*, WHO, 2002.
56. <http://www.greenfacts.org> Scientific Facts on Endocrine Disruptors.
57. Bolong N., Ismail A.F., Salim M.R., Matsuura T.: *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*, Desalination, 2009, 239, p. 229-246.
58. Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E., Lester J.N.: *Nonylophenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity, and treatment in wastewaters*, Environmental International, 2009, 34, p. 1033-1049.
59. David A., Fenet H., Gomez E.: *Alkylophenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations*, Marine Pollution Bulletin, 2009, 59, p. 953-960.
60. Szlachta M., Adamski W.: *Wykorzystanie adsorpcji na pylistym węglu aktywnym do usuwania rozpuszczonych substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska, 2009, 31(2), p.61-66.
61. Nawrocki J.: *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
62. Bhatnagar A.: *Application of adsorbents for water control*, Bentham Books 2012.
63. Yang K., Xing B.: *Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterial in waters*, Environmental Pollution, 2007, 145, p. 529-537.
64. Valderrama C., Cortina J., Farran A., Gamisans X., Lao C.: *Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granular activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers (MN200)*, Colloid and Interface Science, 2007, 310, p. 35-46.
65. Bohdziewicz J., Liszczyk G.: *Evaluation of effectiveness of bisphenol A removal on domestic and foreign activated carbons*, Ecological Chemistry and Engineering S, 2013, 20 (2), p. 371-379.
66. El-Naas M.H., Al-Zuhair S., Abu Alhaija M.: *Removal of phenols from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon*, Chemical Engineering Journal, 2010, 162, p. 997-1005.
67. Bohdziewicz J., Kamińska G., Tytła M.: *The removal of phenols from wastewater through sorption on activated carbon*, Architecture Civil Engineering Environment, 2012, 2 (5), p. 89-94.
68. Liszczyk G., Bohdziewicz J.: *Zastosowanie węglowych nanomateriałów w adsorpcji zanieczyszczeń organicznych*, Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie

- Środowiska Eko-Dok 1, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Praca zbiorowa pod redakcją Teodory M. Traczewskiej, ISBN 978-83-7493-644-6; 2011, p. 263-274.
69. Bohdziewicz J., Kamińska G.: *Kinetics and equilibrium of the sorption of bisphenol A by carbon nanotubes from wastewater*, Water Science and Technology, 2013, 68 (6), p. 1306-1314.
70. Olorundare O.F., Krause R.W.M., Okonkwo J.O., Mamba B.B.: *Potential application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals*, Physics and chemistry of the earth, parts A,B,C, 2012, 50-52, p.104-110.
71. Long R., Yang R.: *Carbon nanotubes as superior sorbents for dioxin removal*, Journal of the American Chemical Society, 2001, 123.
72. Ruparelia J.P., Duttagupta S.P., Chatterjee A.K., Mukherji S.: *Potential of carbon nanomaterials for removal of heavy metals from water*, Desalination, 2008, 232, p. 145-156.
73. Peng X., Luan Z., Ding J., Di Z., Tian B.: *Ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes for the removal of arsenate from water*, Materials Letters, 2005, 59 (4), p. 399-403.
74. Yang K., Zhu L., Xing B.: *Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by carbon nanomaterials*, Environmental Science and Technology, 2006, 40, p. 1855-1861.
75. Cheng X., Kan A.T. and Tomson M.B.: *Naphtalene adsorption from aqueous C₆₀ fullerene*, Journal of Chemical and Engineering Data, 2004, 49 (3), p. 675-683.
76. Liao Q., Sum J., Gao L.: *The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes*, Colloids and surfaces, 2008, 312, p. 160-165.
77. Chao-Yin K.: *Comparison with as-grown and microwave modified carbon nanotubes to removal aqueous bisphenol A*, Desalination 2009, 249 (3), p. 976-982.
78. Pan B., Lin D., Mashayekhi H., Xing B.: *Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17- α -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials*, Environmental and Science Technology 2008, 42, p. 5480-5485.
79. Joseph L., Zaib Q., Khan I., Berge N., Park Y., Saleh N., Yoon Y.: *Removal of bisphenol A and 17-ethinyl from landfill leachate using single walled carbon nanotubes*, Water research, 2011, 45, p. 4056-4068.
80. Joseph L., Heo J., Park Y., Flora J., Yoon Y.: *Adsorption of bisphenol A and 17-ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water*, Desaliantion, 2011, 281, p. 68-74.
81. Gogotsi Y.: *Carbon Nanomaterials*, Taylor & Francis, Boca Raton, London, New York 2006.

82. Wei H., Deng S., Huang Q., Nie Y., Wang B., Huang J., Yu G.: *Regenerable granular carbon nanotubes/alumina hybrid adsorbents for diclofenac sodium removal and carbamazepine removal from aqueous solution*, Water Research 2013, 47 (12), p.4139-4147.
83. Lin K., Liu W. & Gan J.: *Oxidative Removal of Bisphenol A by Manganese Dioxide: Efficacy, Products and Pathways*, Environmental and Science Technology, 2009, 43 (10), p. 3860-3864.
84. Rudder J., Wiele T.V., Dhooge W., Comhaire F., Verstraete W.: *Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17alpha-ethynylestradiol (EE2)*, Water Research, 2004, 38 (1), p. 184-192.

inż. Marta Baczeńska¹, dr inż. Irena Kaszkowiak
Politechnika Białostocka, Katedra Biologii Środowiska i Biotechnologii
Ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
email: ¹baczewska.m7@gmail.com

Ocena stanu sanitarnego małych zbiorników wodnych na terenach miejskich o różnym charakterze użytkowania

Słowa kluczowe: *mikroorganizmy wodne, stan sanitarny wód, wody powierzchniowe*

Streszczenie: W artykule przedstawiono ocenę stanu sanitarnego małych zbiorników wodnych na terenach miejskich o różnym charakterze użytkowania. Ocenie poddano cztery zbiorniki znajdujące się w Białymstoku, zbiornik wodny przy Galerii Atrium, zbiornik w Parku Planty, zbiornik w Parku Lubomirskich oraz Zalew Dojlidzki na rzece Białej wykorzystywany jako kąpielisko miejskie. Zakres pracy obejmował charakterystykę bakterii mezofilnych i psychrofilnych, bakterii grupy *coli* i ich typu termotolerancyjnego oraz paciorkowców kałowych, ustalenie metodyki badań laboratoryjnych, wykonanie oznaczeń wymienionych mikroorganizmów w wybranych zbiornikach w odstępach czasowych, przedstawienie wyników badań, określenie wpływu otoczenia zbiornika na stan czystości wód oraz porównanie ich z obowiązującymi normami.

Oceny stanu sanitarnego zbiorników dokonano w oparciu o uzyskane wyniki badań. Wyniki te wykazały, że największa liczba bakterii została wykryta w dniu najcieplejszym we wszystkich czterech zbiornikach wodnych. Ilość wykrywanych mikroorganizmów w zbiornikach malała wraz ze spadkiem temperatury oraz mniejszym zainteresowaniem ludzi miejscami, w których znajdowały się badane zbiorniki. Największą liczbą drobnoustrojów wodnych charakteryzował się Zalew Dojlidzki na rzece Białej, który jest wykorzystywany jako kąpielisko miejskie oraz zbiornik znajdujący się przy Galerii Atrium, która jest często odwiedzana zarówno przez Białostoczan jak również Białorusinów. Najmniej bakterii wykryto w zbiorniku w Parku Lubomirskich, który znajduje się na obrzeżach miasta i jest znacznie rzadziej uczęszczanym miejscem od pozostałych.

1. Wstęp

Woda jest podstawowym elementem funkcjonowania roślin, zwierząt oraz człowieka na naszej planecie. Rozwój mikroorganizmów w środowisku wodnym zależy jest od wielu czynników fizycznych, chemicznych oraz biologicznych. Powodują one, że w każdym zbiorniku wodnym rozwija się swoista, często odmienna biocenoza.

Woda jest też środowiskiem życia organizmów chorobotwórczych, dlatego ważna jest jej stała kontrola sanitarna. Dotyczy to zarówno wody przeznaczonej do spożycia jak również wody w basenach i innych miejscach wykorzystywanych do kąpieli. Mikroorganizmy chorobotwórcze wydalone są przez ludzi chorych i nosicieli, powodując zakażenia osób zdrowych. Trafiają do

wód bezpośrednio ale częściej za ściekami pochodzenia bytowo – gospodarczego jeśli ścieki te są odprowadzane do zbiorników wodnych.

Oceny stanu zanieczyszczenia wód dokonuje się w oparciu o szereg badań i analiz narzuconych przez Ministerstwo Zdrowia i Ministerstwo Środowiska. Normy oparte są na pośrednim wnioskowaniu o obecności bakterii chorobotwórczych na podstawie wykrytej liczby bakterii wskaźnikowych. Są to między innymi bakterie mezofilne i psychrofilne, bakterie grupy *coli*, paciorkowce kałowe oraz bakterie z rodzaju *Clostridium*.

Niniejsza praca przedstawia analizę występowania bakterii wskaźnikowych w czterech zbiornikach wodnych znajdujących się na terenie aglomeracji białostockiej.

1.1. Czynniki ekologiczne wpływające na rozwój mikroorganizmów wodnych

Na utrzymanie równowagi biologicznej w ekosystemach wodnych wpływa wiele czynników ekologicznych. Od nich zależy skład ilościowy oraz jakościowy biocenozy wodnej. Czynniki środowiskowe, łącznie z substancjami pokarmowymi, znacząco wpływają na wzrost, funkcjonowanie i rozwój wspólnoty bakteryjnej w danym środowisku wodnym.

W ekosystemach wodnych wyróżnia się dwie podstawowe grupy czynników warunkujących rozwój mikroorganizmów:

- czynniki abiotyczne, na które składają się czynniki fizyczne i chemiczne,
- czynniki biotyczne, czyli biologiczne, które wynikają ze wzajemnych zależności między organizmami.

Nie wszystkie organizmy danego środowiska wodnego reagują tak samo na konkretny czynnik. Dla jednego organizmu będzie on optymalny do kontynuowania rozwoju, a dla innych zabójczy. Stąd też bierze się różnorodność biologiczna w poszczególnych środowiskach wodnych [1, 2].

Do czynników abiotycznych należą temperatura, światło, ruch masy wody, odczyn, potencjał oksydoredukcyjny, ciśnienie, zasolenie, zawartość substancji nieorganicznych oraz zawartość gazów rozpuszczonych w wodzie.

Temperatura jest jednym z najważniejszych czynników fizycznych warunkujących rozwój mikroorganizmów. Obecność i rozwój każdego z mikroorganizmów jest uzależniony od temperatury panującej w zbiorniku wodnym. Z kolei ona zależy od warunków klimatycznych, w obrębie których znajduje się akwen wodny. Na rozwój mikroorganizmów wpływają też znacząco sezonowe zmiany temperatury otoczenia. Wzrost temperatury otoczenia w okresie letnim powoduje wzrost aktywności drobnoustrojów w akwenu wodnym, natomiast spadek temperatury w okresie zimowym, sprawia że wielkość populacji maleje.

Ze względu na różne zakresy tolerowanych temperatur wzrostu, dzieli się bakterie na trzy główne grupy: psychrofilne, mezofilne oraz termofilne [2, 3, 4, 5].

Do grupy bakterii psychrofilnych zalicza się te, których optymalna temperatura wzrostu nie przekracza 20°C, natomiast ich minimalna temperatura to taka, przy której zamarza ich środowisko. Bakterie te żyją w zimnych źródłach, jeziorach o znacznej głębokości, wodach morskich oraz przechłodzonych glebach. Mikroorganizmy, które rosną w niskiej temperaturze tak jak psychrofile, zazwyczaj nie są chorobotwórcze.

Bakterie mezofilne to takie, które mają najszerszą tolerancję temperaturową ze wszystkich grup bakterii. Ich optymalna temperatura wzrostu może wahać się pomiędzy 20°C a 40°C i zależy od konkretnego gatunku, natomiast maksymalna temperatura wzrostu nie przekracza 40°C - 45°C. Zaliczane do tej grupy bakterie chorobotwórcze dla człowieka i zwierząt stałocieplnych osiągają swoje optimum wzrostu w temperaturze 37°C. Mezofile to bakterie bytujące w ciepłych akwenach wodnych. Ich nadmierny wzrost jest bardziej niebezpieczny ze względów zdrowotnych, gdyż duża część tych bakterii może być chorobotwórcza dla człowieka [2, 3, 4, 5].

Ostatnia grupa to bakterie termofilne, zwane inaczej bakteriami ciepłolubnymi. Są one bardzo rozpowszechnione w środowisku przyrodniczym. Można je spotkać w gorących źródłach, nawozach, glebie oraz jelitach niektórych zwierząt. Ich optimum wzrostu waha się w granicach 45°C - 60°C. W niektórych jednak przypadkach minimalna temperatura wzrostu waha się nawet od 25°C do 40°C, natomiast maksymalna od 60°C do 65°C [2, 3, 4, 5].

Światło to podstawowy czynnik fizyczny, dzięki któremu organizmy wyposażone w system fotosyntetyzujący mogą się rozwijać. Organizmami tymi są rośliny wyższe oraz niektóre gatunki bakterii (sinice), czyli większość flory zasiedlającej zbiorniki wodne. Natężenie światła ma nie tylko duży wpływ na szybkość procesów fotosyntezy, ale również na wzajemne stosunki pomiędzy organizmami autotroficznymi, fotosyntetyzującymi a organizmami hemotroficznymi. Działanie promieniowania słonecznego na drobnoustroje w ekosystemach wodnych może być dwojaki. Z jednej strony warunkuje zachodzenie procesów fotosyntezy, z drugiej jednak może wywierać hamujący wpływ na rozwój niektórych grup organizmów. Najbardziej szkodliwy wpływ światła odczuwają te bakterie, które są pozbawione barwników oraz grzyby wodne.

Promienie słoneczne padające na powierzchnię wody zachowują się dwojako, część z nich odbija się, natomiast pozostałe wnikają w głąb akwenu wodnego. Natężenie światła przy przechodzeniu przez warstwę wody znacznie się obniża. Po przebyciu 1 metra maleje ono o 1/3 swojej wartości, natomiast na głębokości 5 metrów równe jest 1/4 wartości początkowej. W głębszych warstwach zbiornika, to znaczy na głębokości ok. 10-12 metrów, natężenie światła

jest równe zero. [2, 6].

Ruch masy wodnej odgrywa ważną rolę, gdyż wpływa korzystnie na rozwój fauny i flory zbiorników wodnych. Jest to podstawowy czynnik, dzięki któremu dochodzi do ujednolicenia temperatury w zbiorniku, wyrównania stężenia składników pokarmowych oraz wymieszania substancji chemicznych, co prowadzi do wyrównania się ciśnienia osmotycznego i odczynu pH. Ruch wody wpływa również korzystnie na proces natleniania akwenu wodnego.

W wodach płynących ruch masy wodnej jest efektem zróżnicowanego poziomu dna zbiornika oraz nachylenia koryta rzeczno. Szybkie prądy spotykane w wodach płynących sprzyjają natlenieniu wody oraz stabilizacji temperatury nie tylko w ciągu doby ale również w ciągu roku. Należy jednak wiedzieć, że zbyt silne i zbyt gwałtowne ruchy wody, mogą wpływać niekorzystnie a nawet szkodliwie na mikroorganizmy [2, 6].

W wodach stojących, takich jak jeziora, ruch wody jest warunkowany przez położenie geograficzne, wielkość zbiornika, ruch powietrza a także różnice w gęstości wody przy jej różnych temperaturach. Ruch masy powietrza powoduje pionowy ruch cząsteczek wody, w którego skutku powstaje falowanie wody. Efektem tego zbiornik zwiększa powierzchnię wody a tym samym intensywniej zachodzi dyfuzja gazów i rozmieszczanie temperatur. Jest również negatywna strona tego procesu – falowanie rozprasza światło padające na powierzchnię wody co może negatywnie wpływać na organizmy neustonowe [2, 6].

Środowisko życia organizmów może wykazywać **odczyn** kwaśny, obojętny lub alkaliczny. Odczyn, czyli pH, jest definiowany jako ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia jonów wodorowych i przedstawiany jest w skali od 0 (odczyn silnie kwaśny) do 14 (odczyn silnie alkaliczny). Ogólnie mikroorganizmy występują w szerokim zakresie pH bo od 0 aż do 13. Większość z nich preferuje jednak zakres pomiędzy 4 a 8. Procesy biologiczne zachodzące w komórkach bakterii odbywają się przy pH zbliżonym do neutralnego [7].

Odczyn oraz konkretna wartość pH jest bardzo ważnym czynnikiem, który ma decydujący wpływ na wyniki współzawodnictwa pomiędzy bakteriami, drożdżami oraz grzybami strzępkowymi w ich środowiskach. W środowiskach wodnych pH jest czynnikiem determinującym wzrost oraz bioróżnorodność gatunków bakterii, a także wpływa na ich metabolizm.

Optymalny odczyn dla bakterii to 6,5 – 8,5 pH. Właśnie w tych granicach mieści się pH większości zbiorników wodnych. W jeziorach jest to przeciętnie 7 pH a w rzekach 7,5 pH. Optymalny odczyn do wzrostu grzybów mieści się w zakresie pH 4-7. Większość z nich preferuje niższe wartości, chociaż w wodach organizmy te rozwijają się również przy pH równym 7 [2, 7].

Potencjał oksydoredukcyjny jest określony jako miara zdolności układu do oddawania lub przyjmowania elektronów. Jego symbol to Eh , a jednostka w której jest podawany to wolty (V) lub miliwolty (mV). W reakcjach redox wyróżnia się takie procesy jak utlenianie oraz redukcję. Pierwsza z reakcji to oddawanie elektronów, co powoduje zwiększenie stopnia utlenienia związku. Druga reakcja czyli redukcja, polega na przyjmowaniu elektronów, a zatem związek podlega zmniejszeniu stopnia utlenienia na niższy. Potencjał oksydoredukcyjny jest znacząco związany z zawartością tlenu cząsteczkowego. Środowisko jest w równowadze z tlenem atmosferycznym przy potencjale redox równym +800 mV. Potencjał ten znacząco wpływa na rozwój organizmów, ponieważ każdy z drobnoustrojów inaczej reaguje na jego wartość. Przy wartościach wyższych dodatnich, od +70 do +600 mV rozwijają się bakterie tlenowe, natomiast przy tych samych wartościach ujemnych następuje wzrost mikroorganizmów beztlenowych. Poza wymienionymi zakresami na uwagę zasługuje jeszcze jeden, mianowicie od -70 mV do +70 mV. W zakresie tym rozwijają się mikroorganizmy względnie tlenowe oraz względnie beztlenowe. Bakterie tlenowe heterotroficzne spotyka się w wodach o potencjale 400 – 500 mV, natomiast w osadach dennych przy potencjale - 450 mV bytują bakterie redukujące siarczany oraz archeony metanogenne. Wartość potencjału oksydoredukcyjnego warunkuje więc w dużym stopniu mikroflorę badanego środowiska [2, 7].

Ciśnienie jest bardzo ważnym czynnikiem ekologicznym, który znacząco wpływa na rozwój organizmów. Od niego zależy aktywność układów enzymatycznych komórek bakterii. W wodzie ciśnienie hydrostatyczne zwiększa się o 1 atm na każde 10 m głębokości. W głębinach Pacyfiku może ono sięgać nawet ok 1100 atm. Grupę organizmów, które rozwijają się przy takim wysokim ciśnieniu, nazywa się barofilnymi. Drobnoustroje te funkcjonują również w niskich temperaturach (3-5°C). Środowisko to powoduje jednak, że rosną one bardzo wolno. Większość bakterii, które można spotkać w wodach słodkich, rozwija się przy ciśnieniu nie przekraczającym 200 atm. Bakterie te nazywa się barofobami [2, 4].

Środowiska wodne cechują się bardzo różnym stopniem **zasolenia**. Wody morskie charakteryzują się dość wysokim zasoleniem, które wynosi od 3,2 do 3,8%. Wody śródlądowe znacznie odbiegają od wód morskich. Ich stopień zasolenia mieści się w zakresie od 0,005 do 0,06%. Zasolenie, tak jak inne wyżej wymienione czynniki środowiskowe, ma duży wpływ na ilość oraz skład mikroflory zbiornika wodnego. Większość drobnoustrojów, które zasiedlają czyste wody śródlądowe, rozwija się w wodach, w których stopień zasolenia nie przekracza 1%. Dla mikroorganizmów, które zasiedlają wody mórz, optymalny zakres zasolenia to 2,5 – 4,0% [2]. Jeśli zasolenie zbiornika odbiega od optimum dla organizmów zasiedlających dany akwen, powoduje to zmiany ich cech morfologicznych i fizjologicznych. Jeśli w wodach słodkich

następuje wzrost zasolenia, zauważa się u bakterii i grzybów powstawanie form inwolucyjnych, wydłużenie czasu generacji, bądź zahamowanie ich rozmnażania bez zakłócenia wzrostu wegetatywnego. Jeśli natomiast zasolenie zmniejsza się w zbiorniku słonym, na przykład w wyniku rozcieńczenia, powoduje zmiany cech fizjologicznych takich jak zanik luminescencji, liza komórek a także zahamowanie aktywności poszczególnych enzymów [2].

Życie organizmów jest uzależnione od wielu **substancji nieorganicznych**, nie tylko łatwo rozpuszczalne sole chlorkowe wpływają na zasolenie, ale także węglany, siarczany i inne. Szczególną rolę odgrywają także związki azotu i fosforu. Azot w wodach powierzchniowych występuje w wielu formach. Oprócz wolnego azotu (N_2) wyróżnia się także azotany (V), azotany (III) oraz sole amonowe. Glony oraz bakterie heterotroficzne preferują związki azotu w formie azotanów (V) i soli amonowych. Maksymalne wartości ilościowe azotu dla glonów są bardzo różne. Niektóre z nich, na przykład z rodzaju *Pediastrum* mają swoją wartość graniczną równą $2\mu g\ N/l$, natomiast po jej przekroczeniu ich proces rozmnażania się jest zahamowany. Z kolei okrzemki z rodzaju *Astrionella* mogą rozmnażać się przy tak wysokiej koncentracji jak $100\mu g\ N/l$ [4]. Bakterie w zależności od gatunku rozwijają się przy różnych stężeniach związków soli, azotu i fosforu.

Najważniejszym pierwiastkiem, który limituje rozwój glonów, jest fosfor. Ilość tego pierwiastka w wodzie jest niewielka i waha się w granicach od 0,01 do 0,1 mg P_2O_5/l . Fosfor mineralny może występować w wodzie w postaci rozpuszczonej (ortofosforany) oraz w postaci soli nierozpuszczalnych (fosforany wapnia czy magnezu). Glony mają zdolność do gromadzenia w swoich komórkach dużo większych zapasów fosforu niż aktualnie potrzebują. Jeśli zbiornik zostanie zanieczyszczony dopływem bogatym w związki fosforu, obserwuje się w nim obfite zakwity glonów [4].

Oprócz soli i substancji organicznych, w zbiornikach wodnych znajdują się również niewielkie ilości **gazów rozpuszczonych**. Zdolność wody do rozpuszczania gazów maleje wraz ze wzrostem jej zasolenia oraz temperatury. Wody słodkie charakteryzują się większą zdolnością rozpuszczania gazów od wód morskich. Mowa głównie o takich gazach jak: tlen, dwutlenek węgla oraz azot. Źródłem wszystkich wymienionych gazów jest atmosfera. Gazy dyfundują z niej do górnych warstw wody, aż osiągną poziom nasycenia. Stężenie wszystkich gazów w zbiorniku wodnym zależy od: rodzaju zbiornika, warunków hydrologicznych panujących w nim, temperatury wody, a także od stopnia zasiedlenia akwenu przez faunę i florę [2, 4].

Poza czynnikami fizycznymi i chemicznymi, na procesy życiowe duży wpływ wywierają wzajemne stosunki pomiędzy grupami organizmów wodnych. W każdej biocenozie, również w środowisku wodnym, można wyróżnić trzy grupy funkcyjne: producentów, konsumentów oraz

destruentów. Każda z tych grup charakteryzuje się innym metabolizmem, i pełni różne funkcje w biocenozie, ale są ze sobą ściśle powiązane tworząc łańcuch pokarmowy.

Pomiędzy członkami zespołu biocenozy zasiedlającej wody powierzchniowej, można zauważyć różne interakcje. Organizmy mogą na siebie oddziaływać pozytywnie, czyli wspierać wzajemnie rozwój, lub negatywnie – hamując go.

Najczęściej przewagę nad innymi uzyskują organizmy, które najsprawniej zdobywają pokarm w istniejących warunkach. Jednak częstym zjawiskiem spotykanym w procesach odżywiania jest współdziałanie organizmów. Pozwala to na szybszy rozwój różnorodnych kultur mikroorganizmów. Dzięki współpracy organizmy mogą rozkładać trudno biodegradowalne związki jak celuloza czy lignina. Takie działanie nie tylko warunkuje wzrost organizmów, ale również ogranicza gromadzenie się nierozłożonych produktów materii [4, 6].

W niektórych zbiornikach wodnych zauważa się duże wahania liczebności bakterii i grzybów. Wynika to z tego, że są one pokarmem dla zwierząt niższych. Bakteriami odżywia się większość pierwotniaków. W zależności od liczby bakterii, ich biomasa może wzrastać lub maleć. Bakterie wykorzystywane są również jako pokarm przez zwierzęta filtratory np. gąbki, oraz przez liczne organizmy wielokomórkowe. W osadach dennych pokarmem dla wielu organizmów są grzyby.

W akwenach wodnych występuje również negatywne oddziaływanie organizmów na siebie. Mikroorganizmy są atakowane i niszczone przez bakterie, wirusy oraz grzyby. Bakteriofagi szczególnie licznie można spotkać w ściekach. To one są najprawdopodobniej przyczyną szybkich ubytków bakterii w jeziorach, rzekach i wodach przybrzeżnych, które zanieczyszczone są ściekami. Ograniczenie liczebności bakterii w wodach powierzchniowych powodują również przecinkowce z rodzaju *Bdellovibrio*, które prowadzą pasożytniczy tryb życia. Grzyby pasożytnicze, które można spotkać w wodach, to glonowce z rodzaju *Rocella*. Niektóre z nich pasożytują wyłącznie na osobnikach jednego gatunku lub spokrewnionych, inne atakują organizmy, które należą do różnych rodzin [4, 6].

1.2. Mikrobiologia wód powierzchniowych

Drobnoustroje odgrywają ważną rolę w przemianie materii zbiorników wodnych i obiegu składników pokarmowych, zarówno mineralnych jak i organicznych. Organizmy występujące w środowiskach wodnych można podzielić na dwie grupy:

- mikroflorę autochtoniczną – czyli naturalną dla danego środowiska,
- mikroflorę allochtoniczną – czyli obcą.

Ogólna liczba drobnoustrojów w wodzie zależy od warunków panujących w akwenie. W wodach czystych, charakteryzujących się niską żyznością, ich liczba wynosi od kilkudziesięciu komórek do kilku tysięcy w 1 cm³. Natomiast w wodach eutroficznych oraz silnie zanieczyszczonych liczba ta waha się pomiędzy kilkoma milionami a kilkoma miliardami komórek w 1 cm³ [6, 8].

Większą część **bakterii autochtonicznych** żyjących w środowisku wodnym stanowią bakterie chemoorganotroficzne. Należą one do grupy saprofitów. Pozostałe bakterie naturalnie występujące w zbiornikach wodnych to fotolitotrofy i fotoorganotrofy. Bakterie te jednak występują rzadziej niż chemoorganotroficzne. Typowymi bakteriami utrzymującymi się w całej masie wody w postaci bakterioplanktonu są:

- urzęsione pałeczki gramujemne z rodzajów *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Vibrio* i *Aeromonas*,
- gramododatnie ziarniaki z rodzaju *Micrococcus*,
- krętki oraz bakterie spiralne z rodzaju *Spirillum*.

Na podwodnych częściach roślin wyższych oraz cząstkach stałych bytują bakterie stylikowe, pochewkowe, nitkowate a także pączkujące. Bakterie te wchodzi w skład peryfitonu. W osadach dennych osiedlają się beztlenowe bakterie celulolityczne, beztlenowe bakterie gnilne oraz chemoorganotrofy beztlenowe (np. bakterie z rodzaju *Desulfovibrio*), a także beztlenowe archeony metanogenne, które redukują związki organiczne do metanu [6].

W wodach o dużej żyzności, bądź silnie zanieczyszczonych, żyją bakterie allochtoniczne (saprofityczne i pasożytnicze) pochodzące spoza naturalnego środowiska wodnego. Najliczniej reprezentowana grupa to gramujemne pałeczki jelitowe (na przykład pałeczki z gatunku *Escherichia coli*), bakterie z rodzaju *Proteus*, *Klebsiella* i *Enterobacter*, oraz pałeczki z gatunku *Pseudomonas aeruginosa*. Do mikroflory allochtonicznej należy także zaliczyć gramododatnie laseczki z rodzaju *Bacillus* i *Clostridium*. Zazwyczaj są one wypłukiwane z gleby i dostają się do zbiorników wodnych w trakcie opadów atmosferycznych wraz ze spływami powierzchniowymi. Niektóre z tych bakterii dostają się natomiast do zbiorników wraz ze ściekami bytowo – gospodarczymi. Wśród bakterii allochtonicznych są takie, dla których naturalnym siedliskiem jest organizm człowieka lub zwierzęcia, natomiast bakterie allochtoniczne pasożytnicze to drobnoustroje chorobotwórcze, zagrażające zdrowiu i życiu ludzi. Najbardziej typowymi bakteriami allochtonicznymi bezwzględnie chorobotwórczymi są pałeczki duru brzuszego z gatunku *Salmonella typhi*, a także inne gramujemne bakterie z rodzaju *Salmonella*. Są one przyczyną wielu zakażeń przewodu pokarmowego. Rzadziej występującymi bakteriami obcymi w środowisku wodnym są gramujemne pałeczki z rodzaju *Shigella* powodujące czerwonkę bakteryjną. W wodach powierzchniowych krajów tropikalnych

natomiast, można spotkać bakterie z gatunku *Vibrio cholerae*, które powodują cholerę. Do bakterii bezwzględnie chorobotwórczych należą również prątki gruźlicy oraz krętki z rodzaju *Leptospira*, które wywołują żółtaczkę bakteryjną – czyli chorobę Weila [6].

1.3. Występowanie bakterii chorobotwórczych w wodach powierzchniowych

Rodzaj *Aeromonas*

Bakterie z rodzaju *Aeromonas* są to pałeczki gramujemne, oksydazododatnie, urzęsione monotrichalnie, fermentujące D-glukozę z wytworzeniem gazu. Głównymi ich przedstawicielami występującymi w środowisku są bakterie z rodzaju *Aeromonas hydrophila*. Występują w ujściach rzek, wodach morskich, zlewniach jak również w wodzie destylowanej i innych płynach. Rozwijają się w szerokim zakresie temperatur od 5°C nawet do 42°C. Chorobotwórczość tych bakterii jest uwarunkowana czynnikiem ułatwiającym adhezję. Pałeczki te aktywnie wytwarzają biofilmy, które pokrywają zakażone tkanki, w których wydzielanie enzymów kontrolowane jest konkretnymi mechanizmami regulującymi. Bakterie te wywołują cztery typy zakażeń: zapalenie tkanki łącznej, posocznice, zakażenia ran oraz układu moczowego [9, 10].

Rodzaj *Campylobacter*

Bakterie z rodzaju *Campylobacter* to ruchliwe, gramujemne, oksydazododatnie pałeczki, nie wytwarzające form przetrwalnikowych. W preparatach mikroskopowych można zaobserwować małe pałeczki, zagięte przecinki jak również długie spiralne postacie. Zakres optymalnej temperatury dla wzrostu tych bakterii wynosi od 30 do 45°C. Bakterie z rodzaju *Campylobacter* rozwijają się w warunkach beztlenowych lub względnie tlenowych. Podstawowym źródłem ich energii są kwasy karboksylowe i aminokwasy.

Pałeczki *Campylobacter jejuni* to bakterie rozpowszechnione u zwierząt domowych i hodowlanych. Nosicielami tych drobnoustrojów są zazwyczaj młode psy i koty, kurczęta lub ptactwo wodne. Bakterie te mogą pochodzić z odchodów, występują one w 90% odchodów bydła i świń [9, 11]. *Campylobacter* jest powszechnym patogenem człowieka, więc również on może być jego nosicielem. Głównym źródłem zakażeń mogą być ścieki gospodarcze oraz komunalne. Bakterie te mogą powodować zakażenia jelitowe i pozajelitowe. Wywołują biegunki również często jak *Salmonella*. *Campylobacter sp.* w temperaturze 4°C jest w stanie przeżyć w wodzie około 2 tygodnie. Powoduje on chorobę zakaźną przewodu pokarmowego zwaną kampylobakteriozą. Charakteryzuje się ona ostrą biegunką oraz zapaleniem jelit. Epidemie najczęściej spotykane są po spożyciu zanieczyszczonych pokarmów, picia surowego mleka,

skażonej wody oraz zjedzeniu niedogotowanego drobiu. Na tę chorobę najczęściej zapadają najmłodsze dzieci, łącznie z noworodkami i niemowlętami [9, 11].

Gatunek *Clostridium perfringens*

Bakterie z gatunku *Clostridium perfringens* to beztlenowe laseczki przetrwalnikujące, gramododatnie bardzo rozpowszechnione w przyrodzie. Bakterie te rosną w temperaturze 15 – 55°C, są wrażliwe na niskie temperatury oraz zamrażanie. Wykrywane są w glebie, wodzie, ściekach, mleku, kurzu oraz przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt. Znajdując się poza jelitem występują w formie przetrwalników. Czas przeżycia tych bakterii jest znacznie dłuższy od innych drobnoustrojów chorobotwórczych. Bakterie z gatunku *Clostridium perfringens* to laseczki zgorzeli gazowej. Produkują one silną egzotoksynę w warunkach beztlenowych. Jeśli bakterie te zajmują otwartą ranę, powodują chorobę zwaną gangreną. Laseczki te są również odpowiedzialne za liczne zatrucia pokarmowe. Bakterie te w Polsce są wskaźnikiem zanieczyszczenia sanitarnego wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, a także wody powierzchniowej stanowiącej źródło zaopatrzenia w wodę [9, 11].

Gatunek *Enterococcus faecalis*

Enterococcus faecalis to drobnoustroje należące do ziarniaków gramododatnich. Są one kuliste lub owalne, zazwyczaj nieruchome. Występują w postaci pojedynczych komórek, dwoinek bądź krótkich łańcuszków. Ich obecność w wodzie świadczy o zanieczyszczeniu typu kałowego. Spowodowane jest to ich powszechną obecnością w kale ludzkim i zwierzęcym. Ogólnie nie są to bakterie chorobotwórcze, ale niektóre ich szczepy wywołują zakażenia dróg moczowych, zakażenia ran oraz zapalenia otrzewnej. Charakteryzują się większą przeżywalnością niż bakterie z gatunku *Salmonella*, a także większą odpornością na chlorowanie niż bakterie grupy *coli* [9].

Rodzaj *Escherichia*

Bakterie z rodzaju *Escherichia* to pałeczki jelitowe należące do rodziny *Enterobacteriaceae*. Są to pałeczki gramujemne, nie zarodnikujące, ogólnie ruchliwe. Bakterie z gatunku *Escherichia coli* są typowymi bakteriami występującymi w jelicie grubym człowieka i zwierząt. Ich rolą fizjologiczną jest wykorzystywanie resztek pokarmowych, synteza witamin z grup B i K a także antagonistyczny wpływ na inne obce drobnoustroje pojawiające się w organizmie. Są to bakterie potencjalnie chorobotwórcze. Dostając się do organizmu człowieka powodują zapalenie dróg moczowych, żółciowych a także otrzewnej i opon mózgowych. Można wyróżnić sześć typów serologicznych szczepów tych bakterii [9, 12]:

- enteropatogenne (EPEC),
- enterotoksyczne (ETEC),

- enteroinwazyjne (EIEC),
- enteroagregujące (EAEC/EAggEC),
- enterokrwotoczne (EHEC),
- adherencyjne (DAEC).

Wywołują one biegunki, które przenoszone są przez żywność oraz wodę. W przeszłości woda pitna oraz woda przeznaczona do celów rekreacyjnych, stawała się wielokrotnie drogą szerzenia się infekcji powodowanej przez pałeczki z gatunku *Escherichia coli* [9, 12].

Rodzaj *Legionella*

Bakterie z rodzaju *Legionella* to tlenowe, gramujemne, nieduże pałeczki, które powszechnie występują w naturalnym środowisku wodnym i glebie. Wzrost tych bakterii następuje wyłącznie w obecności innych bakterii heterotroficznych, glonów, grzybów i pierwotniaków. U glonów ich rozwój następuje w śluzie zewnątrzkomórkowym a u pierwotniaków w wakuolach. Pałeczki z rodzaju *Legionella* są grupą drobnoustrojów uznawaną od kilkunastu lat za czynnik chorobotwórczy w badaniach sanitarno – epidemiologicznych wody. Bakterie te wywołują legionellozę czyli choroby płuc takie jak „choroba legionistów” oraz „gorączka Pontiac” a także inne pozapłucne zakażenia. Zachorowania te zazwyczaj pochodzą z systemów wodociągowych, grzewczych lub klimatyzacyjnych, gdyż one przyczyniają się do rozprzestrzeniania bakterii w postaci aerozoli. Stanowią one główne źródło zakażenia ludzi. Pałeczki z rodzaju *Legionella* można wyizolować z różnych zbiorników wodnych takich jak jeziora, rzeki, ścieki oraz studnie. Można je spotkać również w wodzie bieżącej w starych rurociągach zbudowanych z żeliwnych rur. Bakterie te wykazują zdolność do adaptacji w zmiennych warunkach środowiska. Nie są one wskaźnikiem sanitarnym stanu wód [9, 11].

Rodzaj *Mycobacterium*

Bakterie z rodzaju *Mycobacterium* to gramdodatnie, kwasoodporne bakterie o ścianie komórkowej zawierającej duże ilości lipidów i woski. Są to bakterie wydłużone, pręcikowate, proste lub lekko zagięte. Bakterie te są chorobotwórcze zarówno dla ludzi jak i zwierząt. Można wyróżnić prątki *Mycobacterium tuberculosis* odpowiadające za gruźlicę płucną człowieka, a także takie które mogą być przyczyną gruźlicy odzwierzęcej u ludzi – *Mycobacterium bovis*, bądź ptasiej (*Mycobacterium avium*). W przyrodzie szeroko rozpowszechnione są prątki *Mycobacterium phlei*. Występują one w trawie, tymotce, różnych roślinach a także mleku, ziemi i kurzu. W ściekach natomiast najczęściej występują prątki gruźlicy *Myobaterium tuberculosis*, zarówno typu ludzkiego jak i bydlęcego. Charakteryzują się one długą przeżywalnością. Ich formy wirulentne mogą przeżyć nawet 124 dni, natomiast subwirulentne aż 203 dni [9].

Rodzaj *Proteus*

Bakterie z rodzaju *Proteus* to ruchliwe, gramujemne, względnie beztlenowe, orzęsione pałeczki, nie fermentujące laktozy. Charakteryzują się szybkim rozkładem mocznika i posiadają silne enzymy proteolityczne. Bakterie te są szeroko rozpowszechnione w środowisku. Występują w wodzie, glebie a także materiałach zanieczyszczonych kałem. Często wykrywane w środowisku wodnym bakterie z gatunku *Proteus vulgaris*, wchodzi w skład mikroflory przewodu pokarmowego ludzi i zwierząt. Bakterie te żyją głównie w rozkładających się szczątkach organicznych – ściekach. Bakterie z gatunku *Proteus vulgaris* zwane pałeczką odmienia są indolo – dodatnie. Często wykrywa się je w materiałach pobranych od pacjentów, którzy charakteryzują się obniżoną odpornością [9, 13].

Gatunek *Pseudomonas aeruginosa*

Bakterie z rodzaju *Pseudomonas* to pałeczki tlenowe, gramujemne, polarnie urzęsione, nieprzetrwalnikujące, oksydazododatnie, ruchliwe. Wytwarzają żółty lub niebiesko-zielony barwnik zwany fluoresceiną a także niebieski niefluoryzujący barwnik fenazykowy – piocyjaninę. Nadano im nazwę „pałeczki ropy błękitnej” ze względu na ich zielono – szmaragdowe zabarwienie materiału ropnego. Pałeczki te są chorobotwórcze nie tylko dla ludzi i zwierząt ale również dla owadów i roślin. Są częstą przyczyną zakażeń szpitalnych. Najczęściej zakażeniu ulegają drogi moczowe, dolne drogi oddechowe, ucho środkowe a także ropiejące rany. *Pseudomonas aeruginosa* jest czynnikiem etiologicznym schorzeń uszu, oczu i zakażeń przyrannych u ludzi, którzy korzystają z kąpielisk w wodach śródlądowych. Ich chorobotwórczość spowodowana jest wytwarzaniem egzotoksyn oraz toksycznych enzymów: enterotoksyny, leukocydyny, lecytynazy oraz enzymu proteolitycznego. Bakterie te występują również w wodach, które nie są skażone fekaliami, oznacza to że można je uznać za organizmy wodne. Częste ich występowanie w środowisku zanieczyszczonym fekaliami spowodowało, że zostały one wprowadzone do norm jako wskaźnik zanieczyszczenia wód w badaniach uzupełniających. Nie można ich jednak zaliczyć do wskaźników skażenia kałowego ponieważ ich występowanie w kale nie ma stałego charakteru [9].

Rodzaj *Salmonella*

Bakterie z rodzaju *Salmonella* należą do rodziny *Enterobacteriaceae*. Są to pałeczki gramujemne, nieprzetrwalnikujące, zazwyczaj ruchliwe. Pałeczki te nie wytwarzają otoczki ani endospor, rosną w warunkach tlenowych jak i beztlenowych, są odporne na wysuszenie. Silnie chorobotwórcze zarówno dla ludzi jak i niektórych zwierząt. U człowieka mogą wywołać:

- choroby zakaźne takie jak dur brzuszny i dur rzekomy,
- zatrucia pokarmowe typu zakaźnego jak salmonelloza.

Bakterie te przebywają w chorym organizmie ludzkim bądź takim, który jest ich nosicielem. Materiałem zakaźnym mogą być wydaliny, ścieki a także zakażona żywność – jaja, drób i mięso. *Gastroenteritis* to najczęściej spotykana postać kliniczna salmonellozy. Zawierają się w niej epidemie pokarmowe i wodne, które występują w postaci ostrych zaburzeń żołądkowo – jelitowych. Są one związane ze spożyciem pokarmu skażonego pałeczkami z rodzaju *Salmonella*. Bakterie te latem giną względnie szybko, natomiast w temperaturze 0°C mogą przeżyć w wodzie około 13 dni [9, 11].

Rodzaj *Shigella*

Bakterie z rodzaju *Shigella* to gramujemne pałeczki, nieruchliwe, chorobotwórcze dla ludzi. Pałeczki te nie wytwarzają otoczek i endospor, są zdolne do rozwoju w warunkach tlenowych i beztlenowych. Są one czynnikiem etiologicznym epidemii czerwonki bakteryjnej a także innych zakażeń o charakterze zatruc pokarmowych. Pałeczki z rodzaju *Shigella* są wydalone z kałem i wraz z nim dostają się do gleby. W trakcie deszczu i poprzez spływy powierzchniowe dostają się do wody, szczególnie studziennej. W wodzie mogą one przeżyć od 6 do 39 dni. Powodują zachorowania szczególnie dzieci najmłodszych od 0 do 4 lat często o charakterze sezonowym, pojawiające się w miesiącach czerwiec, lipiec. Zakażenie to przenoszone jest drogą bezpośrednią – za pomocą rąk, lub pośrednią poprzez zanieczyszczoną wodę i żywność [9, 11].

Staphylococcus aureus

Gronkowce z gatunku *Staphylococcus aureus* to szeroko rozpowszechnione w ludzkim środowisku gramododatnie ziarniaki. Występują one na skórze ludzi, zwierząt, w powietrzu a także w wodzie i ściekach. Gronkowce wchodzi w skład mikroflory bakteryjnej skóry, jamy ustnej, nosa, błon śluzowych a także górnych dróg oddechowych. Bakterie te to bezwzględne beztlenowce. Najniebezpieczniejszy i najbardziej chorobotwórczy gronkowiec, to gronkowiec złocisty czyli *Staphylococcus aureus*. Wytwarza on pozakomórkowe toksyny oraz czynniki zjadliwości, które są przyczyną jego chorobotwórczości [9].

Rodzaj *Vibrio*

Bakterie z rodzaju *Vibrio* są to gramujemne przecinkowce, oksydazododatnie, fermentujące mannozę i sacharozę, urzęsione monotrichalnie. Bakterie te wzrastają na większości podłoży bakteriologicznych. Ich optymalny dla wzrostu zakres pH to 7 – 8, a temperatura 35 – 37°C. Do tego rodzaju należy 20 gatunków, z których 10 jest chorobotwórczych dla człowieka.

Vibrio cholerae to czynnik etiologiczny epidemii cholery. Odpowiada on za większość ostatnio występujących epidemii cholery na świecie. Jego środowiskiem życia jest woda, a

rezerwuarem zooplankton. Objawy tej choroby to biegunka, która występuje nawet od 15 do 30 minut od zakażenia. Powodem zachorowania jest najczęściej spożycie zanieczyszczonej wody [9, 10, 11].

1.4. Wskaźniki stanu sanitarnego wód powierzchniowych

Woda jest doskonałym nośnikiem form patogennych, co zmusza ludzi do prowadzenia stałej kontroli higieniczno – sanitarnej nie tylko wody pitnej ale również wody w basenach, kąpieliskach oraz zbiornikach wód powierzchniowych. Obecnie ocena sanitarna wody opiera się na pośrednim wnioskowaniu o obecności form patogennych, na podstawie wykrywania w niej bakterii wskaźnikowych. Bakterie te żyją jako saprofity w przewodzie pokarmowym ludzi i zwierząt wyższych a ich obecność w wodzie świadczy o jej zanieczyszczeniu kałowym a zatem również o możliwości zakażenia wody organizmami chorobotwórczymi. Bakterie, które nazywa się wskaźnikami sanitarnymi, spełniają następujące warunki:

- są stale i w dużej ilości obecne w ludzkim przewodzie pokarmowym,
- są to formy nie wytwarzające przetrwalników,
- można je zidentyfikować w łatwy i dostępny sposób,
- ich długość życia w środowisku zewnętrznym jest porównywalna do długości życia w tych samych warunkach gatunków chorobotwórczych.

Mikroflora saprofityczna która zasiedla jelito grube człowieka składa się między innymi z takich bakterii jak: *Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis* i *Clostridium perfringens*. To właśnie one mają znaczenie wskaźnikowe i stosowane są do kontroli sanitarnej wody pitnej oraz wód powierzchniowych [1, 14].

Bakterie z grupy *coli*

Określenie „bakterie z grupy *coli*” obejmuje grupę gramujemnych pałeczek, które są zdolne do wzrostu w środowisku bogatym w sole żółciowe oraz inne związki powierzchniowo czynne. Bateria te są zdolne do fermentacji laktozy w temperaturze 35 – 37°C wytwarzając przy tym kwas, gaz oraz aldehydy w ciągu 24 – 28 godzin. Grupa tych bakterii jest również oksydazoujemna, nie wytwarza endospor a także wykazuje aktywność β – galaktozydazy. Do bakterii z grupy *coli* należą bakterie z rodzajów: *Escherichia*, *Citrobater*, *Enterobacter* oraz *Klebsiella* z rodziny *Enterobacteriaceae*. W Polsce bakterie grupy *coli* przyjęto za wskaźnik zanieczyszczenia sanitarnego zarówno dla wody przeznaczonej do spożycia jak również dla wód powierzchniowych i podziemnych wykorzystywanych jako źródło zaopatrzenia ludności w wodę.

Z wyżej opisanej grupy bakterii można wyodrębnić bakterie termotolerancyjne. Zaliczane są do nich te bakterie, które są zdolne do fermentacji laktozy w temperaturze 44°C – 45°C. Bakterie te mogą być wykrywane w wodach, do których dostają się ścieki przemysłowe wzbogacone w substancje organiczne, a także z rozkładających się resztek pochodzenia roślinnego. Liczba wykrytych bakterii termotolerancyjnych zwykle jest silnie związana z obecnością bakterii z gatunku *Escherichia coli* w badanej wodzie. Dlatego też bakterie te mogą być wykorzystywane do oceny jakości wody w badaniach rutynowych [11, 13].

Escherichia coli – bakterie gramujemne, które są zaliczane do γ -proteo bakterii. Tworzą pałeczki o średnicy 0,4 – 0,8 μm i długości 1-3 μm . Bakterie te są ruchliwe, urzęsione perytrychalnie. Poruszają się z prędkością 15 – 30 $\mu\text{m/s}$. Posiadają dużą liczbę fimbrii, pozwalającą im na przywieranie do podłoża, którym może być nabłonek gospodarza. Są to bakterie względnie beztlenowe i heterotroficzne. Do ich wzrostu wystarczy dowolny związek organiczny, ale najlepiej tolerują glukozę, z fermentacji której w warunkach beztlenowych uzyskują energię. Potrafią fermentować również inne cukry proste oraz laktozę, a także wiele związków organicznych takich jak na przykład kwasy organiczne. Potocznie nazywane są pałeczkami okrężnicy. Ich optimum wzrostu to 37°C. Bakterie te bytują w jelicie człowieka i innych kręgowców. Rosną w zakresie temperatur 8 – 50 °C. Występowanie tych bakterii w wodzie i glebie jest uważane za wskaźnik zanieczyszczenia fekaliami [11, 13].

Paciorkowce kałowe

Paciorkowce kałowe są to gramodatnie drobnoustroje z rodzajów *Enterococcus* i *Streptococcus*. Do tej grupy bakterii należą między innymi *Enterococcus faecalis* i *Enterococcus faecium*. W naturalnych warunkach znajdują się one w odchodach ludzkich i zwierzęcych. Występują w postaci gramodatnich form kulistych sparowanych lub w łańcuszkach. Ich optymalną temperaturą wzrostu jest 35°C. Do głównych cech wyróżniających te bakterie należy zaliczyć ich tolerancję na 40% sole żółciowe, wzrost w obecności 5 – 6% NaCl, możliwość rozwoju w temperaturze 44°C, a nawet wzrost w obecności azydku sodowego w takim stężeniu, które hamuje wzrost bakterii grupy *coli* i innych bakterii gramujemnych [2, 4, 6, 11, 13].

Odwrotnie niż u ludzi, w kale zwierzęcym paciorkowce kałowe mają znaczną przewagę ilościową nad bakteriami grupy *coli*. Znacznie bardziej odporne są na dezynfekcję od bakterii grupy *coli*. Dodatkowo w środowisku wodnym charakteryzują się dłuższym od nich okresem przeżywalności. Jeśli obecność paciorkowców kałowych w próbie badanej wody przewyższa liczbę bakterii grupy *coli*, oznacza to, że badany obiekt jest zanieczyszczony kałem zwierzęcym bądź ściekami z ferm zwierzęcych. W razie dostania się tych bakterii z wodą lub żywnością do przewodu pokarmowego człowieka, powodują objawy chorobowe, które są charakterystyczne

dla zatruć pokarmowych [2, 4, 6, 11, 13].

Wśród enterokoków występujących w jelitach ludzkich dominują bakterie z gatunku *Enterococcus faecalis*. Są to bakterie względnie beztlenowe, czerpiące energię z fermentacji węglowodanów do kwasu mlekowego. Wykorzystują glukozę, laktozę oraz inne cukry, które pobierają ze środowiska do wnętrza swojej komórki. Są zdolne do wzrostu w szerokim zakresie zasolenia, temperatur oraz kwasowości. Dobrze znoszą różnorodne zanieczyszczenia, a także obecność soli żółciowych. Odporne są na promienie słoneczne i wysychanie. Bakterie te zakażają rany oraz bardzo często powodują zapalenia dróg moczowych, wsierdza i pęcherzyka żółciowego. *Enterococcus faecalis* jest wskaźnikiem sanitarnym zanieczyszczenia wód oraz gleb fekaliami. Należy do małej liczby bakterii zdolnych do wytwarzania tlenu gazowego. Tlen powstaje z ponadtlenków, które są wydzielane przez bakterii [2, 4, 6, 11, 13].

Laseczki z rodzaju *Clostridium*

Kolejnym wskaźnikiem sanitarnym są beztlenowe bakterie redukujące siarczany (IV). Należą do nich przetrwalnikujące laseczki z rodzaju *Clostridium*. Występują one w kale ludzkim i zwierzęcym a także w wodzie i ściekach. Bakterie te mają zdolność do wytwarzania przetrwalników co powoduje, że przeżywają w niekorzystnych warunkach, w których inne bakterie np. grupy *coli* giną. Jest to więc bardzo ważny wskaźnik sanitarny. Obecność tych bakterii w wodzie świadczy o jej zanieczyszczeniu fekaliami. Jeśli jednocześnie nie wykrywa się obecności bakterii z gatunku *Escherichia coli*, świadczyć to będzie o tym że zanieczyszczenie powstało dawno [6].

Przedstawicielem tego rodzaju bakterii są bakterie z gatunku *Clostridium perfringens*. Bakterie te są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie. Występują w glebie, wodzie i ściekach, kurzu, mleku a także w przewodzie pokarmowym ludzkim i zwierzęcym. Jeśli znajdują się poza jelitem – występują w postaci przetrwalnikowej. Czas przeżycia przetrwalników jest nieporównywalnie długi z możliwością utrzymania się przy życiu bakterii chorobotwórczych. Dlatego też obecność tych bakterii wskazuje, że zanieczyszczenie miało miejsce w przeszłości [1].

2. Teren i metodyka badań

Badano stan sanitarny wód w czterech małych zbiornikach, o różnym charakterze użytkowania. Wszystkie zbiorniki znajdowały się na terenie Białegostoku, dwa z nich w dwóch różnych parkach miejskich, trzeci na obrzeżach miasta użytkowany jako kąpielisko miejskie, a czwarty w pobliżu galerii handlowej.

Zbiornik przy Galerii Atrium jest zbiornikiem sztucznym stworzonym w celu podniesienia atrakcyjności centrum handlowego. Zbiornik otoczony jest przez szuwar trzcinowy składający się głównie z trzciny pospolitej i pałki szerokolistnej. W akwenu wodnym występują również takie gatunki wodne jak rzęsa drobna i rzęsa trójrowkowa. Zbiornik znajduje się przy dwóch ruchliwych ulicach oraz dużej galerii handlowej. Głównym źródłem zanieczyszczeń są spływy, które wraz z opadami atmosferycznymi spłukują zanieczyszczenia z terenów zurbanizowanych wokół zbiornika. Dodatkowym źródłem zanieczyszczeń są odpady wprowadzane do zbiornika przez ludzi.

Zbiornik w Parku Planty jest to zbiornik sztuczny znajdujący się w centrum Białegostoku. Niedaleko zbiornika z jednej jego strony znajduje się ruchliwa, bardzo uczęszczana ulica, z trzech pozostałych stron otacza go park. W zbiorniku znajduje się jedynie sztuczna roślinność, której celem jest podniesienie jego wartości wizualnych. Głównym zanieczyszczeniem zbiornika są spływy z niedaleko znajdującej się ulicy, odchody zwierząt wyprowadzanych w parku na spacer oraz inne odpady wrzucane do zbiornika przez ludzi.

Zbiornik mieszczący się w Parku Lubomirskich znajduje się na obrzeżach miasta Białegostoku. Staw otoczony jest ze wszystkich stron przez park typu krajobrazowego. W większej odległości od zbiornika znajduje się szkoła wyższa oraz ulica. Zbiornik jest umiejscowiony z dala od centrum miasta oraz zabudowań mieszkalnych. Wokół zbiornika jest bardzo słabo rozwinięta roślinność szuwarowa oraz wodna. Źródłem zanieczyszczenia akwenu są głównie zwierzęta wyprowadzane na spacer do parku oraz ludzie odwiedzający park i uczący się w pobliskiej szkole.

Zalew Dojlidzki na rzece Białej jest zbiornikiem zlokalizowanym na obrzeżach Białegostoku służącym do celów rekreacyjno – sportowych. W sezonie letnim służy jako kąpielisko miejskie, z którego korzystają mieszkańcy Białegostoku. Brzeg jednej ze stron zbiornika zagospodarowany jest jako plaża miejska. Zbiornik użytkowany jest również przez wędkarzy. Głównym źródłem zanieczyszczeń akwenu są odpady wprowadzane przez ludzi, którzy z niego korzystają, spływy powierzchniowe z terenów wokół zbiornika oraz ze znajdującej się niedaleko ulicy.

Wodę z czterech badanych obiektów pobierano do jałowych butelek z korkiem na szlif o pojemności 100 cm³. Każdą z butelek odpowiednio opisywano. Próby wody pobierano w najgłębszym miejscu zbiornika z głębokości 30 – 50 cm poniżej zwierciadła wody. Pobór prób wody oraz oznaczenia wykonano w czterech terminach: 02 lipca 2013r., 08 lipca 2013r., 11 września 2013r., 17 października 2013r.

Do wykonania rozcieńczeń wody stosowano roztwór fizjologiczny soli NaCl o stężeniu

0,85%. Sporządzenie roztworu polegało na rozpuszczeniu 8,5 g NaCl w 1000 cm³ wody destylowanej. Tak uzyskany płyn fizjologiczny rozlewano po 9 cm³ do probówek, zamykano korkami i poddawano jałowieniu w temperaturze 121°C przez 20 minut.

Wykonanie rozcieńczeń badanych prób wody polegało na pobieraniu jałową pipetą po 1 cm³ badanej wody i wprowadzaniu jej do pierwszych probówek z przygotowanym płynem fizjologicznym. Otrzymywano w ten sposób rozcieńczenie równe 10⁻¹, następnie z pierwszych probówek pobierano 1 cm³ rozcieńczonej wody i przenoszono do drugich probówek otrzymując w ten sposób rozcieńczenie 10⁻². Postępując w taki sam sposób otrzymano rozcieńczenie 10⁻³.

Do oznaczania **ogólnej liczby bakterii** stosowano agar odżywczy. Odpowiednią ilość gotowego podłoża rozpuszczano w wodzie destylowanej. Następnie jałowiono w szybkowarze w temperaturze 121°C przez 20 minut. Lekko schłodzone podłoże rozlewano na płytki Petriego. Po zastygnięciu podłoża, płytki umieszczano w cieplarni ułożone do góry dnem w temperaturze 50°C w celu wysuszenia.

Oznaczanie ogólnej liczby bakterii wykonywano metodą płytkową na podłożu agarowym. Metoda ta polegała na wysianiu 0,1 cm³ badanej wody oraz każdego jej rozcieńczenia na płytki Petriego z przygotowanym podłożem i wtarcu prób wody za pomocą jałowej gładzeczki szklanej. Każdy posiew wykonywano równolegle na dwie płytki. Przygotowane w ten sposób płytki umieszczano w cieplarniach. Jedną ich część w 37°C i inkubowano przez 24 h w celu oznaczania bakterii mezofilnych, a drugą w temperaturze 20°C i inkubowano przez 48 h w celu oznaczania bakterii psychrofilnych. Po określonym czasie inkubacji liczono wyrosłe kolonie.

Ostateczną liczbę bakterii w 1 cm³ badanej próby wody obliczano korzystając ze wzoru [15]:

$$N = A \cdot 10^{n+1} \text{ JTK/cm}^3 \quad (1)$$

gdzie:

N – liczba bakterii w 1 cm³ badanej wody,

A – liczba kolonii wyrosłych na płytce,

n – liczba wykonanych kolejnych dziesięciokrotnych rozcieńczeń badanej wody.

Do oznaczania bakterii grupy *coli* wybrano metodę fermentacyjną probówkową. Zastosowano podłoże Eijkmana z purpurą bromokrezolową. Odpowiednią ilość gotowego podłoża Eijkmana rozpuszczano w wodzie destylowanej [1]. Tak przygotowane podłoże

rozlewano do probówek po 10 cm³. Do każdej probówki wrzucano odwrócone do góry dnem rurki Durhama i zamykano korkiem. Na koniec jałowiono probówki z podłożem w szybkowarze w temperaturze 121°C przez 20 minut.

Oznaczanie **bakterii grupy coli typu ogólnego** przeprowadzano metodą fermentacyjną probówkową systemem dwuprobówkowym.

Do dwóch pierwszych probówek z przygotowanym podłożem Eijkmana dodawano po 10 cm³ nierozcieńczonej próby wody. Do dwóch kolejnych probówek dodawano po 1 cm³ również nierozcieńczonej próby wody. Do następnych par probówek dodawano po 1 cm³ rozcieńczenia 10⁻¹. W ten sam sposób do kolejnych par probówek dodawano również po 1 cm³ rozcieńczeń 10⁻² oraz 10⁻³ prób wody. Do każdego posiewu używano jałowych pipet. Zestaw probówek wstawiano do cieplarki i inkubowano w 37°C przez 48 h. Po podanym czasie inkubacji odczytywano wyniki. Za wynik dodatni uznawano próbkę, w której zauważono jednocześnie zmętnienie podłoża, zmianę barwy z fioletowej na żółtą oraz wytworzenie się pęcherzyków gazu w rurkach Durhama. Na podstawie uzyskanej liczby dodatnich wyników w kolejno odczytywanych zestawach odczytywano z tablic wskaźnik NPL (najbardziej prawdopodobna liczba bakterii) oraz miano bakterii grupy *coli*.

Oznaczanie **bakterii grupy coli typu termotolerancyjnego** przebiegało tak samo jak oznaczanie liczby bakterii grupy *coli* typu ogólnego. Różnica polegała jedynie na wysokości temperatury ich inkubacji. Chcąc oznaczyć bakterie grupy *coli* typu termotolerancyjnego należało przygotowany zestaw posianych probówek umieścić w cieplarni w temperaturze 44°C na okres 48 h. Po podanym czasie inkubacji odczytywano wyniki. Za wynik dodatni, tak jak w przypadku oznaczania bakterii grupy *coli* typu ogólnego, uznawano próbki, w których nastąpiło zmętnienie podłoża, zmiana barwy z fioletowej na żółtą oraz zaobserwowano obecność gazu w rurkach Durhama. Na podstawie ilości dodatnich wyników odczytywano z tablic wskaźnik NPL oraz miano bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego [15].

Do oznaczania **paciorkowców kałowych** zastosowano podłoże z azydkiem sodowym. Dokładnie odmierzone składniki podłoża rozpuszczano w wodzie destylowanej. Rozlewano je następnie do probówek po 10 cm³. Tak przygotowane podłoże jałowiono w szybkowarze w temperaturze 121°C przez 20 minut.

Oznaczanie paciorkowców kałowych przeprowadzano metodą posiewu na podłoże płynne z azydkiem sodowym systemem trójbówkowym. Do trzech pierwszych probówek wprowadzano jałową pipetą po 10 cm³ nierozcieńczonej próby wody. Do trzech kolejnych probówek wprowadzano po 1 cm³ nierozcieńczonej próby wody. Do kolejnych trzech probówek dodawano po 1 cm³ z probówki z rozcieńczeniem wody 10⁻¹. W ten sam sposób posiewano

również rozcieńczenia 10^{-2} i 10^{-3} . Każdy z posiewów wykonywano jałową pipetą. Po dokonaniu posiewu próbówki wstawiano do ciepłarki i inkubowano w 37°C przez 48 h. Po podanym czasie inkubacji odczytywano wyniki. Za wynik dodatni przyjmowano wystąpienie zmętnienia oraz zmianę koloru podłoża z purpurowego na żółty. Na podstawie dodatnich wyników w kolejnych zestawach prób odczytywano z tablic wskaźnik NPL oraz miano paciorkowców kałowych w badanej wodzie [1].

3. Wyniki badań i dyskusja

Badanie ogólnej liczby bakterii ma na celu wykrycie ilości bakterii mezofilnych oraz psychrofilnych w wodzie w badanym zbiorniku. Bakterie mezofilne są organizmami, których optymalna temperatura wzrostu to 37°C . Bakterie psychrofilne swoje optimum wzrostu osiągają w temperaturze 20°C . Wśród obu rodzajów tych bakterii można wyróżnić organizmy, które są chorobotwórcze dla człowieka, dlatego też ważna jest kontrola ich liczebności w wodzie.

Wyniki z oznaczania ogólnej liczby bakterii w 1 cm^3 badanej wody przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Ogólna liczba bakterii w czterech badanych zbiornikach wodnych

Data poboru wody	Ogólna liczba bakterii w 1 cm^3 badanej wody							
	M	P	M	P	M	P	M	P
	Galeria Atrium		Park Planty		Park Lubomirskich		Zalew Dojlidzki	
02 lipca 2013 r.	700	-	60	1 260	-	-	280	700
08 lipca 2013 r.	7 500	48 000	450	1 050	1 340	940	520	1 860
11 września 2013 r.	470	860	390	910	630	840	200	330
17 października 2013 r.	110	390	400	3 900	120	580	-	-

Zródło: Opracowanie własne

M – liczba bakterii mezofilnych,

P – liczba bakterii psychrofilnych,

„-” – brak badań.

Liczba bakterii mezofilnych w 1 cm^3 wody czterech badanych zbiorników zawierała się

w przedziale od 60 do 7 500 JTK/cm³. Największą liczbę bakterii mezofilnych odnotowano w dniu 08 lipca 2013 r. w zbiorniku mieszczącym się przy Galerii Atrium. Była ona wówczas równa 7 500 JTK/cm³. Najmniej bakterii mezofilnych odnotowano w zbiorniku w Parku Planty w dniu 02 lipca 2013 r. kiedy wykryto je w liczbie 60 JTK/cm³.

Liczba bakterii psychrofilnych w czterech badanych zbiornikach mieściła się w przedziale od 330 do 48 000 JTK/cm³. Największą liczbę bakterii psychrofilnych wykryto w zbiorniku przy Galerii Atrium w dniu 08 lipca 2013 r. i wynosiła ona aż 48 000 JTK/cm³. Najmniej bakterii psychrofilnych, 330 JTK/cm³ zanotowano w dniu 11 września 2013 r. w wodach Zalewu Dojlidzkiego.

Najwięcej bakterii mezofilnych jak i psychrofilnych we wszystkich czterech zbiornikach wykryto 08 lipca 2013 r. Duża liczba tych bakterii najprawdopodobniej spowodowana była wysoką temperaturą powietrza, która w tym dniu osiągnęła 30°C. Ludzie udający się do galerii handlowej szukali ochłody w klimatyzowanym pomieszczeniu, ci spacerujący po parkach szukali schronienia przed słońcem w cieniu drzew, natomiast inni szukali ochłody przebywając nad wodą Zalewu Dojlidzkiego na plaży miejskiej.

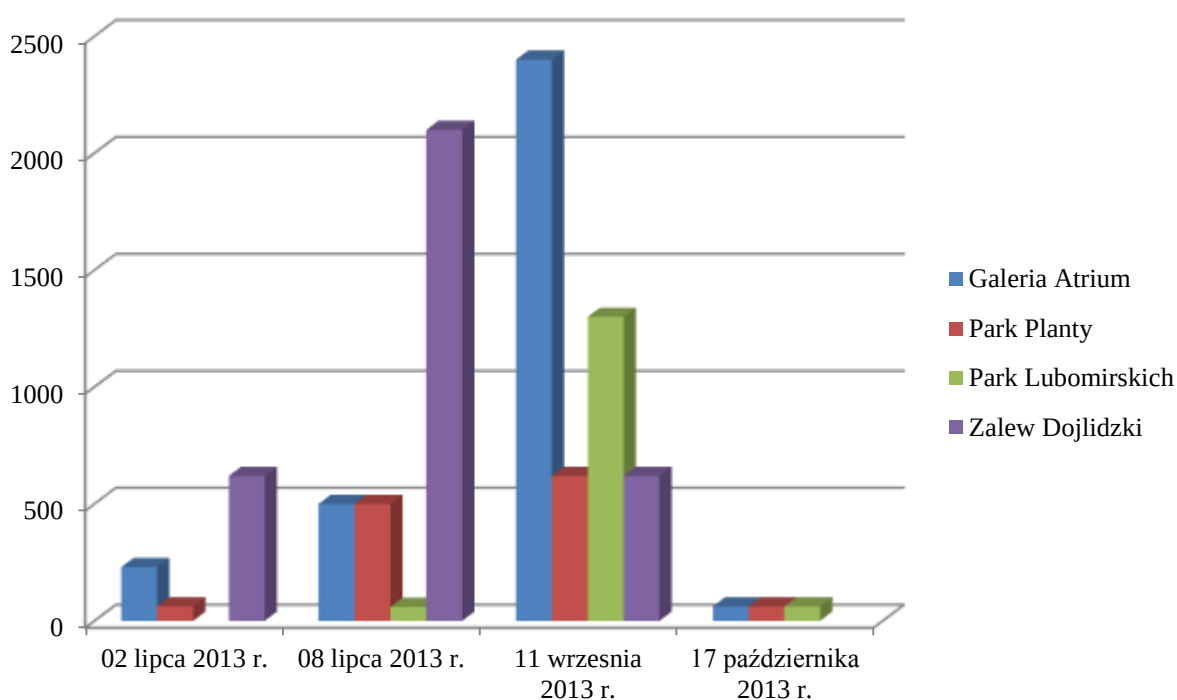
Wraz ze spadkiem temperatury powietrza, zaobserwowano również obniżenie ilości wykrywanych bakterii we wszystkich zbiornikach wodnych. Mogło być to spowodowane rozpoczęciem nauki w szkołach, kiedy to dzieci w przeciwieństwie do wakacji przebywają w budynkach szkolnych a nie na świeżym powietrzu. Jedynie w zbiorniku w Parku Planty zauważono dużą liczbę bakterii psychrofilnych w dniu 17 października czego powodem mogły być wycieczki szkole do parku, który znajduje się w centrum miasta, bądź rozpoczęcie roku na uczelniach wyższych co spowodowało wzrost liczby studentów poruszających się po mieście.

Wyniki oznaczania liczby bakterii grupy *coli* typu ogólnego przedstawione jako NPL (najbardziej prawdopodobna liczba bakterii) w 100 cm³ badanej wody zawarto w tabeli 2. i na rysunku 1. Wyniki oznaczania miana bakterii grupy *coli* typu ogólnego przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 2. Najbardziej prawdopodobna liczba bakterii grupy *coli* w badanych zbiornikach

Data poboru wody	NPL w 100 cm ³ badanej wody			
	Galeria Atrium	Park Pałacowy	Park Lubomirskich	Zalew Dojlidzki
02 lipca 2013 r.	230	62	-	620
08 lipca 2013 r.	500	500	60	2 100
11 września 2013 r.	2 400	620	1 300	620
17 października 2013 r.	62	62	62	-

Źródło: Opracowanie własne [15]



Rysunek. 1. Najbardziej prawdopodobna liczba bakterii grupy *coli* w badanych zbiornikach

Źródło: Opracowanie własne

Liczba bakterii grupy *coli* typu ogólnego mieściła się w przedziale od 60 do 2 400 na 100 cm³ badanej wody. Najwięcej bakterii wykryto w dniu 11 września 2013 r. w zbiorniku przy Galerii Atrium. Najmniej tych bakterii wykryto w dniu 08 lipca 2013 r. w zbiorniku w Parku Lubomirskich.

Z wykresu na rys. 1. wynika, że liczba bakterii grupy *coli* w dniach 08 lipca i 11 września 2013 r. jest znacząco wyższa od pozostałych dwóch dni badań. W dniu 17 października 2013 r. zauważa się, że w trzech badanych zbiornikach liczba bakterii grupy *coli* jest stała i równa 62 w 100 cm³ badanej wody. Zahamowanie ich rozmnażania mogło być spowodowane spadkiem temperatury powietrza do 10°C. Średnio najmniej bakterii tej grupy wykryto w dniu 17 października 2013 r., kiedy ich średnia liczba w 100 cm³ wynosiła 62.

Najwięcej bakterii grupy *coli* w Zalewie Dojlidzkim wykryto w dniu 08 lipca 2013r. Najprawdopodobniej przyczyną tak dużej liczby tych mikroorganizmów była wysoka temperatura (30°C) oraz duża ilość ludzi kąpiących się w zbiorniku. W pozostałych zbiornikach najwięcej tych bakterii wykryto w dniu 11 września 2013 r. Powodem tego mogło być rozpoczęcie roku szkolnego, kiedy to ludzie wracający z wakacji udają się na zakupy szkolne lub korzystają z ostatnich ciepłych dni lata odwiedzając parki miejskie.

Tabela 3. Miano bakterii grupy *coli* w badanych zbiornikach

Data poboru wody	Miano bakterii grupy <i>coli</i>			
	Galeria Atrium	Park Planty	Park Lubomirskich	Zalew Dojlidzki
02 lipca 2013 r.	0,4	2	-	0,2
08 lipca 2013 r.	0,2	0,2	0,17	0,05
11 września 2013 r.	0,04	0,2	0,08	0,2
17 października 2013 r.	2	2	2	-

Źródło: Opracowanie własne [15]

Najwyższe miano bakterii grupy *coli* było równe 2. Odnotowano je w dniach 02 lipca 2013 r. w zbiorniku w Parku Planty oraz 17 października 2013 r. w zbiornikach przy Galerii Białej, w Parku Planty oraz w Parku Lubomirskich.

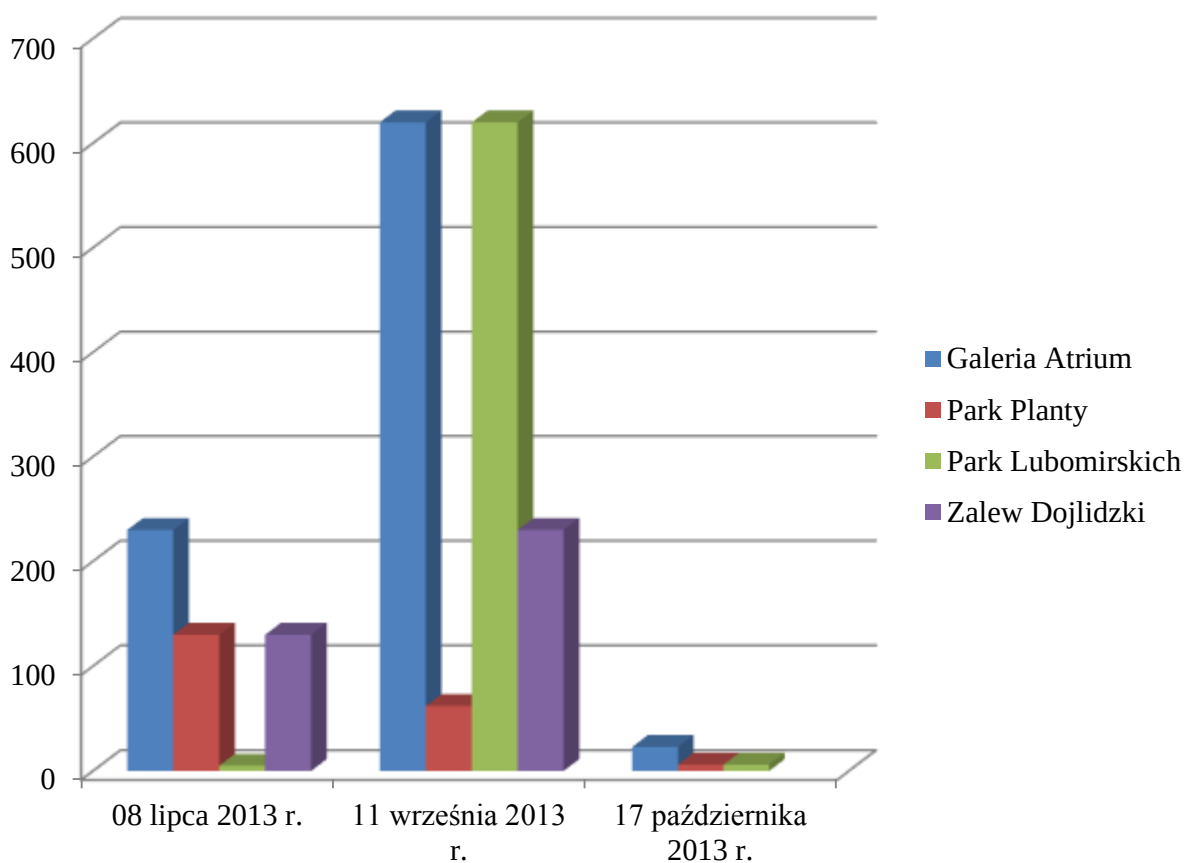
Najniższe miano bakterii grupy *coli* odnotowano w dniu 11 września 2013 r. w zbiorniku przy Galerii Atrium. Wynosiło ono 0,04.

Wyniki z oznaczania liczby bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego przedstawiono jako NPL (najbardziej prawdopodobna liczba bakterii) w 100 cm³ badanej wody i zawarto je w tabeli 4. oraz zilustrowano na rysunku 2. Wyniki z oznaczania miana bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 4. NPL bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego w badanych zbiornikach

Data poboru wody	NPL w 100 cm ³ badanej wody			
	Galeria Atrium	Park Planty	Park Lubomirskich	Zalew Dojlidzki
08 lipca 2013 r.	230	130	< 5	130
11 września 2013 r.	620	62	620	230
17 października 2013 r.	23	6	6	-

Źródło: Opracowanie własne [15]



Rysunek 2. NPL bakterii grupy coli typu termotolerancyjnego w badanych zbiornikach

Źródło: Opracowanie własne

Najwięcej bakterii grupy coli typu termotolerancyjnego, 620 w 100 cm³ badanej wody, wykryto w dniu 11 września 2013 r. w zbiornikach przy Galerii Atrium oraz w Parku Lubomirskich. Najmniej bakterii grupy coli typu termotolerancyjnego, < 5 w 100 cm³ badanej wody wykryto w dniu 08 lipca 2013 r. w zbiorniku w Parku Lubomirskich.

Tabela 5. Miano bakterii grupy coli typu termotolerancyjnego w badanych zbiornikach

Data poboru wody	Miano bakterii grupy coli typu termotolerancyjnego			
	Galeria Atrium	Park Planty	Park Lubomirskich	Zalew Dojlidzki
08 lipca 2013 r.	0,4	0,8	> 20	0,8
11 września 2013 r.	0,2	2	0,2	0,4
17 października 2013 r.	4	17	17	-

Źródło: Opracowanie własne [15]

Najwyższe miano bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego odnotowano w dniu 08 lipca 2013 r. w zbiorniku w Parku Lubomirskich. Wynosiło ono > 20 . Równie wysokie miano o wartości 17 odnotowano 17 października 2013 r. w zbiornikach w Parkach Planty oraz Lubomirskich.

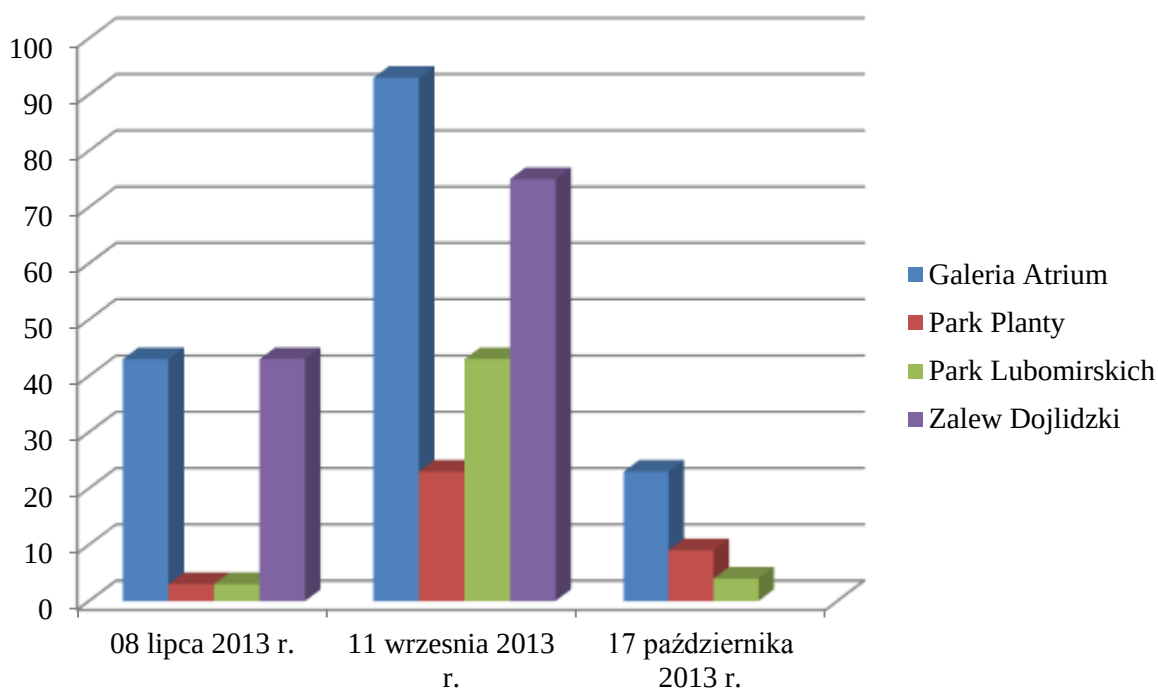
Najniższe miano tych mikroorganizmów o wartości 0,2 odnotowano w dniu 11 września 2013 r. w zbiornikach przy Galerii Atrium oraz w Parku Lubomirskich.

Wyniki z oznaczania liczby paciorkowców kałowych przedstawiono jako NPL (najbardziej prawdopodobna liczba bakterii) w 100 cm^3 badanej wody i zawarto je w tabeli 6 i na rysunku 3. Wyniki z oznaczania miana tych mikroorganizmów przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 6. NPL paciorkowców kałowych w badanych zbiornikach wodnych

Data poboru wody	NPL w 100 cm^3 badanej wody			
	Galeria Atrium	Park Planty	Park Lubomirskich	Zalew Dojlidzki
08 lipca 2013 r.	43	< 3	< 3	43
11 września 2013 r.	93	23	43	75
17 października 2013 r.	23	9	4	-

Źródło: Opracowanie własne [1]



Rysunek 3. NPL paciorkowców kałowych w badanych zbiornikach wodnych

Źródło: Opracowanie własne

Najwięcej paciorkowców kałowych wykryto w dniu 11 września 2013 r. w zbiorniku przy Galerii Atrium. Ich liczba była równa 93 w 100 cm³ badanej wody.

Najmniej tych mikroorganizmów wykryto w dniu 08 lipca 2013 r. w zbiornikach w Parku Planty oraz Parku Lubomirskich. W obu przypadkach NPL wynosiło < 3 w 100 cm³ badanej wody.

Najwięcej paciorkowców kałowych wykryto w dniu 11 września 2013 r., powodem wzrostu ich liczby najprawdopodobniej był powrót mieszkańców Białegostoku z wakacji, oraz rozpoczęcie roku szkolnego, które jest powodem przemieszczania się po mieście oraz parkach dużej liczby ludzi.

Tabela 7. Miano paciorkowców kałowych w badanych zbiornikach wodnych

Data poboru wody	Miano paciorkowców kałowych			
	Galeria Atrium	Park Planty	Park Lubomirskich	Zalew Dojlidzki
08 lipca 2013 r.	2	> 33	> 33	2
11 września 2013 r.	1	4	2	1
17 października 2013 r.	4	11	25	-

Źródło: Opracowanie własne [1].

Najwyższe miano odnotowano 08 lipca 2013 r. w obu zbiornikach znajdujących się w Parkach. Ich miano wynosiło > 33

Najniższe miano odnotowano 11 września 2013 r. w zbiornikach przy Galerii Atrium oraz w Zalewie Dojlidzkim równe 1.

Analizując uzyskane wyniki porównano je z wymaganiami stawianymi różnym rodzajom wód w celu orientacji o stopniu zanieczyszczenia badanych zbiorników [16, 17].

W tabeli 8 przedstawione zostały wymagania jakim powinny odpowiadać wody kategorii A1, A2 oraz A3 zbiorników wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Poszczególne kategorie posiadają swoje wartości graniczne względem każdego wskaźnika, dolną granicą jest wartość zalecana (w tabeli kolumna oznaczona jako – Zal.) oraz wartość dopuszczalną dla danej kategorii (w tabeli oznaczona jako – Dop.) [16].

Tabela 8. Wartości dopuszczalne badanych wskaźników wód wykorzystywanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia

Wskaźniki mikrobiologiczne	Wartości graniczne wskaźników w 100 cm ³ wody					
	A1		A2		A3	
	Zal.	Dop.	Zal.	Dop.	Zal.	Dop.
Liczba bakterii grupy <i>coli</i>	50	50	>	5 000	5 000	50 000
Liczba bakterii grupy <i>coli</i> typu termotolerancyjnego	20	20	>	2 000	20 000	20 000
Liczba paciorkowców kałowych	20	20	>	1 000	10 000	10 000

Źródło: Dz. U. 2002 nr 204 poz. 1728

Porównując badane zbiorniki wodne z wymaganiami jakie są przedstawione w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia uznano, że ze względu na liczebność bakterii grupy *coli* wszystkie należą do kategorii A2. W żadnym ze zbiorników nie odnotowano liczby bakterii grupy *coli* niższej niż 50 w 100 cm³ badanej wody, oraz wyższej niż 5 000 w 100 cm³ wody.

Analizując wyniki oznaczania liczby bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego stwierdzono, że zbiorniki również klasyfikują się głównie do kategorii A2. Biorąc jednak pod uwagę pojedyncze wyniki liczby bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego z dnia 17 października 2013 r. zbiorniki w Parku Planty oraz Lubomirskich mogłyby się zaliczać do kategorii A1, gdyż liczba tych bakterii nie przekroczyła w tym dniu 20 na 100 cm³ wody.

Porównując uzyskane wyniki z wymaganiami stawianymi liczbie paciorkowców kałowych również uznano, że wody wszystkich czterech badanych zbiorników należą do kategorii A2. Podobnie jak w przypadku bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego, biorąc pod uwagę pojedyncze wyniki, zbiorniki w Parku Planty oraz Lubomirskich w dniach 08 lipca 2013 r. oraz 17 października 2013 r. odpowiadały kategorii A1, gdyż nie przekroczyły wtedy podanej w Rozporządzeniu granicy 20 komórek w 100 cm³ badanej wody.

Drugim dokumentem, do którego wymagań porównano uzyskane wyniki, było Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli. W tabeli 9 przedstawione zostały narzucone przez to Rozporządzenie wymagania jakim musi odpowiadać woda aby zaklasyfikowana została do poszczególnych zakresów jakości [17].

Tabela 9. Wymagania mikrobiologiczne dla wód powierzchniowych w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli

Parametr	Jakość doskonała	Jakość dobra
Enterokoki (NPL/100ml)	200	400
<i>Escherichia coli</i> (NPL/100 ml)	500	1 000

Źródło: Dz. U. 2011 nr 86 poz. 478

Porównując wyniki badań czterech zbiorników wodnych z wyżej wymienionymi wymaganiami stwierdzono, że pod względem ilości enterokoków w badanych wodach, wszystkie zbiorniki klasyfikują się do wód o jakości doskonałej. W żadnym ze zbiorników nie zostało przekroczone NPL równe 200. Zgodnie z powyższą analizą, wszystkie zbiorniki mogą być wykorzystywane jako kąpielisko lub miejsce do kąpieli.

W niniejszej pracy nie została określona liczba bakterii z gatunku *Escherichia coli*, dlatego też nie było możliwości porównania wyników badań w pracy, z wymaganiami jakie stawia Rozporządzenie względem tych bakterii. Pomimo braku oznaczenia bakterii z gatunku *Escherichia coli*, wyżej wymienione wymagania pod jej względem, porównano z wynikami jakie zostały uzyskane w oznaczeniu bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki, woda w dwóch badanych zbiornikach w Parku Planty i Zalewie Dojlidzkim mogłaby się zaliczać do wody o jakości doskonałej gdyż w obu tych zbiornikach ilość bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego nie przekroczyła NPL równego 500 w 100cm³ wody. Pozostałe dwa zbiorniki przekroczyły wymagania dla wód o jakości doskonałej więc kwalifikują się do wód o jakości dobrej. Zgodnie z tą analizą wszystkie cztery zbiorniki mogą być wykorzystywane jako kąpielisko lub miejsce do kąpieli.

Przeprowadzone badania wykazały, że stan wody w czterech zbiornikach jest różny w zależności od pory roku, jego umiejscowienia oraz sposobu użytkowania. Względnie wysokie wartości wskaźnika grupy *coli* oraz ogólnej liczby bakterii mogą świadczyć o potencjalnym zagrożeniu obecnością drobnoustrojów chorobotwórczych dla człowieka. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że ilość tych bakterii uwarunkowana jest głównie porą roku, gdyż ich największa liczebność została wykryta 11 września 2013 r. W dodatku tak wysokie wartości nie utrzymują się w zbiornikach na tyle długo by mogły stwarzać poważne zagrożenie. Stan żadnego ze zbiorników nie jest niepokojący, a ich zanieczyszczenia nie są na tyle wysokie by należało podjąć środki w sprawie ich natychmiastowego oczyszczania. Porównując uzyskane wyniki z wymaganiami jakie powinny spełniać wody wykorzystywane do zaopatrzenia ludności uznano,

że wody są w stanie dobrym. Świadczy o tym uplasowanie się ich w kategorii A2, która określa wody wymagające średnio zaawansowanych procesów jej uzdatniania.

Wszystkie badane zbiorniki wodne, pomimo różnego sposobu użytkowania oraz różnym ich umiejscowieniu na terenie Białegostoku, charakteryzują się wzrostem bakterii w okresie letnim oraz spadkiem ich liczby w okresie jesiennym. Wszystkie mogą być wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia, oraz prawdopodobnie jako kąpielisko lub miejsce wykorzystywane do kąpieli.

4. Wnioski

1. Oznaczanie wskaźników stanu sanitarnego wód jest bardzo ważnym badaniem, gdyż dzięki jego wynikom można stwierdzić czy w badanych wodach znajdują się bakterie chorobotwórcze lub potencjalnie chorobotwórcze.
2. Oznaczano ogólną liczbę bakterii w wodach metodą płytkową na podłożu agarowym. We wszystkich czterech zbiornikach wykryto zarówno bakterie mezofilne jak i psychrofilne. Najwięcej bakterii mezofilnych wykryto w dniu 08 lipca 2013 r. w zbiorniku przy Galerii Atrium, najmniej w dniu 02 lipca 2013 r. w zbiorniku w Parku Planty. Najwięcej bakterii psychrofilnych wykryto w dniu 08 lipca 2013 r. w zbiorniku przy Galerii Atrium, najmniej w dniu 11 września 2013 r. w wodach Zalewu Dojlidzkiego.
3. Oznaczano liczbę bakterii grupy *coli* typu ogólnego metodą fermentacyjną probówkową. Największą liczbę bakterii grupy *coli* odnotowano w dniu 11 września 2013 r. w zbiorniku przy Galerii Atrium. Była ona równa 2 400 komórek bakteryjnych w 100 cm³ badanej wody. Najmniejszą liczbę bakterii grupy *coli* odnotowano w dniu 08 lipca 2013 w zbiorniku w Parku Lubomirskich i wynosiła ona 60 komórek bakteryjnych w 100 cm³ badanej wody.
4. Oznaczano liczbę bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego metodą fermentacyjną probówkową. We wszystkich zbiornikach wykryto obecność oznaczanych bakterii. Najwięcej bakterii grupy *coli* typu termotolerancyjnego wykryto w zbiorniku przy Galerii Atrium oraz w Parku Lubomirskich w dniu 11 września 2013 r. – 620 w 100 cm³ badanej wody. Najmniej tych bakterii wykryto w dniu 08 lipca 2013 r. w Parku Lubomirskich. Ich liczba była mniejsza niż 5 komórek bakteryjnych w 100 cm³ badanej wody.
5. Oznaczano liczbę paciorkowców kałowych na podłożu płynnym z azydkiem sodowym systemem trójpróbówkowym. Występowanie paciorkowców kałowych stwierdzono we wszystkich czterech badanych zbiornikach wodnych. Największą liczbę paciorkowców kałowych odnotowano w dniu 11 września 2013 r. w zbiorniku przy Galerii Atrium. Ich

liczba wynosiła 93 w 100 cm³ badanej wody. Najmniejszą liczbę paciorkowców kałowych wykryto w dniu 08 lipca 2013 r. w zbiornikach znajdujących się w obu parkach – w Parku Planty oraz w Parku Lubomirskich. W tym dniu liczba paciorkowców kałowych była niższa niż 3 w 100 cm³ badanej wody.

6. W przeprowadzonych badaniach wszystkich czterech zbiorników zaobserwowano sezonowe zmiany liczebności bakterii grupy *coli* oraz paciorkowców kałowych.
7. Porównano wyniki badań z wymaganiami przedstawionymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Wody wszystkich badanych zbiorników klasyfikują się do kategorii jakości A2, której to wody wymagają typowego uzdatniania w celu wykorzystywania ich do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia.
8. Porównano wyniki badań z wymaganiami przedstawionymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 08 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpieliskach i miejscach wykorzystywanych do kąpieli. Uznano że pod względem liczby paciorkowców kałowych, wody wszystkich czterech zbiorników zaliczają się do wód o jakości doskonałej dzięki czemu mogą być wykorzystywane jako kąpielisko lub miejsce do kąpieli.

Literatura

1. Mrozowska J.: *Laboratorium z mikrobiologii ogólnej i środowiskowej*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
2. Grabińska-Łoniewska A.: *Biologia środowiska*. Wydawnictwo Seidel – Przywecki, Piaseczno 2011.
3. Kunicki – Goldfinger W. J. H.: *Życie bakterii*. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2007.
4. Kołwzan B., Adamiak W., Grabas K., Pawełczyk A.: *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006.
5. Singleton P.: *Bakterie w biologii, biotechnologii i medycynie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
6. Bobrowski M.: *Podstawy biologii sanitarnej*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 2002.
7. Błaszczuk M. K.: *Mikrobiologia środowisk*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

- 2010.
8. Zmysłowska I. (red.): *Mikrobiologia ogólna i środowiskowa. Teoria i ćwiczenia*. Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko – Mazurskiego, Olsztyn 2002.
 9. Smyła A.: *Analiza sanitarna wody*. Wydawnictwo Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, Częstochowa 2002.
 10. Szewczyk E.M. (red.): *Diagnostyka bakteriologiczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
 11. Grabińska – Łoniewska A., Siński E.: *Mikroorganizmy chorobotwórcze i potencjalnie chorobotwórcze w ekosystemach wodnych i sieciach wodociągowych*. Wydawnictwo Seidel – Przywecki, Warszawa 2010.
 12. Satora P.: *Escherichia coli – charakterystyka i wykrywanie w żywności. Część I. Laboratorium przemysłowe*. 11/2007, str. 20 – 23.
 13. Mizerski W., Bednarczyk B., Kawalec M.: *Słownik bakterii: ciekawych pożytecznych, groźnych*. Grupa Wydawnicza Adamantan s.c., Warszawa 2008.
 14. Pawlaczyk – Szpilowa M.: *Mikrobiologia wody i ścieków*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1980.
 15. Bobrowski M. [red.]: *Biologia Sanitarna. Materiały pomocnicze do ćwiczeń*. Wydawnictwo Politechnika Białostocka, Białystok 2002.
 16. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Dz. U. 2002 nr 204 poz. 1728
 17. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 8 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpieliskach i miejscach wykorzystywanych do kąpieli. Dz. U. 2011 nr 86 poz. 478.

Eliza Borodziuk¹, mgr inż. Beata Karolinczak²

Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska

ul. Wiejska 45A, Białystok

email: ¹eliza-borodziuk@wp.pl, ²b.karolinczak@pb.edu.pl

O wodzie, którą pijemy

Słowa kluczowe: woda wodociągowa, woda oligoceńska, woda mineralna, woda źródłana

Streszczenie: W artykule przedstawiono najważniejsze zagadnienia dotyczące wód spożywanych przez ludzi, czyli wody wodociągowej, wody oligoceńskiej oraz butelkowanej wody mineralnej i źródlanej. Scharakteryzowano zasoby wód wykorzystywane do zaopatrzenia w wodę, a także ich zanieczyszczenia wpływające na jakość czerpanej wody. Porównano jakość wód wodociągowych w wybranych miastach w Polsce. Omówiono także różnice pomiędzy różnymi wodami, a także wymagania dotyczące jakości każdej z nich. Przedstawiono wpływ makroelementów zawartych w wodzie na zdrowie człowieka. Omówiono również działanie domowych urządzeń służących do uzdatniania wody wodociągowej.

1. Wstęp

Obserwowana od niedawna moda na zdrowy styl życia przyczyniła się do zwracania coraz większej uwagi na jakość spożywanych produktów, w tym także wody. Czysta woda stała się wręcz symbolem zdrowego stylu życia. Odpowiedź na pytanie, która z nich jest zdrowa: wodociągowa czy butelkowa, mineralna czy źródłana, miękka czy twarda, nie jest jednak oczywista. Pozyskanie czystej wody nie jest zadaniem łatwym, tym bardziej, że jej zasoby zarówno na Ziemi, jak i w kraju są znacznie ograniczone.

2. Zasoby wodne na świecie i w Polsce

Hydrosfera, czyli wodna powłoka Ziemi, swoim zasięgiem obejmuje wody powierzchniowe, podziemne oraz atmosferyczne. Jej zasoby szacowane na 1,4 mld km³ są stałe [1]. Ponad 97% to wody słone, nieprzydatne do spożycia. Wody słodkie stanowią pozostałe 3%, przy czym 69% gromadzą lodowce, 30% wody gruntowe i głębinowe, a 1% rzeki z rozlewiskami i jeziorami. Jedynie 0,6% całkowitych zasobów wodnych świata to wody słodkie, mogące stanowić źródło wody pitnej [2].

Wody śródlądowe, mające charakter użytkowy, dzielą się na powierzchniowe i podziemne. Wśród wód powierzchniowych wyróżnia się wody płynące oraz wody stojące. Do wód płynących zalicza się [3]:

- wody w ciekach naturalnych, kanałach oraz w źródłach, z których cieką biorą początek;

- wody znajdujące się w jeziorach oraz innych naturalnych zbiornikach wodnych o ciągłym bądź okresowym dopływie lub odpływie wód powierzchniowych;
- wody znajdujące się w sztucznych zbiornikach wodnych usytuowanych na wodach płynących.

Wodami stojącymi są wody znajdujące się w jeziorach oraz innych naturalnych zbiornikach wodnych niezwiązanych bezpośrednio, w sposób naturalny, z powierzchniowymi wodami płynącymi [3].

Najwięcej wody powierzchniowej gromadzą jeziora i rzeki. W jeziorach znajduje się czterokrotnie więcej wody niż w rzekach. Zbiorniki te przechowują jednak zaledwie 0,1% zasobów wody na świecie [2].

Podstawowym źródłem zaopatrzenia w wodę są więc wody podziemne, które stanowią 0,6% światowych zasobów wodnych [2]. Ze względu na głębokość występowania, można je podzielić na [1]:

- wody przypowierzchniowe: występują na małych głębokościach, tworząc lokalne zabagnienia, są w dużym stopniu zanieczyszczone;
- wody gruntowe: występują na różnej głębokości, czasami wypływają na powierzchnię terenu w postaci źródeł;
- wody wgłębne: występują w warstwach wodonośnych i są pobierane na cele użytkowe. Ich zwierciadło występuje w postaci napiętej, wody te znajdują się pod ciśnieniem i wypływają po nawierceniu warstwy wodonośnej. W przypadku, gdy wysokość napiętego zwierciadła sięga powyżej powierzchni terenu, wody te określa się mianem artezyjskich. Do wód wgłębnych zaliczane są także wody oligoceńskie, czerpane z tzw. studni oligoceńskich. Ich nazwa pochodzi od średnio- i gruboziarnistych piasków glaukonitowych oligocenu, występujących na Mazowszu na głębokości około 200 metrów;
- wody głębinowe: znajdują się głęboko pod powierzchnią Ziemi, są całkowicie od niej odizolowane i niedostępne do celów użytkowych.

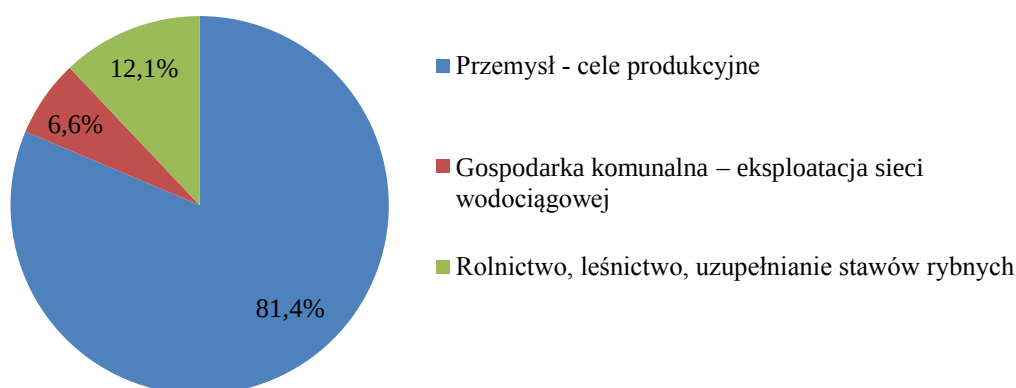
Zasoby wodne są nierównomiernie rozłożone na Ziemi. Znaczne części obu Ameryk, północnej Europy i Azji posiadają wystarczającą ilość wody. Na pozostałych obszarach występuje jej deficyt. Najdotkliwiej jest on odczuwalny w krajach północnej i środkowej Afryki, Ameryki Południowej i Azji Środkowej. Zasoby wodne w Polsce przypadające na jednego mieszkańca są mniejsze niż w krajach sąsiednich. Stanowią one zaledwie 36% średniej europejskiej [2].

Polska jest krajem zaopatrującym się w wodę w większości z wód powierzchniowych. Ich zasoby są jednak prawie trzykrotnie mniejsze niż w innych krajach europejskich. Średni jednostkowy odpływ rzeczny z terenu Polski wynosi 1660 m³/rok na mieszkańca, podczas gdy w Europie jest to 4560 m³/rok na mieszkańca. Pod względem zasobności wodnej w przeliczeniu na jednego mieszkańca wynik ten plasuje Polskę w końcówce listy państw europejskich [4].

Sieć rzeczna wód powierzchniowych na terenie kraju rozmieszczona jest w sposób nierównomierny, nieodpowiadający zapotrzebowaniu jej użytkowników. Tereny górskie i podgórskie, a także dolina Wisły i Odry są stosunkowo zasobne w wodę. Jej deficyt występuje na ponad 38% powierzchni kraju, w znacznej części na obszarze Niżu Polskiego, na którym notowane są również najniższe opady. Wieloletnia średnia opadów dla Polski wynosi 630 mm, a na obszarze Niżu Polskiego jest to zaledwie 450-500 mm. Wobec powyższego wskazane jest retencjonowanie wody na obszarach, na których okresowo występuje jej deficyt. W bardziej zasobnych w wodę państwach europejskich gromadzi się ok. 15% średniego rocznego odpływu, podczas gdy w Polsce jest to jedynie 6%. W 120 zbiornikach można zgromadzić zaledwie 3,6 mld m³ wody, co jest ilością wysoce niewystarczającą [5,6].

3. Źródła zaopatrzenia w wodę w Polsce

Głównym źródłem zaopatrzenia w wodę w Polsce są wody powierzchniowe. Według danych Głównego Urzędu Statystycznego [2013] w 2012 roku pobrano 9142,9 hm³ wody powierzchniowej, co stanowiło 84,4% całkowitej ilości pobranej wody. Strukturę wykorzystania pobranej wody powierzchniowej przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Struktura wykorzystania pobranej wody powierzchniowej w Polsce

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [2013]

Z danych przedstawionych na rysunku 1 wynika, iż najczęściej pobieranej wody powierzchniowej wykorzystuje się na cele przemysłowe ($7439,1 \text{ hm}^3$), w także w rolnictwie, leśnictwie i do uzupełniania stawów rybnych ($1102,4 \text{ hm}^3$). Stanowi to odpowiednio 81,4% i 12,1% całkowitej ilości pobranej wody powierzchniowej. W gospodarce komunalnej na cele zaopatrzenia sieci wodociągowej wykorzystano jedynie $601,4 \text{ hm}^3$, co stanowiło 6,6% całkowitej ilości pobranej wody powierzchniowej.

Dostępne do zagospodarowania zasoby wody podziemnej w Polsce wynoszą $17,436 \text{ mld m}^3/\text{rok}$, co w przeliczeniu na 1 mieszkańca daje $453 \text{ m}^3/\text{rok}$ [7]. Całkowity pobór wody podziemnej na potrzeby gospodarki narodowej w 2012 roku wyniósł $1629,8 \text{ hm}^3$, stanowiąc 15,1% całkowitego poboru wód, tj. ze źródeł powierzchniowych i podziemnych. Strukturę wykorzystania pobranej wody podziemnej przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Struktura wykorzystania pobranej wody podziemnej w Polsce

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [2013]

Z danych przedstawionych na rysunku 2 wynika, że pobór wody na cele produkcyjne wynosił $200,3 \text{ hm}^3$ i stanowił 12,3 % poboru wody podziemnej. Zasoby podziemne są przede wszystkim przeznaczone do zaopatrzenia ludności w wodę. W 2012 roku $1429,5 \text{ hm}^3$, czyli 87,7 % pobranej wody wykorzystano właśnie w tym celu.

Strukturę poboru wody na cele zaopatrzenia sieci wodociągowej przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Struktura poboru wody w celu zaopatrzenia sieci wodociągowej w Polsce

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [2013]

Polska jest krajem wykorzystującym do zaopatrzenia w wodę ludności w zdecydowanej większości wody podziemne. W 2012 roku w celu zaopatrzenia sieci wodociągowej pobrano 2030,8 hm³, z czego 1429,5 hm³, czyli aż 70,4% stanowiła woda podziemna [7]. Strukturę poboru wody w celu zaopatrzenia sieci wodociągowej według źródeł poboru w poszczególnych województwach w 2012 roku przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Pobór wody w celu zaopatrzenia sieci wodociągowej według źródeł poboru i województw w 2012 roku

Województwo	Woda powierzchniowa		Woda podziemna	
	hm ³	%	hm ³	%
POLSKA	601,4	29,6%	1429,5	70,4%
Dolnośląskie	55,6	31,7%	119,8	68,3%
Kujawsko-pomorskie	20,3	17,9%	93,2	82,1%
Lubelskie	0,1	0,1%	86,0	99,9%
Lubuskie	3,1	6,1%	47,7	93,9%
Łódzkie	8,3	5,9%	132,3	94,1%
Małopolskie	106,6	67,7%	50,9	32,3%
Mazowieckie	133,6	45,4%	160,9	54,6%
Opolskie	4,0	8,1%	45,6	91,9%
Podkarpackie	42,0	50,1%	41,8	49,9%
Podlaskie	8,5	14,3%	50,8	85,7%
Pomorskie	4,7	4,0%	112,0	96,0%
Śląskie	172,1	61,9%	105,9	38,1%
Świętokrzyskie	1,3	2,2%	56,8	97,8%
Warmińsko-mazurskie	0,2	0,3%	70,0	99,7%
Wielkopolskie	19,6	9,8%	181,3	90,2%
Zachodniopomorskie	21,4	22,3%	74,5	77,7%

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GUS [2013]

Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika, iż istnieje zależność rodzaju źródła zaopatrzenia w wodę od położenia danego województwa. Zauważa się, że w przypadku województw, których główne miasta są położone nad Wisłą (Kraków, Warszawa) lub Odrą (Wrocław, Szczecin) wzrasta udział wód powierzchniowych w strukturze poboru wody w celu zaopatrzenia sieci wodociągowej.

4. Jakość wody powierzchniowej i podziemnej

Historycznie większość miast lokalizowano nad rzekami, stanowiącymi łatwo dostępne źródło wody. Woda powierzchniowa stanowi więc zazwyczaj główne źródło ich zaopatrzenia. Aby mogła spełnić wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia, niezbędne jest poddanie jej kosztowym procesom uzdatniania [8]. Ich prowadzenie utrudnia duża zmienność składu zanieczyszczeń i temperatury wody powierzchniowej. Jej główne zanieczyszczenia stanowią zawiesiny, związki koloidalne i glony, dlatego też pierwszym procesem jej uzdatniania jest cedzenie. Zawiera ona także dużo bakterii i wirusów. W wodzie tej znajdują się również rozpuszczone związki mineralne i organiczne, produkty ich biologicznego rozkładu, trudnorozkładalne związki refrakcyjne i mikrozanieczyszczenia [9].

Warto zauważyć, iż w większości miast ta sama rzeka stanowi zarówno źródło zaopatrzenia w wodę, jak też odbiornik ścieków oczyszczonych. Ścieki oczyszczone odprowadzane do wód i do ziemi powinny spełniać wymagania w zakresie dopuszczalnego stężenia związków organicznych, których miarą są wskaźniki biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT_5) i chemicznego zapotrzebowania na tlen ($ChZT_{Cr}$), stężenia zawiesin ogólnych, azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego [10]. Konieczność usuwania innych niż wymienione substancji zanieczyszczających może wynikać z zapisów pozwolenia wodno-prawnego oczyszczalni, przy czym zwykle występuje ona zwykle przy znacznym udziale ścieków przemysłowych. Sytuację pogarsza brak ustawowego obowiązku dezynfekcji ścieków oczyszczonych.

W ściekach oczyszczonych, a zatem też w wodzie powierzchniowej są obecne substancje i związki, których stężenia nie są regulowane prawnie. Przykładem takich związków są leki i produkty ich rozkładu. Farmaceutyki znajdujące się w ściekach mogą ulegać biodegradacji podczas procesu oczyszczania, jednak metabolity powstające podczas ich rozkładu nie dają się już tak łatwo usunąć. Uzdatnianie wody zmniejsza obecność leków w wodzie, jednak nie jest w stanie usunąć ich całkowicie [11]. Stąd też w wodzie rzecznej są wykrywane niektóre leki, w tym antybiotyki, środki antydepresyjne, hormonalne środki antykoncepcyjne oraz leki przeciwnowotworowe [12]. Najczęściej obserwuje się wysokie stężenia łatwo dostępnych niesteroidowych leków przeciwzapalnych typu ibuprofen. Pod względem chemicznym leki są bardzo zróżnicowane, co utrudnia ich usuwanie, a zatem zwiększa się ryzyko ich występowania w wodzie wodociągowej [13]. Obecność żeńskich hormonów np. syntetycznych estrogenów, może wpłynąć na męskie osobniki, powodując ich feminizację, tzn. pojawienie się żeńskich cech u osobników męskich, mogących całkowicie zakłócić ich funkcje rozrodcze [14]. O skali problemu zanieczyszczenia wód środkami

hormonalnymi świadczy zaobserwowana w Wiśle feminizacja samców ryb, do której dochodzi w wyniku trwałej obecności w środowisku hormonów steroidowych [11]. Większość leków w stężeniach zbliżonych do wykrywanych w wodach powierzchniowych nie wywołuje toksyczności ostrej, ale wykazuje toksyczność przewlekłą [11]. Farmaceutyki mają zdolność do kumulowania się w organizmach żywych, przez co mogą stanowić bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia lub życia.

Do wody trafiają także produkty rozkładu narkotyków i innych środków odurzających. Podwyższone stężenia są obserwowane w trakcie wydarzeń kulturalno-sportowych. Zauważa się także wzrastające zanieczyszczenie wód filtrami UV, powszechnie stosowanymi w kosmetykach. Używanie ich przez cały rok powoduje, iż kumulują się w wodzie, a sezonowe zwiększenie ich stężenia jest obserwowane latem, co wynika ze zwiększonego zapotrzebowania na kosmetyki ochronne w tym okresie [15].

Innym zanieczyszczeniem wód powierzchniowych są spływy z powierzchni placów i ulic. W przypadku, gdy występuje kanalizacja deszczowa, pierwsza faza deszczu zmywa z powierzchni wszelkie zanieczyszczenia, np. oleje i paliwa, smary, piasek, nawozy i fekalia, które przelewami burzowymi trafiają do odbiornika [16]. Woda powierzchniowa zawiera więc wiele mikrozanieczyszczeń, które standardowo nie są w niej monitorowane oraz nie ma obowiązku ich usuwania. Istnieje więc realne ryzyko ich występowania w wodzie wodociągowej, pomimo poddawaniu jej szeregu procesów uzdatniania.

W przypadku, gdy woda powierzchniowa jest mocno zanieczyszczona, ujmuje się ją za pomocą ujęć infiltracyjnych, czyli spod dna rzeki. Przykładem takiego ujęcia jest Gruba Kaśka w Warszawie [17]. Uzdatnianie tzw. wody infiltracyjnej jest procesem łatwiejszym i tańszym od uzdatniania wody powierzchniowej czerpanej w sposób tradycyjny, ponieważ zostaje ona pozbawiona niektórych wad wody powierzchniowej, a nabiera niektórych zalet wody podziemnej [9].

Gdy zasoby wód powierzchniowych w miastach są niewystarczające, sięga się po zasoby wód podziemnych. Wsie i mniejsze miejscowości korzystają głównie z zasobów wód podziemnych. Wody te są mniej zanieczyszczone, a proces ich uzdatniania jest z reguły tańszy i prostszy [8]. Charakteryzują się one podwyższoną zawartością związków żelaza i manganu, mogą także zawierać znaczne ilości dwutlenku węgla. Do zalet wód podziemnych należy niska zawartość bakterii, ustabilizowany skład i temperatura, brak zawiesin i duża przezroczystość. Barwa tych wód jest bardzo silna bądź bardzo słaba [9]. Zawierają one również cenne dla zdrowia mikroelementy. Wody podziemne ujmowane w Polsce (ze wskazaniem na wody w obrębie czwartorzędowego piętra wodonośnego) w 70% wymagają

odżelaziania i w 55% odmanganiania. Niska dopuszczalna zawartość żelaza, manganu i azotu amonowego w wodzie wodociągowej (do 0,2 mg Fe/dm³ i 0,05 mg Mn/dm³, 0,5 mg NH₄/dm³) [18] sprawia, iż wiele stacji uzdatniania wód ma problemy z osiągnięciem tego poziomu [19].

Jakość wody, którą otrzymują końcowi odbiorcy jest w dużej mierze uzależniona od źródła jej pochodzenia. Proces uzdatniania wody polega na dostosowaniu jej składu i właściwości do wymagań wynikających z jej przeznaczenia [9].

5. Wymagania dotyczące jakości wody pobieranej z sieci wodociągowej

Jakość wody pobieranej z urządzeń i instalacji wodociągowych reguluje *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi* [18]. Jego zapisów nie stosuje się do naturalnych wód mineralnych, źródłanych i stołowych, wód leczniczych oraz wody pochodzącej z indywidualnych ujęć wody zaopatrujących mniej niż 50 osób lub dostarczających mniej niż 10 m³ wody na dobę.

W rozporządzeniu zostały określone podstawowe wymagania mikrobiologiczne i chemiczne oraz dodatkowe wymagania mikrobiologiczne, organoleptyczne, fizykochemiczne oraz radiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda. Według jego zapisów, woda pobierana z urządzeń i instalacji wodociągowych, poddawana procesom uzdatniania powinna odpowiadać wymaganiom określonym w załącznikach nr 1-3 (tabele 2, 3, 4, 5, 6) oraz wymaganiom dotyczącym zawartości chloru wolnego, sumy chloranów i chlorynów oraz ozonu, określonym w załączniku nr 4 (tabela 7).

Tabela 2. Podstawowe wymagania mikrobiologiczne. Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda

Lp.	Parametr	Najwyższa dopuszczalna wartość	
		liczba mikroorganizmów [jtk]	objętość próbki [ml]
1.	<i>Eschericia coli</i>	0	100
2.	Enterokoki	0	100

Źródło: Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417 – załącznik nr 1

Tabela 3. Podstawowe wymagania chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda

Lp.	Parametry	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Jednostka
1.	Akryloamid	0,10	µg/l
2.	Antymon	0,005	mg/l

3.	Arsen	0,010	mg/l
4.	Azotany	50	mg/l
5.	Azotyny	0,50	mg/l
6.	Benzen	1,0	µg/l
7.	Benzo(a)piren	0,010	µg/l
8.	Bor	1,0	mg/l
9.	Bromiany	0,010	mg/l
10.	Chlorek winylu	0,50	µg/l
11.	Chrom	0,050	mg/l
12.	Cyjanki	0,050	mg/l
13.	1,2-dichloroetan	3,0	µg/l
14.	Epichlorohydryna	0,10	µg/l
15.	Fluorki	1,5	mg/l
16.	Kadm	0,005	mg/l
17.	Miedź	2,0	mg/l
18.	Nikiel	0,020	mg/l
19.	Ołów	0,010	mg/l
20.	Pestycydy	0,10	µg/l
21.	Σ pestycydów	0,50	µg/l
22.	Rtęć	0,001	mg/l
23.	Selen	0,010	mg/l
24.	Σ trichloroetenu i tetrachloroetenu	10	µg/l
25.	Σ Wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	0,10	µg/l
26.	Σ THM	100	µg/l

Źródło: Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417 – załącznik nr 2

Tabela 4. Wymagania mikrobiologiczne

Lp.	Parametr	Najwyższa dopuszczalna wartość parametru w próbce wody	
		Liczba organizmów [jtk]	Objętość próbki [ml]
1.	Bakterie grupy coli	0	100
2.	Ogólna liczba mikroorganizmów w 36°C+/-2°C po 48 h	50	1
3.	Ogólna liczba mikroorganizmów w 22°C+/-2°C po 72 h	100	1
4.	<i>Clostridium perfringens</i> (łącznie ze sporami)	0	100

Źródło: Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417 – załącznik nr 3

Tabela 5. Wymagania organoleptyczne i fizykochemiczne

Lp.	Parametr	Dopuszczalne zakresy wartości	Jednostka
1.	Amonowy jon	0,50	mg/l
2.	Barwa	15	mg/l
3.	Chlorki	250	mg/l
4.	Glin	0,200	mg/l
5.	Mangan	0,050	mg/l
6.	Mętność	1	NTU
7.	Ogólny węgiel organiczny	5,0	mg/l
8.	pH	6,5-9,5	-
9.	Przewodność	2500	μS/cm
10.	Siarczany	250	mg/l
11.	Smak	akceptowalny	-
12.	Sód	200	mg/l
13.	Utlenialność z KMnO ₄	5	mg/l
14.	Zapach	akceptowalny	-
15.	Żelazo	0,200	mg/l

Źródło: Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417 – załącznik nr 3

Tabela 6. Wymagania radiologiczne

Lp.	Parametr	Dopuszczalne zakresy wartości	Jednostka
1.	Tryt	100	Bq/l
2.	Całkowita dopuszczalna dawka	0,10	mSv/l

Źródło: Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417 – załącznik nr 3

Tabela 7. Dodatkowe wymagania chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda

Lp.	Parametry	Dopuszczalne zakresy wartości	Jednostka
1.	Bromodichlorometan	0,015	mg/l
2.	Chlor wolny	0,3	mg/l
3.	Chloraminy	0,5	mg/l
4.	Σ chloranów i chlorynów	0,7	mg/l
5.	Ozon	0,05	mg/l
6.	Formaldehyd	0,050	mg/l
7.	Ftalan dibutyłu	0,020	mg/l

8.	Magnez	30-125*	mg/l
9.	Srebro	0,010	mg/l
10.	Tetrachlorometan (czterochlorek węgla)	0,002	mg/l
11.	Σ trichlorobenzenów	0,020	mg/l
12.	2,4,6-trichlorofenol	0,200	mg/l
13.	Trichlorometan (chloroform)	0,030	mg/l
14.	Twardość	60-500**	mg/l

Źródło: Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417 – załącznik nr 4

Objaśnienia:

* Nie więcej niż 30 mg/l magnezu, jeśli stężenie siarczanów jest równe lub większe od 250 mg/l. Przy niższej zawartości siarczanów dopuszczalne stężenie magnezu wynosi 125 mg/l; wartość zalecana ze względów zdrowotnych — oznacza, że jest pożądana dla zdrowia ludzkiego, ale nie nakłada obowiązku uzupełniania minimalnej zawartości podanej w załączniku przez przedsiębiorstwo wodno-kanalizacyjne.

** W przeliczeniu na węglan wapnia; wartość zalecana ze względów zdrowotnych — oznacza, że jest pożądana dla zdrowia ludzkiego, ale nie nakłada obowiązku uzupełniania minimalnej zawartości podanej w załączniku przez przedsiębiorstwo wodno-kanalizacyjne.

Analizując przedstawione w tabeli 7 wymagania chemiczne, uwagę zwracają zapisy dotyczące zawartości magnezu w wodzie oraz jej twardości. Zawartość magnezu powinna mieścić się w zakresie od 30 do 125 mg/l, a twardość wody w przedziale od 60 do 500 mg/l w przeliczeniu na węglan wapnia. Obie wartości są zalecane ze względów zdrowotnych, jednakże przedsiębiorstwa wodno-kanalizacyjne nie mają obowiązku uzupełniania minimalnej zawartości tych składników. Zalecana ze względów zdrowotnych dobową ilość magnezu wynosi 375 mg. Oznacza to, iż jego całkowite zapotrzebowanie pokryje 12,5 litra wody, przy założeniu minimalnej zawartości pierwiastka określonej w rozporządzeniu.

Woda dostarczana przez przedsiębiorstwo wodociągowo-kanalizacyjne jest wodą zimną. Za jej podgrzew odpowiadają zwykle zakłady ciepłownicze lub kotłownie lokalne. Jakość wody ciepłej nie powinna odbiegać od jakości wody zimnej, przy czym w jej przypadku istnieje ryzyko występowania bakterii z rodzaju *Legionella*. Za naturalne miejsce ich bytowania są uważane wody powierzchniowe, podziemne, termalne i morskie oraz gleby uprawne i gliniaste, skąd mogą przedostawać się do sieci wodociągowych i ciepłowniczych. Bytują one w osadach i obrostach biologicznych przewodów, w których płynie woda o temperaturze 40° C [20]. Skażenie systemów instalacji wodnej może być okresowe, gdy dotyczy fragmentu armatury lub stałe, gdy w punktach centralnych instalacji istnieją miejsca, gdzie bakterie z rodzaju *Legionella* znalazły swoje nisze ekologiczne, w których namnażają się i skąd ciągle są wypłukiwane. Doskonałe warunki dla rozwoju tych bakterii istnieją w długich i rozgałęzionych sieciach wody ciepłej dużych budynków użyteczności publicznej, w tym w obiektach służby zdrowia takich, jak szpitale, sanatoria czy domy opieki. Bakterie te mogą wywoływać chorobę zwaną legionellozą, czyli ciężkie i mające błyskawiczny przebieg zapalenie płuc z wysoką gorączką, w

30% przypadków śmiertelne. Są one także powodem tzw. „gorączki Pontiac”, czyli łagodnej postaci pozapłucnej z gorączką i ogólnym osłabieniem, która przebiega zwykle bez komplikacji [20]. Ze względu na wysokie ryzyko występowania obu chorób, w budynkach zamieszkania zbiorowego i zakładach opieki zdrowotnej zamkniętej woda ciepła powinna odpowiadać wymaganiom przedstawionym w tabeli 8.

Tabela 8. Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać ciepła woda

Lp.	Parametr	Liczba mikroorganizmów [jtk]	Objętość próbki [ml]
1.	Legionella sp.	<100	100

Źródło: Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417.

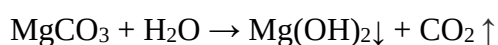
Woda opuszczając stację uzdatniania zwykle spełnia wszelkie stawiane jej wymagania. Jakość wody w punktach poboru może jednak ulec pogorszeniu ze względu na tzw. wtórne zanieczyszczenie. Infrastruktura sieci wodociągowej na większości powierzchni kraju nie była wymieniana od lat. Niskie temperatury powodują pękanie rur i inne awarie, wpływające na jakość wody dostarczanej do odbiorców. Wiek eksploatowanych sieci wpływa na namnażanie się w nich bakterii oraz na kumulowanie się zanieczyszczeń fizycznych i chemicznych. W przypadku małych wodociągów, zwłaszcza wiejskich, właściwa eksploatacja sieci wodociągowej może pozostawiać wiele do życzenia. W przypadku dużych wodociągów, częstość badań kontrolnych jakości wody jest większa. Obserwuje się także większą dbałość o stan sieci wodociągowej, co znacząco wpływa na jakość dostarczanej wody [21]. W starszych budynkach źródłem wtórnego zanieczyszczenia wody może być wewnętrzna instalacja wodociągowa. Aby zapobiec wtórnemu zanieczyszczeniu, w stacjach uzdatniania wody stosuje się większe dawki środków dezynfekujących, przy czym ich stężenia w punktach czerpalnych nie mogą przekraczać określonych w załączniku nr 4 do rozporządzenia [18]. Najprostszą domową metodą dezynfekcji wody jest jej gotowanie. Niszczy ono zawarte w niej bakterie, przy czym jednocześnie obniża twardość wody, usuwając z niej część przydatnych dla zdrowia makroelementów, takich jak wapń i magnez.

6. Twardość wody

Mianem twardości wody określa się zawartość kationów dwuwartościowych, głównie wapnia i magnezu. Twardość ogólna jest całkowitą zawartością jonów wapnia, magnezu oraz innych jonów dwuwartościowych, np. żelaza, manganu, baru, strontu. Duże stężenia magnezu oraz wapnia obecne w wodach i małe stężenia innych jonów metali dwuwartościowych

powodują, iż twardość wody w praktyce powodowana jest głównie przez jony wapnia i magnezu [22].

Twardość węglanowa jest spowodowana obecnością rozpuszczonych w wodzie węglanów, wodorowęglanów, wodorotlenków wapnia i magnezu. Nazywa się ją także twardością przemijającą, ponieważ jest usuwana w procesie gotowania wody. Wodorowęglany są nietrwałe termicznie i podczas ogrzewania przekształcają się do nierozpuszczalnych w wodzie węglanów, które wytrącają się z roztworu, tworząc tzw. kamień kotłowy. Reakcja ta przebiega w sposób następujący [23]:



Twardość niewęglanowa jest różnicą pomiędzy twardością ogólną a twardością węglanową. Spowodowana jest obecnością rozpuszczonych w wodzie chlorków, siarczanów i krzemianów wapnia i magnezu, czyli związków trwałych, pozostających w wodzie po jej podgrzaniu. Z tego względu jest nazywana twardością nieprzemijającą [22].

Twardość spożywanej wody, czyli zawartość soli wapnia i magnezu, znacząco wpływa na zdrowie ludzi. Substancje rozpuszczone w wodzie, w tym także te składające się na twardość, są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu. Biopierwiastki z wody są wchłaniane w sposób bardziej efektywny niż z innych źródeł, ponieważ występują w formie zdysocjowanej, przez co są łatwiej absorbowane przez przewód pokarmowy. Woda jest w stanie pokryć 10-15% dobowego zapotrzebowania na sole mineralne [24].

Do podstawowych makroskładników zawartych w wodzie zalicza się: wodorowęglany, siarczany, chlorki, sól, potas, wapń, magnez. Stanowią one ponad 90% substancji rozpuszczonych w wodach naturalnych. Wpływ poszczególnych substancji na organizm przedstawia się następująco [25, 26]:

- jony wodorowęglanowe (HCO_3^-) wpływają na równowagę przewodu pokarmowego, przyspieszając i ułatwiając trawienie;
- jony siarczanowe (SO_4^{2-}), a dokładniej zawarta w nich siarka poprawia funkcjonowanie komórek, wchodzi także w skład wielu enzymów;
- jony chlorkowe (Cl^-) występujące przeważnie w postaci soli kuchennej (NaCl) są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu ponieważ utrzymują prawidłowe ciśnienie osmotyczne w komórkach oraz wpływają na poprawę procesu trawienia, w nadmiarze są jednak szkodliwe;

- jony sodowe (Na^+) umożliwiają skurcze mięśni oraz wymianę wody między komórką a substancją międzykomórkową, a wraz z jonami potasowymi tworzą tzw. pompę sodowo-potasową dostarczającą składniki odżywcze do komórek naszego ciała, ich niedobór wpływa na osłabienie całego organizmu;
- jony potasowe (K^+) regulują poziom wody w komórkach oraz ciśnienie osmotyczne, są odpowiedzialne za przesyłanie impulsów nerwowych oraz skurcze mięśni, ich niedobór powoduje osłabienie, spadek ciśnienia krwi, zmęczenie oraz nerwowość;
- jony wapniowe (Ca^{2+}) budują kości i zęby, wpływają na pracę mięśni i układu nerwowego, regulują pracę serca, są aktywatorem wielu enzymów, uczestniczą w przekazywaniu impulsów bioelektrycznych w procesie rozwoju płodu, są niezbędne w procesie krzepnięcia krwi, działają także przeciwozbrękowo, przeciwalergicznie i przeciwzapalnie;
- jony magnezowe (Mg^{2+}) stanowią budulec kości i komórek mięśniowych, wpływają na równowagę układu nerwowego oraz uczestniczą w budowie enzymów katalizujących podstawowe procesy życiowe organizmu, budują korę mózgową w okresie rozwoju płodowego dziecka, w przypadku ich niedoboru następują zaburzenia w funkcjonowaniu całego ustroju.

Ważną rolę w organizmie spełnia także jod występujący w wodzie jako mikroelement, czyli pierwiastek rzadki, nieprzekraczający 1% zawartości ogólnej minerałów. Jest on odpowiedzialny za pracę mózgu, znacząco wpływając na poziom inteligencji. Niedobór jodu jest przyczyną niedoczynności tarczycy, powodując powiększenie gruczołu, a także skutkuje zaburzeniami nastroju, drażliwością i problemami z koncentracją [24]. Pierwiastek ten ma bardzo duże znaczenie dla prawidłowego rozwoju płodu. Zbyt małe spożycie jodu przez kobiety ciężarne może mieć poważne konsekwencje w postaci opóźnienia rozwoju psychofizycznego dziecka [27].

Spożywanie wody miękkiej, czyli pozbawionej opisanych powyżej makroelementów, ma niekorzystny wpływ na organizm. Zwiększa się ryzyko zapadnia na choroby serca, pojawia się także niekorzystny wpływ na gospodarkę lipidową. Organizm ze zwiększoną intensywnością wydala sole. Śmiertelność z powodu chorób serca jest o 20% wyższa u osób pijących wodę miękką w porównaniu z osobami spożywającymi wodę twardą [28]. Jako przykład można tu podać spożywających twardą wodę mieszkańców Gruzji, którzy rzadko zapadają na choroby miażdżycowe i dożywają sędziwego wieku. Natomiast pijący miękką wodę polodowcową Finlandczycy częściej zapadają na choroby serca i umierają w młodym wieku. By zaradzić temu problemowi, władze fińskie opracowały program profilaktyczny „Nord Kareliia”, który miał za

zadanie suplementowanie wody wodociągowej minerałami. W ciągu 25 lat liczba zgonów z powodu chorób serca uległa obniżeniu o 75% [29].

Zjawisko występowania twardości w wodzie wodociągowej jest jednak niekorzystne dla sprzętu gospodarstwa domowego, a zwłaszcza urządzeń stosowanych w przemyśle. Woda twarda zwiększa zużycie środków czyszczących, w czasie prania jest możliwe osadzanie się jonów wapnia i magnezu na ubraniach. Na sprzęcie gospodarstwa domowego pojawia się kamień. Obserwuje się także przyspieszoną korozję wymienników ciepła [22].

7. Porównanie jakości wody wodociągowej w wybranych miastach

W tabeli 9 przedstawiono wyniki badań prowadzonych w ramach monitoringu kontrolnego przez Zakład Gospodarki Komunalnej w Lipsku, Wodociągi Białostockie, Wodociągi Krakowskie oraz Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Szczecinie. Zakres przeprowadzonych badań jest różny, co wynika z zapisów załącznika nr 5 do rozporządzenia [18], regulującego minimalny zakres badań parametrów objętych monitoringiem kontrolnym w zależności od rodzaju pobieranej wody (powierzchniowej lub podziemnej).

Tabela 9. Wyniki badań jakości wody ujmowanej ze źródeł powierzchniowych w wybranych miastach

Lp.	Parametr	Jednostka	Białystok (¹)	Szczecin (²)	Kraków (³)	Zawartość dopuszczalna według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 [18]
1.	Barwa	mgPt/l	<5,0	<5,0	2,0	15
2.	Mętność	NTU	<0,20	0,15	0,13	1
3.	Odczyn	-	7,1	7,74	7,7	6,5-9,5
4.	Chlorki	mg/l	10,9	48,5	26,1	250
5.	Amonowy jon	mg/l	<0,1	<0,05	<0,015	0,5
6.	Azotyny	mg/l	<0,03	<0,01	<0,01	0,5
7.	Azotany	mg/l	5,2	1,7	13,6	50
8.	Twardość ogólna	mgCaCO ₃ /l	202	254	282	60-500
9.	Wapń	mg/l	-	68,2	81	-
10.	Magnez	mg/l	-	16,35	8,3	30-125
11.	Żelazo ogólne	mg/l	<0,02	0,02	<0,025	0,2
12.	Potas	mg/l	-	6,64	-	-
13.	Sód	mg/l	-	30,0	-	-
14.	Mangan	mg/l	<0,02	0,02	<0,015	0,05

15.	Chloroform	µg/l	p.g.o.	-	<0,3	30,0
16.	Utlenialność	mg/l	2,0	-	<0,5	5,0

p.g.o. – poniżej granicy oznaczalności

⁽¹⁾Białystok, ujęcie Pietrasze (01.2014), źródło: Wodociągi Białostockie

⁽²⁾Szczecin, ujęcie Miedwie (12.2013), źródło: Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Szczecinie

⁽³⁾Kraków, ujęcie Rudawa (01.2014), źródło: Wodociągi Krakowskie

Tabela 10. Wyniki badań jakości wody ujmowanej ze źródeł podziemnych w wybranych miastach

Lp.	Parametr	Jednostka	Lipsk ⁽¹⁾	Białystok ⁽²⁾	Szczecin ⁽³⁾	Zawartość dopuszczalna według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 [18]
1.	Barwa	mgPt/l	<5,0	<5,0	5	15
2.	Mętność	NTU	0,52	<0,20	0,17	1
3.	Odczyn	-	8,0	7,4	7,85	6,5-9,5
4.	Chlorki	mg/l	12,9	8,4	8,6	250
5.	Amonowy jon	mg/l	<0,18	<0,1	<0,38	0,5
6.	Azotany (III)	mg/l	0,02	<0,03	<0,01	0,5
7.	Azotany (V)	mg/l	40,7	4,9	1,07	50
8.	Twardość ogólna	mgCaCO ₃ /l	-	232	189	60-500
9.	Wapń	mg/l	-	-	59,44	-
10.	Magnez	mg/l	-	-	9,07	30-125
11.	Żelazo ogólne	mg/l	<0,05	<0,02	0,03	0,2
12.	Potas	mg/l	-	-	2,18	-
13.	Sód	mg/l	-	-	24,28	-
14.	Mangan	mg/l	<0,008	0,028	0,03	0,05
15.	Chloroform	µg/l	-	22,9	-	30,0
16.	Utlenialność	mg/l	0,67	2,5	-	5,0

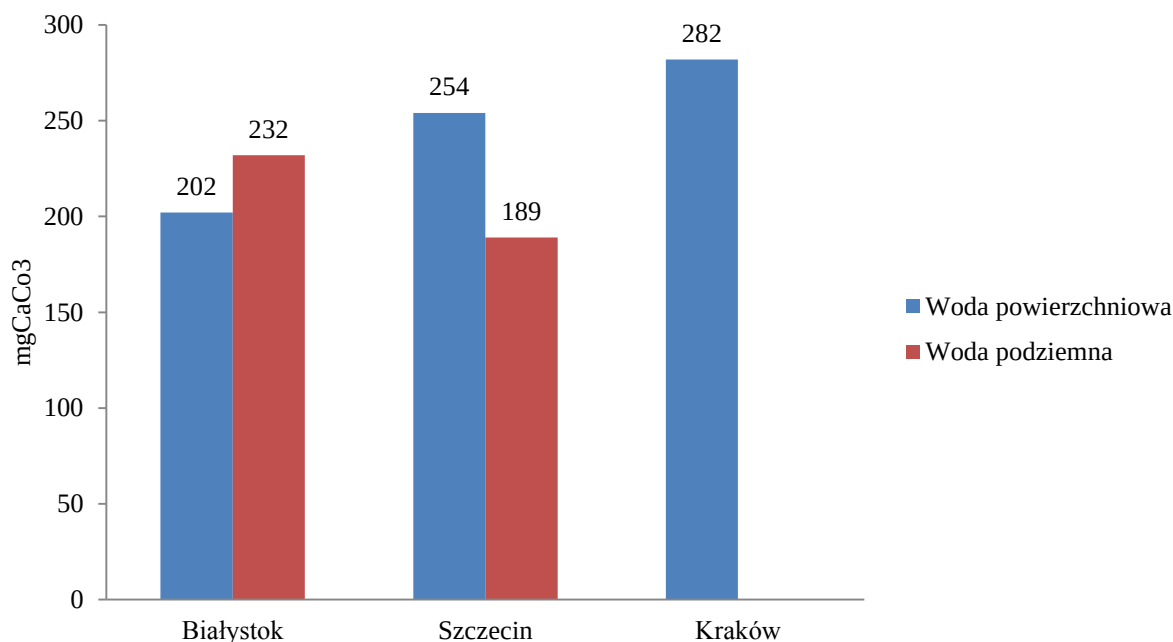
⁽¹⁾Lipsk, hydrofornia Skieblewo (05.2013), źródło: Zakład Gospodarki Komunalnej w Lipsku

⁽²⁾Białystok, ujęcie Jurówce (01.2014), źródło: Wodociągi Białostockie

⁽³⁾Szczecin, ujęcie Skolwin (12.2013), źródło: Zakład Wodociągów i Kanalizacji w Szczecinie

Analizując przedstawione w tabelach 9 i 10 wyniki badań jakości wody podawanej do sieci wodociągowej zauważa się występowanie pewnych różnic w jakości uzdatnionej wody powierzchniowej i podziemnej. W przypadku wody powierzchniowej są obserwowane wyższe stężenia jonów chlorkowych, co wiąże się z większym pierwotnym zanieczyszczeniem bakteriologicznym tej wody. Dodawanie większych dawek środków dezynfekujących zabezpiecza wodę przed wtórnym zanieczyszczeniem. Podwyższona zawartość jonów azotanowych (V) może wskazywać na kontakt wody surowej z nawozami azotowymi lub ściekami. Szczególnie wysoka zawartość azotanów jest obserwowana w wodzie podziemnej

pobieranej w Lipsku. Porównując wodę powierzchniową i podziemną ze Szczecina zauważa się, że więcej potasu występuje w uzdatnionej wodzie podziemnej, a więcej sodu w powierzchniowej. Wyższe stężenia wapnia i magnezu są obserwowane w analizowanej wodzie podziemnej, przy czym nie obserwuje się znacznych różnic pomiędzy twardością wody z ujęć powierzchniowych i podziemnych, co przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4. Twardość wody wodociągowej w wybranych miastach

Źródło: opracowanie własne na podstawie wyników badań z Wodociągów Białostockich, Krakowskich oraz Zakładu Wodociągów i Kanalizacji w Szczecinie

W przypadku analizowanych ujęć wody w poszczególnych miastach twardość wody mieściła się w przedziale zalecanym ze względów zdrowotnych przez rozporządzenie [18]. Wody w Białymstoku i Szczecinie pochodzące z ujęć powierzchniowych oraz woda w Krakowie są klasyfikowane jako średnio twarde (200-350 mgCaCO₃/l), natomiast woda z ujęcia podziemnego w Szczecinie jest klasyfikowana jako woda miękka (100-200 mgCaCO₃/l).

Warszawa jest miastem, w którym powszechnie dostępne są studnie oligoceńskie. Wielu mieszkańców, ze względu na różnice w smaku i w zawartości minerałów, upodobało sobie korzystanie z tych ujęć. Woda ta jest uzdatniana za pomocą prostych urządzeń: filtrów, odżelaziaczy i odmanganiaczy. Podobnie jak woda wodociągowa, również woda ze studni oligoceńskich podlega kontroli, przy czym częstotliwość przeprowadzanych badań jest zdecydowanie niższa w porównaniu do wody wodociągowej (raz na dwa miesiące). W tabeli 11 przedstawiono wyniki badań wody ze studni oligoceńskiej przy ul. Obrońców Tobruku na warszawskim Bemowie.

Tabela 11. Wyniki badań jakości wody ujmowanej ze studni oligoceńskiej przy ul. Obrońców Tobruku w Warszawie

Lp.	Oznaczenie	Jednostka	Wartość parametru	Zawartość dopuszczalna według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007[18]
Wskaźniki mikrobiologiczne				
1.	Liczba bakterii grupy coli w 100 ml wody	jtk	0	0
2.	Liczba bakterii Escherichia coli w 100 ml wody	jtk	0	0
3.	Liczba enterokoków w 100 ml wody	jtk	0	0
Wskaźniki chemiczne				
4.	Amoniak	mg/l	<0,10	0,50
5.	Twardość	mg/l	344 +/- 10	60-500
6.	Azotany (III)	mg/l	<0,006	0,50
7.	Azotany (V)	mg/l	11 +/- 1	50
8.	Mangan	µg/l	10,3 +/- 1,0	50
9.	Chlorki	mg/l	39 +/- 2	250
10.	Utlenialność z KMnO ₄	mg/l	2,56 +/- 0,33	5,0
11.	Żelazo	µg/l	<20	200
Wskaźniki fizyczne				
12.	Barwa (Pt)	mg/l	5+/-1	15
13.	Odczyn pH	-	6,7 +/- 0,2	6,5-9,5
14.	Mętność	NTU	0,37 +/- 0,05	1,0
15.	Smak w temp. 23°C +/- 3°C	-	nie oznaczono	akceptowalny
16.	Zapach w temp. 23°C +/- 3°C	-	nieakceptowany	akceptowalny

Źródło: Opracowanie własne na podstawie sprawozdań z badań wody wykonanych na zlecenie Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Warszawie

Należy podkreślić, iż zarówno woda oligoceńska, jak i woda wodociągowa spełnia wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Woda oligoceńska jest jednak wodą pierwotnie czystą, a uzdatnianie wody powierzchniowej wymaga stosowania znacznych dawek środków dezynfekujących, które mogą wpływać na jej smak. Dlatego też

walory smakowe spożywanej wody są kwestionowane przez niektórych konsumentów. Aby je polepszyć, są stosowane domowe urządzenia do uzdatniania wody wodociągowej.

8. Domowe urządzenia do uzdatniania wody wodociągowej

W ostatnich latach szerokie zastosowanie znalazły domowe filtry doczyszczające już uzdatnioną wodę wodociągową. Wykorzystuje się w nich wkłady filtracyjne, wśród których najbardziej popularne są wkłady węglowe. Uzdatnienie może odbywać się bezpośrednio na wewnętrznej sieci wodociągowej, przy bateriach lub poprzez zastosowanie filtrów dzbankowych [30].

Bardziej zaawansowane urządzenia wykorzystują proces odwróconej osmozy. Urządzenia te eliminują z wody najczęściej nie tylko szkodliwe mikrozanieczyszczenie, takie jak metale ciężkie, pestycydy, azotany i żelazo, ale również korzystne dla zdrowia sole mineralne. Skład mineralny wody uzdatnionej taką metodą jest porównywalny do wody destylowanej. Nie powinna być ona spożywana przez ludzi, gdyż nie spełnia wymagań w zakresie twardości wody, nawet po zastosowaniu filtra mineralizującego [25]. Ponadto nie jest ona w stanie zachować stabilności chemicznej ani biologicznej. Jest także agresywna wobec materiałów, z którymi ma styczność [31].

9. Wody butelkowane – mineralne, źródlane i stołowe

Wody butelkowane można podzielić na mineralne, źródlane oraz stołowe. Nie podlegają one zapisom wcześniej omawianego rozporządzenia [18]. Standardy jakie powinny spełniać określa natomiast *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 roku w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód stołowych* [32]. W rozporządzeniu tym zostały określone wymagania, jakie powinny spełniać poszczególne rodzaje tych wód, w tym wymagania mikrobiologiczne, dopuszczalna zawartość składników mineralnych, warunki poddawania wód procesom ich usuwania lub nasycania dwutlenkiem węgla. Określa ono także zakres badań, sposób przeprowadzania oceny i kwalifikacji rodzajowej wód, a także wymagania dotyczące ich oznakowania i reklamy. Przedstawiono w nim także wymagania higieniczne dotyczące wydobywania, transportu i rozlewu tych wód.

Rozpoczynając rozważania dotyczące jakości wód butelkowych należy przywołać definicje wody mineralnej, źródlanej i stołowej. Szczególną uwagę należy zwrócić na zmienioną w 2010 roku definicję wody mineralnej. Według ustawy z dnia 8 stycznia 2010 roku wprowadzającej zmiany do ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia brzmi ona następująco: „Naturalna woda mineralna to woda podziemna, wydobywana jednym

lub kilkoma otworami naturalnymi bądź wierconymi, różniąca się od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi pierwotną czystością pod względem chemicznym i mikrobiologicznym oraz charakterystycznym stabilnym składem mineralnym, a w określonych przypadkach także właściwościami mającymi znaczenie fizjologiczne, powodującymi korzystne oddziaływanie na zdrowie ludzi.” Poprzednia definicja nie zawierała słów „w określonych przypadkach” [33], w związku z tym naturalną wodą mineralną była woda wywierająca korzystny wpływ na zdrowie ludzkie w każdym przypadku, czyli taka, która zawierała powyżej 1000 mg/dm³ rozpuszczonych składników mineralnych lub w określonym stężeniu jeden ze składników mających znaczenie fizjologiczne np. wapń albo magnez [34]. Obecnie zaś, aby woda mogła być określana mianem mineralnej nie musi zawierać określonej ilości składników mineralnych, musi mieć za to stały skład. Biorąc pod uwagę kryterium ogólnej zawartości składników mineralnych wody dzieli się na bardzo niskozmineralizowane (całkowita mineralizacja do 50 mg/l), niskozmineralizowane (całkowita mineralizacja od 50 do 500 mg/l), średnio zmineralizowane (całkowita mineralizacja od 500 do 1500 mg/l) oraz wysoko zmineralizowane (całkowita mineralizacja powyżej 1500 mg/l) [35].

Rozporządzenie [32] nakłada na producentów wód obowiązek informowania na etykiecie o stopniu mineralizacji wody, zawartości charakterystycznych składników mineralnych w litrze, nazwie i położeniu utworu stanowiącego ujęcie, procesach, jakim woda jest poddawana oraz stopniu nasycenia dwutlenkiem węgla.

Oprócz wody mineralnej na rynku wód butelkowych jest dostępna również woda źródłana. Według obecnie obowiązującej definicji, woda źródłana to „woda podziemna wydobywana jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi, pierwotnie czysta pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, nieróżniąca się właściwościami i składem mineralnym od wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” [36]. Od wody mineralnej odróżnia ją fakt, iż nie musi ona charakteryzować się stałością składu [32]. W świetle przepisów prawnych wody źródlane nie powinny zawierać na etykiecie informacji o zawartości charakterystycznych składników mineralnych w litrze wody oraz ogólnej zawartości rozpuszczonych składników mineralnych.

Trzecim rodzajem wody wymienionym w rozporządzeniu [32] jest woda stołowa, czyli „woda powstała przez dodanie naturalnej wody mineralnej lub soli mineralnych zawierających co najmniej jeden składnik mający znaczenie fizjologiczne, taki jak: sól, magnez, wapń, chlorki, siarczany, wodorowęglany, lub węglany do wody źródlanej lub wody źródlanej lub soli mineralnych do naturalnej wody mineralnej” [36].

Wybierając wodę do picia należy zwrócić uwagę na skład mineralny podany na etykiecie i dopasować go do potrzeb organizmu, uzależnionych od wieku, stanu zdrowia i stopnia aktywności fizycznej. Najbardziej wartościowe są wody wysoko zmineralizowane, które ze względu na znaczą ilość biopierwiastków (magnez, wapń, sód, jod) są w stanie uzupełnić ich niedobory w organizmie, pokrywając co najmniej 15% dziennego zapotrzebowania [35]. Woda spożywana przez kobiety w ciąży i karmiące matki powinna zawierać dużo składników mineralnych, a wśród nich magnez, wapń, sód i jod, niezbędne do prawidłowego przebiegu ciąży oraz warunkujące prawidłowy rozwój płodu i dziecka [27]. Sportowcom natomiast zaleca się spożywanie wody niegazowanej zawierającej znaczne ilości wodorowęglanów i siarczanów sodu i magnezu. Woda gazowana może powodować fizjologiczne zaburzenia w organizmie np. zamknięcie przepony, co prowadzi do powstawania kolek [26].

Wody średnio zmineralizowane zawierają umiarkowaną ilość biopierwiastków, nie naruszają zatem równowagi elektrolitycznej organizmu i można je pić w dowolnych ilościach. Nadają się do spożycia także przez kobiety w ciąży, matki karmiące oraz dzieci. Mogą spełniać funkcje profilaktyczną, a zawartość poszczególnych składników mineralnych może pokryć 10 % dobowego zapotrzebowania [35].

Wody mineralne nisko zmineralizowane posiadają śladowe ilości składników mineralnych. Można je pić w niewielkiej ilości, w większej mogą być niekorzystne dla zdrowia. Woda uboga w składniki mineralne chłonie i wypłukuje je z organizmu. Wody niskozmineralizowane mogą być spożycie przez niemowlęta, a także dzieci do trzeciego roku życia. Stanowią one także alternatywę dla wód wodociągowych wykorzystywanych do gotowania potraw, parzenia kawy i herbaty [26, 35].

Wody stołowe służą celom profilaktyczno-zdrowotnym. Są one zasobne w magnez i wapń oraz jod, przy czym nie posiadają znacznych ilości wodorowęglanów. Można je pić bez żadnych ograniczeń.

Specjalną kategorią wód są wody lecznicze zawierające ponad 4000 mg/l składników mineralnych. Ich lecznicze działanie jest potwierdzone badaniami. Mogą one być stosowane według wskazań lekarskich. Wody te m. in. poprawiają metabolizm i łagodzą dolegliwości żołądkowe. Nie nadają się do codziennego użytku, w większych ilościach mogą być szkodliwe [37].

Kwestią sporną jest szkodliwość sodu zawartego w wodach mineralnych, a także wpływ spożywania wody gazowanej na zdrowie człowieka. Zawartość sodu w wodzie jest zdecydowanie mniejsza niż w innych produktach spożywczych i nie przyczynia się do jego

nadmiaru w organizmie. Dwutlenek węgla zawarty w wodzie gazowanej szkodzi jedynie osobom cierpiącym na schorzenia układu pokarmowego i stany zapalne gardła. Osoby zdrowe twierdzą wręcz, iż poprawia on walory smakowe spożywanej wody. Ma też działanie bakteriostatyczne [25].

10. Wnioski

1. Ponad 81% całkowitej ilości wody pobranej w Polsce stanowi woda powierzchniowa, przy czym jest ona wykorzystywana głównie na cele przemysłowe. Na cele zaopatrzenia w wodę ludności w ponad 70% jest wykorzystywana woda podziemna.
2. Jakość wody, którą otrzymują końcowi odbiorcy jest w dużej mierze uzależniona od źródła jej pochodzenia. Zarówno woda wodociągowa ujmowana ze źródeł podziemnych i powierzchniowych, jak i woda oligoceńska spełniają wszystkie wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
3. W dużych miastach sieć wodociągowa jest zasilana głównie uzdatnioną wodą powierzchniową ujmowaną z rzeki, która jednocześnie może być odbiornikiem ścieków oczyszczonych. Jest ona więc często zanieczyszczona farmaceutykami i ich metabolitami, których dopuszczalne stężenia nie są określone prawnie. Uzdatnianie wody powierzchniowej wymaga zastosowania chemicznych środków dezynfekujących. Woda podziemna, stanowiąca główne źródło zaopatrzenia w wodę w mniejszych miejscowościach, a także ujmowana w ze studni oligoceńskich jest mniej narażona na działanie zanieczyszczeń antropogenicznych. Jej główne zanieczyszczenia stanowią żelazo i mangan, usuwane w prostych procesach fizycznych.
4. Woda twarda ma korzystny wpływ na organizm ludzki, ale niekorzystnie wpływa na urządzenia gospodarstwa domowego. Montowane na instalacjach wewnętrznych filtry, działające w oparciu o proces odwróconej osmozy, usuwają z niej nie tylko mikrozanieczyszczenia, ale także korzystne dla zdrowia minerały.
5. Wody butelkowane, wśród których wyróżnia się wody źródlane, mineralne, stołowe i lecznicze są wodami pierwotnie czystymi. Woda mineralna cechuje się stałością składu, natomiast skład wody źródlanej ulega znacznym wahaniom. Woda mineralna może także, aczkolwiek nie musi, posiadać właściwości korzystnie oddziałujące na zdrowie ludzi. Obie wody mogą mieć podobną zawartość składników mineralnych, przy czym ze względu na zmienność składu wody źródlanej nie powinien być on podawany na etykiecie.
6. Dokonując wyboru wody do spożycia należy mieć na uwadze wiek, stan zdrowia, stopień aktywności fizycznej oraz zapotrzebowanie organizmu na składniki mineralne.

Literatura:

1. Bajkiewicz-Grabowska E., Mikulski Z.: *Hydrologia ogólna*. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1996.
2. Strona Regionalnego Zarządu Gospodarki Wodnej w Krakowie: www.krakow.rzgw.gov.pl (data dostępu 21.02.2014).
3. *Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne* (Dz. U. 2001, nr 115, poz. 1229).
4. Portal Resortu Środowiska: www.ekoportal.gov.pl (data dostępu 21.02.2014).
5. *Strategia gospodarki wodnej w Polsce*. Opracowanie na zlecenie MOŚZNiL, Hydroprojekt, Warszawa 1996.
6. Miłaszewski R.: *Ekonomika ochrony wód powierzchniowych*. Fundacja Ekonomistów Środowiska i Zasobów Naturalnych, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 2003.
7. Główny Urząd Statystyczny: *Ochrona Środowiska 2013. Informacje i opracowania statystyczne*. Warszawa 2013.
8. Rauba E.: *Koszty operatorów usług wodnych w Polsce*, w: *Materiały do studiowania ekonomiki zaopatrzenia w wodę i ochrony wód* (red. R. Miłaszewski, M. Cygler), Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 2008.
9. Magrel L.: *Uzdatnianie wody i oczyszczanie ścieków: urządzenia, procesy, metody*. Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 2000.
10. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 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. 2006 nr 137 poz. 984).
11. Łebkowska M., Załęska-Radziwiłł M., Affek K.: *Substancje farmaceutyczne w środowisku wodnym – występowanie i zagrożenia*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 3, 2012.
12. Nikolau A., Meric S., Fatta D.: *Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, nr 387, 2007.
13. Szymonik A.: *Występowanie farmaceutyków w środowisku wodnym oraz możliwości ich usuwania*. Technologia Wody, nr 5, 2013.
14. Dudziak M., Luks-Betlej K.: *Ocena obecności estrogenów – steroidowych hormonów płciowych w wybranych wodach rzecznych w Polsce*. Ochrona Środowiska, nr 1, 2004.
15. Próba M.: *Sezonowe wahania zawartości substancji promieniochronnych, farmaceutyków i środków odurzających w ściekach komunalnych i środowisku wodnym*. JEcolHealth, nr 3, 2013.

16. Błaszczyk W., Stamatello H., Błaszczyk P., *Kanalizacja. T. 1. Sieci i pompownie*. Wyd. Arkady, Warszawa 1983.
17. Falkowski T., Kiedryńska L., Nowak B., Pacholec B., Złotoszewska- Niedziałek H., 2004: *Jakość wód eksploatowanych ujęciem poddennym w Warszawie*. Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, XIII, z. 2(29), 2004.
18. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi* (Dz. U. 2007 nr 61, poz. 417).
19. Piekutin J., *Ocena jakości wody do spożycia dostarczanej przez wodociągi wiejskie*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 6, 2012.
20. Grabińska-Łoniewska A., Siński E.: *Mikroorganizmy chorobotwórcze i potencjalnie chorobotwórcze w ekosystemach wodnych i sieciach wodociągowych*. Wyd. Seidel-Przywecki, Warszawa 2010.
21. Bergel T., Pawełek J., Rurka Z.: *Mętność wody dostarczanej przez systemy wodociągowe województwa małopolskiego*. Ochrona Środowiska, nr 4, 2009.
22. Dojlido J.R.: *Chemia wody*. Wyd. Arkady, Warszawa 1987.
23. Zawada J., Lelek-Borkowska U.: *Twardość wody*.
www.chemia.odlew.agh.edu.pl/cho_wo/twardosc_wody.pdf (data dostępu 24.02.2014)
24. Rak J.R., Boryczko K.: *O butelkowanych wodach mineralnych*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 11, 2013.
25. Derkowska-Sitarz M., Adamczyk-Lorenc A.: *Wpływ składników mineralnych rozpuszczonych w wodzie pitnej na organizm człowieka*. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej Nr 123, Studia i Materiały Nr 34, 2008.
26. Respondek W., Traczyk I., Jarosz M.: *Wody mineralne jako źródło wybranych składników mineralnych w diecie*. Standardy Medyczne, nr 4, 2007.
27. Wojtaszek T., *Jaką wodę powinny pić kobiety w ciąży i matki karmiące?*
www.wodadlazdrowia.pl (data dostępu 25.02.2014)
28. Drobnik M., Latour T.: *Wpływ wody dejonizowanej na stan zdrowotny ludności*. Roczniki PZH, Zeszyt 53, nr 2, 2002.
29. Wojtaszek T.: *Woda strumień życia*. Trendy Food, Nr 6, 2008.
30. Pieniak M.: *Twarda woda służy zdrowiu*. Porady na Zdrowie, nr 26, 2013.
31. Kozisek F.: *Health risks from drinking demineralised water*. Water, Sanitation and Health Protection and the Human Environment, WHO, Genewa 2005.
32. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródlanych i wód stołowych* (Dz. U. 2011 nr 85, poz. 466).

33. *Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia*
(Dz. U. 2006, nr 171, poz. 1225).
34. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r. w sprawie szczególnych warunków i wymagań sanitarnych przy produkcji naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródlanych oraz wód stołowych w opakowaniach jednostkowych*
(Dz. U. 2001 nr 4, poz. 38).
35. Wojtaszek T.: *Jaką wodę powinniśmy wybierać do picia?*. Aura. Miesięcznik Naczelnej Organizacji Technicznej poświęcony kształtowaniu i ochronie środowiska, nr 7, 2011.
36. *Ustawa z dnia 8 stycznia 2010 r. o zmianie ustawy o bezpieczeństwie żywności i żywienia oraz niektórych innych ustaw* (Dz. U. 2010, nr 21, poz. 105).
37. Wojtaszek T.: *Lecznicze wody mineralne*. Porady na zdrowie, nr 23, 2012.

inż. Katarzyna Oszczapińska¹, dr n. tech. Joanna Szczykowska²
Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska
ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok
e-mail: ¹katarzyna.oszczapinska@gmail.com, ²j.szczykowska@pb.edu.pl

Chlorofil „a” w badaniach stanu troficznego wód powierzchniowych na przykładzie zbiornika Topiło

Słowa klucze: *zbiorniki retencyjne, źródła zanieczyszczeń wód, chlorofil „a”*

Streszczenie: Głównym zagadnieniem opisywanym w pracy był stan troficzny zbiornika małej retencji Topiło. Znajduje się on w Puszczy Białowieskiej, w północo-wschodniej części Polski. Badania były prowadzone w 2013 roku w miesiącach: kwiecień, maj, czerwiec, lipiec i październik. Każdego miesiąca pobierano 5 prób z punktów rozmieszczonych wzdłuż zbiornika. Podstawą oceny stanu troficznego było stężenie chlorofilu „a”, zaś badania pomocnicze stanowiły pomiary stężenia azotu i fosforu ogólnego, odczynu, przewodności elektrolitycznej właściwej oraz mętności. W trakcie badań wartości chlorofilu „a” wykazywały duże wahania od 4,01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do nawet 43,13 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ponadto odnotowano bardzo wysokie stężenia fosforu ogólnego, najprawdopodobniej powiązane z pierwotnym przeznaczeniem rezeruaru do przechowywania drewna tartacznego. Mimo upływu 34 lat od zaprzestania magazynowania surowców dla tartaku hajnowskiego, jakość wody zbiornika Topiło nadal uzależniona jest od rozkładu materii organicznej pozostającej z zatapiających dłużej osiadłych na dnie.

1. Wstęp

Szacowane zasoby wodne Polski kształtują się poniżej średniej europejskiej. Woda jest związkiem najbardziej rozpowszechnionym i zarazem najbardziej niezbędnym do życia organizmów, także ludzi. Wydaje się więc priorytetem utrzymywanie stanu wód na możliwie najwyższym poziomie, zarówno pod względem ilości jak i jakości. Potrzeby gospodarki narodowej pokrywane są najczęściej przez wody powierzchniowe ze względu na ułatwiony dostęp do tych zasobów. Wyjściem z sytuacji może być budowa zbiorników retencyjnych, których obecna ilość w Polsce nie daje pełnej możliwości ochrony przed powodzią, suszą oraz nie gwarantuje należytego zaopatrzenia w wodę. Idea małej retencji polega na stworzeniu możliwości gromadzenia (retencjonowania) wody w miejscu powstawania zasobów w wyniku opadów atmosferycznych, to jest na obszarach rolnych i leśnych. Dlatego też tak ważna jest kontrola jakości wody w zbiornikach retencyjnych już utworzonych. Pierwotnym przeznaczeniem zbiornika Topiło było przechowywanie surowców drzewnych dla tartaku zlokalizowanego w Hajnówce. Z upływem lat funkcja zbiornika Topiło zmieniała się. Wraz z zaprzestaniem magazynowania drewna zaniechano jakiegokolwiek kontroli i dbania o urządzenia

melioracyjne. Również zaplanowanie co 20 lat czyszczenie dna stawu z osadów nie było wykonywane. Takie postępowanie mogło mieć znaczący wpływ na dzisiejszy stan wód w Topile. Obecnie rezerwuuar ten odgrywa istotną rolę we wzboganiu fauny i flory Puszczy Białowieskiej, służy jako zbiornik przeciwpożarowy, a także pełni funkcję krajobrazową i turystyczną [1,2].

2. Teren i metodyka badań

Obszarem badań objęty był zbiornik małej retencji Topiło. Zlokalizowany on jest w południowo-wschodniej części województwa podlaskiego, na terenie Puszczy Białowieskiej w obrębie dwóch gmin: Hajnówka i Dubicze Cerkiewne. Rezerwuuar zbudowano w latach 1932-1933 jako miejsce składowania drewna tartaczego. Powstał w wyniku przegrodzenia rzeki Perebel groblą z jazem pozwalającym na spiętrzenie wody o 1,8m. Utworzony w ten sposób zalew ma powierzchnię 21,1 ha i średnią głębokość około 1m. Drewno było przechowywane w trzecim (ostatnim) basenie, gdzie można było pomieścić do 18 000 m³ dłużyc. Po przeleżeniu do lata materiał był następnie przewożony kolejką wąskotorową do tartaku w Hajnówce. Należy wspomnieć, że zatapiane było jedynie zdrowe drewno bez stosowania chemicznej konserwacji. W roku 1975 zaprzestano zatapiania oklein sosnowych i świerkowych, natomiast w roku 1979 zbiornik przestał być przechowalnią drewna [1,2].

Spiętrzenia wody dokonano ziemną groblą czołową i boczną o długości łącznej 430 m, szerokości korony 2,5 m oraz spadkach skarp 1:2. Woda wypływa ze zbiornika przez jaz wbudowany w korpus grobli ziemnej o zdolności piętrzenia dochodzącej do 1,8 m. Głównym źródłem zasobów wodnych zbiornika jest rzeka Perebel. Na podstawie wieloletnich badań stanu i przepływu wody w rzece prowadzonych w przekroju hydrometrycznym w oddziale 630A określono wielkość zasilania. Szacowany średni roczny dopływ wody wynosi 3,86 mln m³. Opad atmosferyczny o średniej rocznej wysokości 633 mm jest źródłem dodatkowego zasilania w ciągu roku w wysokości 133 563 m³. Zasilanie gruntowe szacowane dla obszaru brzegowego o szerokości 150 m jako 10% opadu rocznego – 57 000 m³ – również stanowi część zasilania zbiornika na wodę. Na sumę dopływów gruntowych z przyległych terenów wpływ ma niewielka deniwelacja terenu połączona z krótką linią brzegową (3,8 km) oraz dominacją piasków gliniastych. Wznowione badania w roku 2010, w stosunku do badań z lat 1985-2000, wskazują na zaburzenie procesu odpływu w okresach suszy [1].

Rzeka Perebel, na której został utworzony zbiornik Topiło, bierze swój początek na terenie wsi Długi Bród. W górnym biegu rzeka otoczona jest terenami łąkowymi, zmeliorowanymi w latach 70. XX w. Dolina środkowego i dolnego biegu rzeki porośnięta jest

przez las typu puszczańskiego oraz roślinność łąkową. Zlewnia rzeki Perebel obejmuje tereny Puszczy Białowieskiej, jak i obszar miejski miasta Hajnówka. Lokalizacja ta wpływa na przemysłowy i komunalny charakter zanieczyszczeń przedostających się do wód. Staroglacjalna wysoczyzna morenowa, na której znajduje się Puszcza, powstała w wyniku rozpadu lądolodu skandynawskiego. Krajobraz stanowi płasko-falista równina o słabym zróżnicowaniu wysokościowym – średnia wysokość 165-175 m n.p.m. Teren w rozwidleniu rzeki Czobotok i Łozica położony jest najniżej – 158 m n.p.m., natomiast wzgórze w okolicy wsi Lipiny to najwyższy położony punkt w polskiej części Puszczy Białowieskiej, sięgający 197 m n.p.m. Deniwelacja obszaru wynosi więc 39 m. Ponad moreną denną zalega falista równina moreny ablacyjnej. Zbudowana jest ona z piasków gliniastych, żwirów gliniastych i częściowo z silnie spiaszczonych glin. Osady te pokrywają warstwowe serie glaciofluwialnych osadów piaszczysto-żwirowych [3]. Obszary moreny dennej są natomiast wykształcone z glin zwałowych o znacznej miąższości dochodzącej do kilkudziesięciu metrów. Późniejsze okresy zimne to czas powstawania równin piasków eolicznych, wydmy i pagórków wydmych na skutek działania procesów eolicznych. Materiałem budulcowym owych pagórków i wałów był piasek transportowany z dolin rzecznych i zagłębień wytopiskowych. Niecki to typowa forma moreny dennej, związana z końcowym etapem zaniku lodowca. Dzisiaj często połączone z dolinami rzeczными i wraz z torfowymi wytopiskami, nieckami deflacyjnymi i dolinkami tworzą rozległe obszary. Prace glebowo-siedliskowe prowadzone w Nadleśnictwie Hajnówka wykazały obecność 16 typów gleb, spośród których największą powierzchnię zajmują gleby brunatne oraz rdzawe [2].

Próbki wody do badań pobierane były w okresie od kwietnia do października 2013r., z przerwą w sierpniu i wrześniu. Badania obejmowały pomiar stężenia chlorofilu „a”, azotu ogólnego, fosforu ogólnego oraz wielkość przewodności elektrolitycznej, odczynu oraz mętności. W obrębie badanego zbiornika wyznaczono pięć charakterystycznych punktów pobierania próbek wody do badań. Były to kolejno:

- okolice dopływu rzeki Perebel do zbiornika Topiło,
- most Topiło – Łozice zaopatrzony w urządzenie piętrzące,
- grobla wraz z torami kolejki wąskotorowej,
- pomost,
- oraz odpływ rzeki Perebel przy dolnym jazie.

Rozmieszczenie poszczególnych punktów pomiarowo-kontrolnych przedstawiono na rysunku 6, zamieszczonym poniżej.

Pierwszym punktem pobierania próbek był dopływ rzeki Perebel do zbiornika Topiło. W tym miejscu rzeka rozlewała się szeroko po płaskim i zatorfionym dnie zbiornika, a obszar ten charakteryzował się małą głębokością wynoszącą około 60 cm [1]. Woda wpływała do rezerwuaru wolno, co spowodowane było najprawdopodobniej zaburzeniem jej przepływu przez przewrócone pnie drzew. Konsekwencją takiego przepływu był silny rozwój glonów w tym miejscu podczas okresu wegetacyjnego (Rysunek 1).



Rysunek 1. Pierwszy punkt pomiarowo-kontrolny

Źródło: Opracowanie własne

Most Topiło-Łozice zaopatrzony jest w jaz szandorowy, regulujący przepływ wody przez zbiornik. Omawiane urządzenie piętrzące oddziela staw górny od stawu środkowego. Miejsce to również odznaczało się dość powolnym przepływem wód, lecz w porównaniu z pierwszym punktem pomiarowo-kontrolnym głębokość zbiornika w tym miejscu była większa i dochodziła do 1m [1] (Rysunek 2).



Rysunek 2. Drugi punkt pomiarowo-kontrolny

Źródło: Opracowanie własne

Most kolejki wąskotorowej (Rysunek 3) pełni rolę śluzy środkowej, oddzielającej staw środkowy od stawu dolnego. W tym miejscu został również zlokalizowany wodowskaz.



Rysunek 3. Trzeci punkt pomiarowo-kontrolny

Źródło: Opracowanie własne

Czwarty punkt pomiarowo-kontrolny został zlokalizowany w obrębie dolnego, najgłębszego stawu, gdzie głębokość zbiornika dochodzi do 3 m [2].



Rysunek 4. Czwarty punkt pomiarowo-kontrolny

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 5. Piąty punkt pomiarowo-kontrolny

Źródło: Opracowanie własne

Jest to również największy staw wchodzący w skład zbiornika Topiło, najsilniej zanieczyszczony korą i butwiejącymi pniami drzew (Rysunek 4). Piąty punkt pomiarowo-kontrolny zlokalizowany był w okolicy odpływu wód ze zbiornika Topiło (Rysunek 5).

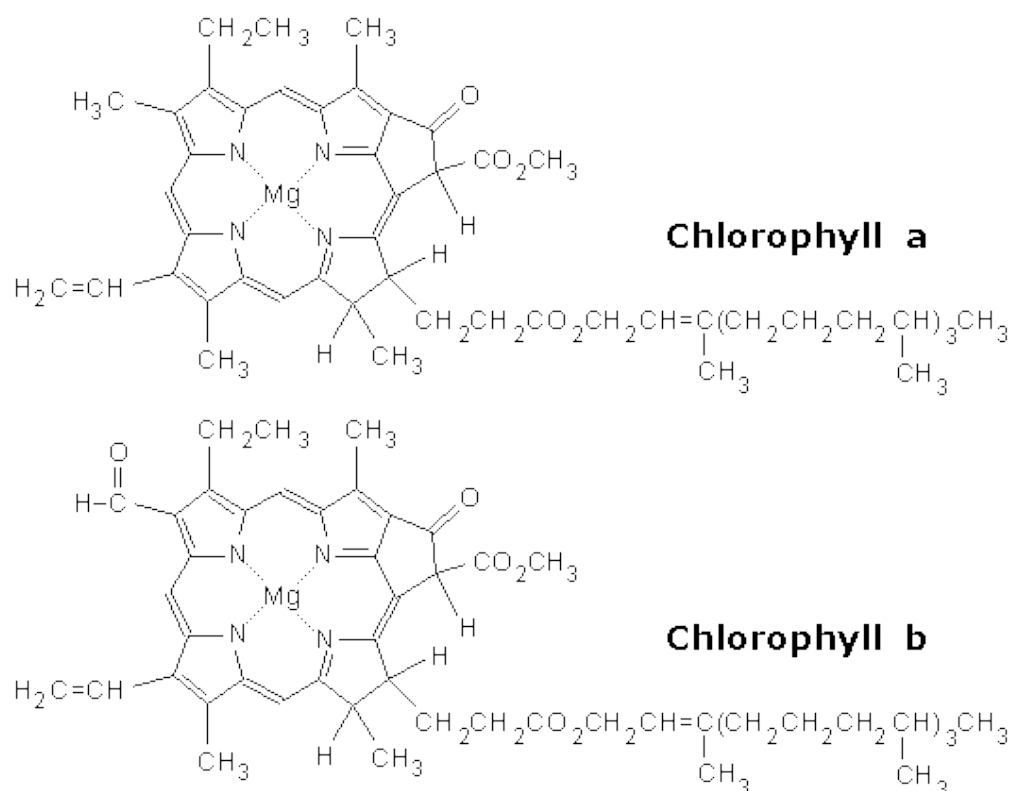


Rysunek 6. Zdjęcie satelitarne zbiornika Topiło wraz z zaznaczonymi punktami pomiarowo-kontrolnymi

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [4]

Wszystkie oznaczenia wykonywano w laboratoriach Katedry Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska na Politechnice Białostockiej. Pomiary wykonywano zgodnie z obowiązującą metodyką badań [5,6].

Oznaczenie stężenia chlorofilu stanowi bezpośredni wskaźnik stanu troficznego wód przez co jest powszechnie stosowany [7]. Chlorofile wykazują zdolność pochłaniania światła widzialnego w zakresie światła niebieskiego i czerwonego oraz odbijają światło zielone, co nadaje roślinom zieloną barwę. Pod względem budowy chlorofile są pięciopierścieniowymi pochodnymi porfiryny (feoforfirynami) połączonymi wiązaniem estrowym z 20 węglowym alkoholem – fitolem. Istnieje wiele różnych odmian chlorofili, różniących się nieznacznie budową i absorbujących światło w nieco innym zakresie. Najważniejszą z nich jest, obecny u wszystkich organizmów fotosyntezujących produkujących tlen, chlorofil „a”. Rozpoczyna on reakcje zależne od światła. W chloroplastach roślin wyższych występuje również, w znacznie mniejszych ilościach, chlorofil „b”. Pod względem budowy chemicznej różni się od chlorofilu „a” tym, że zawiera przy jednym z pierścieni, zamiast grupy metylowej grupę aldehydową. Wpływa to na długość fali pochłanianego i odbijanego światła tak, że chlorofil „a” ma kolor jaskrawo zielony, zaś chlorofil „b” żółtozielony. Pozostałe odmiany występują w komórkach glonów i bakterii fotosyntetycznych [8,9].



Rysunek 7. Wzory strukturalne chlorofilu „a” i „b”

Źródło: [10]

Zawartość chlorofilu jest wskaźnikiem stosunkowo prostym do oceny, niestety obarczonym pewnymi wadami. Błędy wynikać mogą z faktu, iż stężenia tego barwnika mogą wahać się w zależności od właściwości fizjologicznych komórek glonów lub ich przynależności gatunkowej. Komórki alg w gorszych warunkach świetlnych zawierają więcej chlorofilu niż komórki narażone na bardziej intensywne naświetlanie [11]. Wyniki mogą nie pokrywać się w pełni ze stanem rzeczywistym również ze względu na nieuwzględnianie biomasy makrofitów, chociaż nie wpływają one w istotny sposób na otrzymane rezultaty [8].

W trakcie badań do pomiaru zawartości **chlorofilu „a”** zastosowano metodę ekstrakcyjno – spektrofotometryczną [7]. Badanie to składało się z trzech głównych etapów:

- filtracji sestonu znajdującego się w próbkach przez szklany sączeek,
- ekstrakcji chlorofilu acetonem,
- pomiaru absorbancji na spektrofotometrze.

Pierwszym etapem było zagęszczenie sestonu. W tym celu odpowiednią ilość próby, w zależności od szacowanej zawartości glonów, filtrowano przez sączeek szklany (Rysunek 8), który następnie suszono i wymrażano w ujemnej temperaturze przez co najmniej 24 godziny.



Rysunek 8. Sączki z włókna szklanego do zagęszczenia sestonu marki MUNKTELL MGC

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 9. Sączki z przefiltrowanym fitoplanktonem

Źródło: Opracowanie własne

Następnie po wymrożeniu sączki z fitoplanktonem (Rysunek 9) przenoszono do probówek z acetonem i dokładnie macerowano tak, aby chlorofil osadzony na sączku podczas filtracji mógł przejść do roztworu acetonu (Rysunek 10). W dalszej kolejności wyekstrahowany chlorofil należało oddzielić od pozostałości sączka. W tym celu mieszaninę poddano działaniu wirówki o obrotach 4 000 obr/min w czasie 4 minut (Rysunek 11).



Rysunek 10. Macerowanie sącza w roztworze acetonu

Źródło: Opracowanie własne

Następnie do roztworów w kuwetach dodawano 0,1 ml roztworu kwasu solnego i po wymieszaniu pozostawiono na 1,5 minuty. Ponownie dokonano pomiarów absorbancji – przy długościach fali 665 i 750 nm



Rysunek 11. Odwirowanie chlorofilu „a” wyekstrahowanego przy pomocy acetonu

Źródło: Opracowanie własne



Rysunek 12. Pomiary zawartości chlorofilu „a” przy pomocy spektrofotometru Merck Spectroquant Pharo 300

Źródło: Opracowanie własne

Po zadany czasie uzyskany roztwór chlorofilu w acetonie przelewano do kwarcowych kuwet pomiarowych i mierzono absorbancję przy długości fali 664 i 750 nm. Zakwaszenie roztworów miało na celu wyeliminowanie wpływu ewentualnej mętności próbek (Rysunek 12). Uzyskane odczyty ze spektrofotometru podstawiono do wzorów (1), (2) [7]:

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

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

w których:

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

A_{664} – wartość absorbancji przy długości fali 664 nm przed zakwaszeniem próby,

A_{750} – wartość absorbancji przy długości fali 750 nm przed zakwaszeniem próby,

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

A_{665} – wartość absorbancji przy długości fali 665 nm po zakwaszeniu próby,

A_{750} – wartość absorbancji przy długości fali 750 nm po zakwaszeniu próby,

26,7 – współczynnik przeliczeniowy,

V_{ex} – objętość ekstraktu acetonowego [dm^3],

V_{w} – objętość przefiltrowanej próby [dm^3] [7].

Odczyn mierzony był przy pomocy pH-metru CP-401 firmy Elmetron, przy użyciu metody elektrometrycznej. **Przewodność elektrolityczną właściwą** mierzono za pomocą konduktometru CM 204 firmy Slandi. Do pomiaru **mętności** wykorzystywano metodę nefelometryczną przy czym pomiarów dokonywano za pomocą mętnościomierza laboratoryjnego Turb 550 IR.

Azot ogólny oznaczano metodą Kjeldahla. Polega ona na zmineralizowaniu organicznych związków azotowych w stężonym kwasie siarkowym (VI) i dodatku perhydrolu w wysokiej temperaturze. Próby przelewano do kolb mineralizacyjnych ze szklanymi kuleczkami i ostrożnie wlewano kwas. Przykryte kolby mineralizowano pod dygestorium aż do pojawienia się białych dymów. Następnie dodawano perhydrol i ponownie mineralizowano próby przez około 5 minut. Po ostygnięciu roztwory przelewano do kolb miarowych i rozcieńczano wodą destylowaną do objętości 100 cm^3 . Następnie tak uzyskany roztwór przelewano do kuwet i zobojętniano wodorotlenkiem potasu. Po wymieszaniu dodano trzy krople mineralnego stabilizatora, a po ponownym wymieszaniu trzy krople alkoholu poliwinylowego jako czynnika dyspergującego. Kolejnym krokiem było dodanie jednego mililitra odczynnika Nesslera i po dwuminutowym czasie reakcji zmierzenie absorbancji w spektrofotometrze DR 2004 firmy HACH [12].

Fosfor ogólny został oznaczony za pomocą metody z odczynnikiem PhosVer 3 i mineralizacją kwasem siarkowym(VI). Pierwszym etapem badania zawartości fosforu ogólnego była jego mineralizacja. Etap drugi to pomiar stężenia fosforu ogólnego w próbkach. W celu przygotowania badanych próbek znajdujących się w kolbach do mineralizacji dodano kwas siarkowy(VI) oraz odczynnik Potassium Persulfate (siarczan(VI) potasu). Po dokładnym wymieszaniu zawartości naczynka do mineralizacji wstawiano do reaktora o temperaturze 105°C na 30 minut. Po zadany czasie do ochłodzonych fiolek ze zmineralizowanymi próbkami dodawano roztwór wodorotlenku sodu. Po dokładnym wymieszaniu do fiolek aplikowano poduszkowy odczynnik PhosVer 3 i mieszano zawartość ponownie. Po dwuminutowym okresie oczekiwania zawartość fosforu ogólnego mierzono w spektrofotometrze DR 2004 firmy HACH [12].

Jakość wody zbiornika Topiło porównywano z wartościami granicznymi zamieszczonymi w obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska [13] oraz

przedstawiono ocenę eutrofizacji wód na podstawie kryteriów stężeniowych zaproponowanych przez OECD [14] oraz Nürnbega (2001) [15].

3. Wyniki badań i dyskusja

Zanieczyszczenia wód zbiornika Topiło i jego dopływu – rzeki Perebel – mają charakter naturalny, co zostało dowiedzione badaniami mikrobiologicznymi. Były one prowadzone w ramach ekspertyzy mającej na celu określenie przyczyn zmniejszania się zasobów wodnych w tym zbiorniku przez między innymi dr hab. Jana Tyszkę, profesora IBL oraz prof. dr hab. Edwarda Pierzgalskiego. Uzyskane wyniki świadczyły o wysokiej czystości mikrobiologicznej zbiornika i rzeki, wykluczającej wpływ antropogeniczny zlewni, mimo obecności zabudowań miejscowości Topiło [1].

Wyniki prowadzonych badań poddano podstawowej analizie statystycznej przy pomocy programu MS Office Excel 2007 (Tabela 1).

Tabela 1. Opracowanie statystyczne wyników badań wody zbiornika Topiło

Wskaźnik	Jednostka	Minimum	Średnia	Maksimum	Odchylenie standardowe	Błąd statystyczny
Mętność	NTU	1,60	14,31	37,00	11,27	2,25
Przewodność elektrolityczna	µS/cm	61,50	200,20	341,00	99,69	19,94
Azot ogólny	mg N/dm ³	0,42	2,87	9,87	2,36	0,47
Fosfor ogólny	mg P/dm ³	0,30	1,46	2,71	0,78	0,16
Chlorofil „a”	µg/dm ³	4,01	22,35	43,13	12,53	2,51

Źródło: Opracowanie własne

Wyniki badań poddano dodatkowo analizie za pomocą korelacji Pearsona. W tym celu sporządzono wykresy zależności liniowej.

Przeprowadzając wszystkie możliwe kombinacje uzyskano 15 par współczynników dla których wyliczono wartość kwadratu współczynnika Pearsona (Tabela 2) oraz wartość współczynnika Pearsona. Korelacja jest miarą powiązania pomiędzy dwiema lub większą liczbą zmiennych. Współczynniki korelacji przyjmują wartości z przedziału od -1,00 do +1,00. Wartość -1,00 reprezentuje doskonałą korelację ujemną, a wartość +1,00 doskonałą korelację dodatnią. Wartość 0,00 wyraża brak korelacji. Znak współczynnika korelacji mówi o kierunku związku: "+" oznacza związek dodatni, tj. wzrost (spadek) wartości jednej cechy powoduje

wzrost (spadek) wartości drugiej (związek wprost proporcjonalny). "-" - kierunek ujemny, tj. wzrost (spadek) wartości cechy powoduje spadek (wzrost) wartości drugiej (związek odwrotnie proporcjonalny). Najczęściej używanym typem współczynnika korelacji jest tzw. współczynnik korelacji *R Pearsona*, nazywany również współczynnikiem korelacji liniowej. Siły związku przedstawiono poniżej [16]:

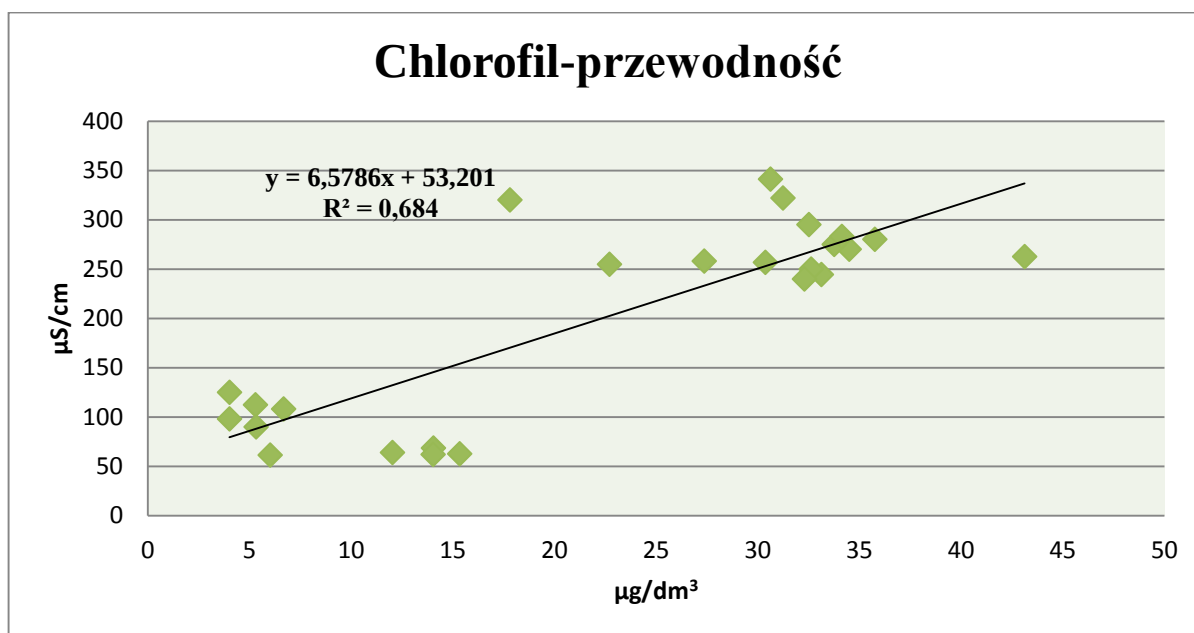
- <0,2 – brak zależności;
- 0,2-0,4 – zależność niska;
- 0,4-0,6 – zależność umiarkowana;
- 0,6-0,8 – zależność wysoka;
- 0,8-0,9 – zależność bardzo wysoka;
- 0,9-1,0 – zależność praktycznie pełna.

Tabela 2. Wartości kwadratu współczynnika korelacji Pearsona dla uzyskanych wyników badań

R²	Odczyn	Mętność	Przewodność	Azot ogólny	Fosfor ogólny	Chlorofil „a”
Odczyn	1	0,1467	0,4088	0,346	0,1207	0,4892
Mętność	0,1467	1	0,0012	0,3612	0,0344	0,0248
Przewodność	0,4088	0,0012	1	0,0594	0,1054	0,684
Azot ogólny	0,346	0,3612	0,0594	1	0,0969	0,2083
Fosfor ogólny	0,1207	0,0344	0,1054	0,0969	1	0,1376
Chlorofil „a”	0,4892	0,0248	0,684	0,2083	0,1376	1

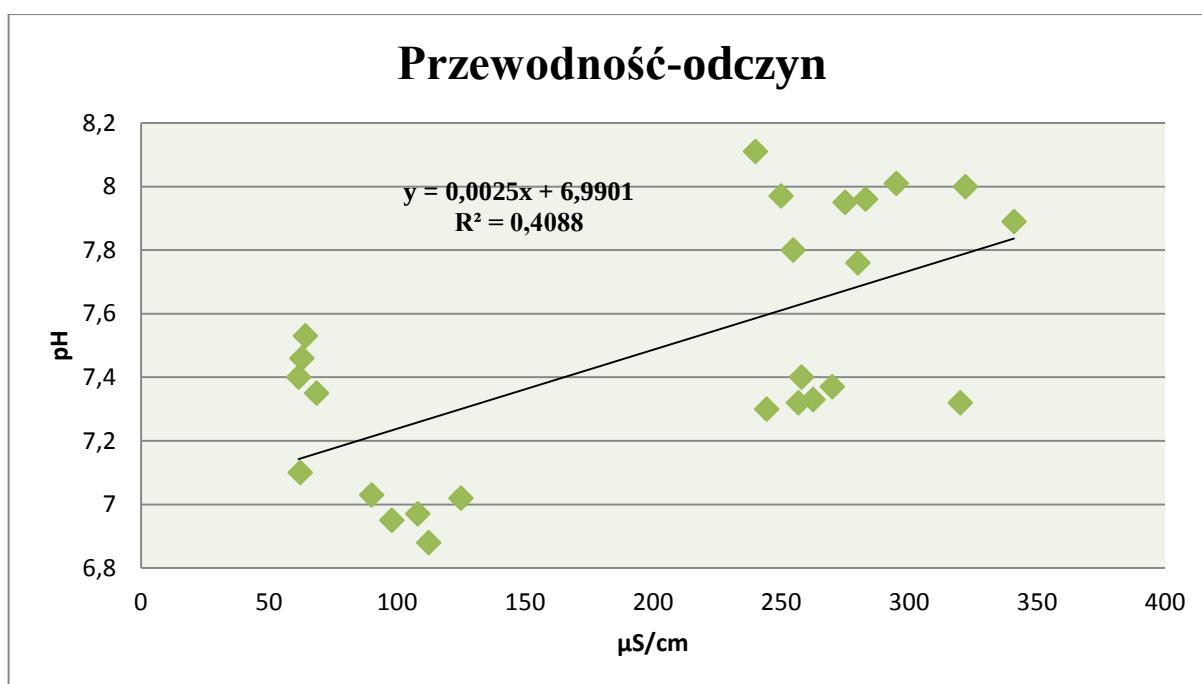
Źródło: Opracowanie własne

Analizując utworzone korelacje stwierdzono jedną bardzo istotną statystycznie, a mianowicie korelację – między stężeniami chlorofilu a wartościami przewodności ($R=0,83$).



Rysunek 13. Korelacja Pearsona R między stężeniem chlorofilu a przewodnością

Źródło: Opracowanie własne



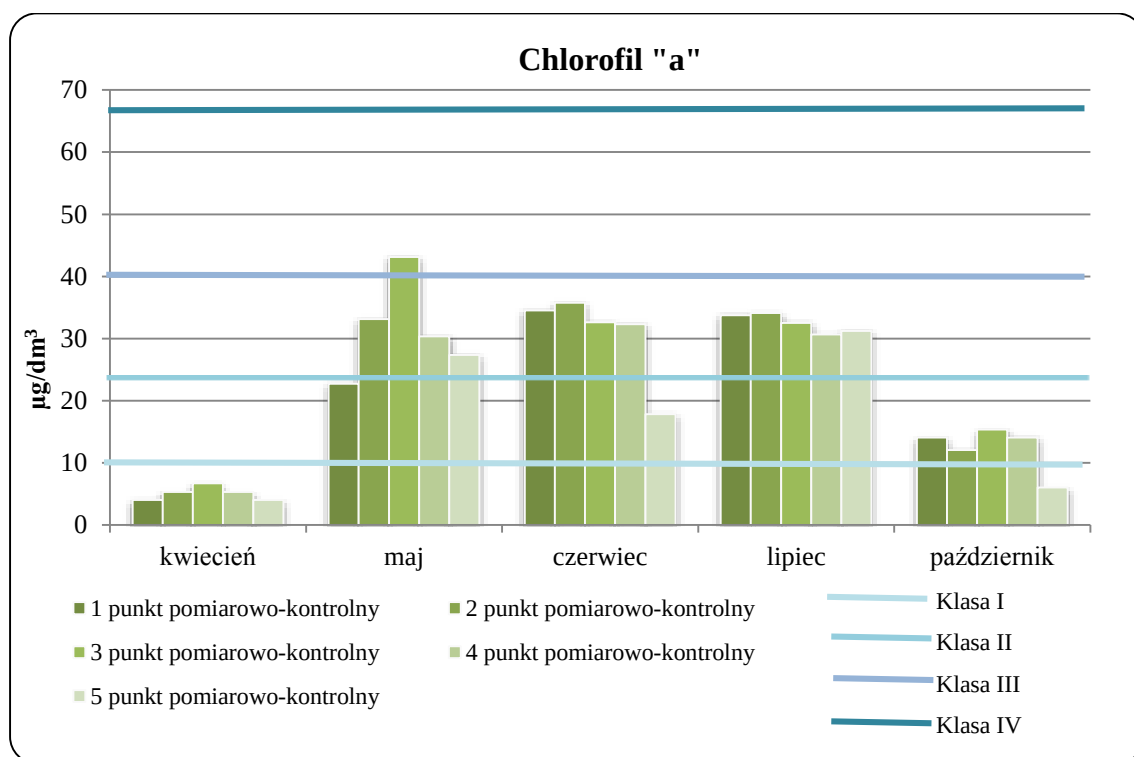
Rysunek 14. Korelacja Pearsona R między wartościami przewodności a odczynem

Źródło: Opracowanie własne

Uzyskano dwie pary korelacji o wysokiej zależności: chlorofil-odczyn ($R=0,70$) oraz przewodność-odczyn ($R=0,64$). Zależność umiarkowaną wykazują trzy pary wskaźników: chlorofil-azot ($R=-0,46$), odczyn-azot ($R=-0,59$) i mętność-azot ($R=-0,60$). Reszta par charakteryzowała się zależnością niską (6 par) albo jej brakiem (3 pary). Na wykresach (Rysunki

13-15) zaprezentowano korelacje między wskaźnikami o zależnościach: bardzo wysokiej oraz wysokiej.

Analizując uzyskane wyniki badań można stwierdzić, iż najniższe stężenia **chlorofilu „a”** zaobserwowano w kwietniu i wynosiło średnio $5,06 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Zgodnie z dopuszczalnymi wartościami dla tego wskaźnika zamieszczonymi w Rozporządzeniu [13], wartość oznaczona w kwietniu mieściła się w I klasie jakości wód. Natomiast w kolejnych miesiącach zaobserwowano znaczny wzrost stężenia chlorofilu. Spowodowało to obniżenie jakości wód do III klasy (Rysunek 16). Ponowne obniżenie stężenia badanego wskaźnika nastąpiło w październiku ze średnią zawartością chlorofilu na poziomie $12,29 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, czyli w zakresie wartości charakteryzujących II klasę jakości wód.



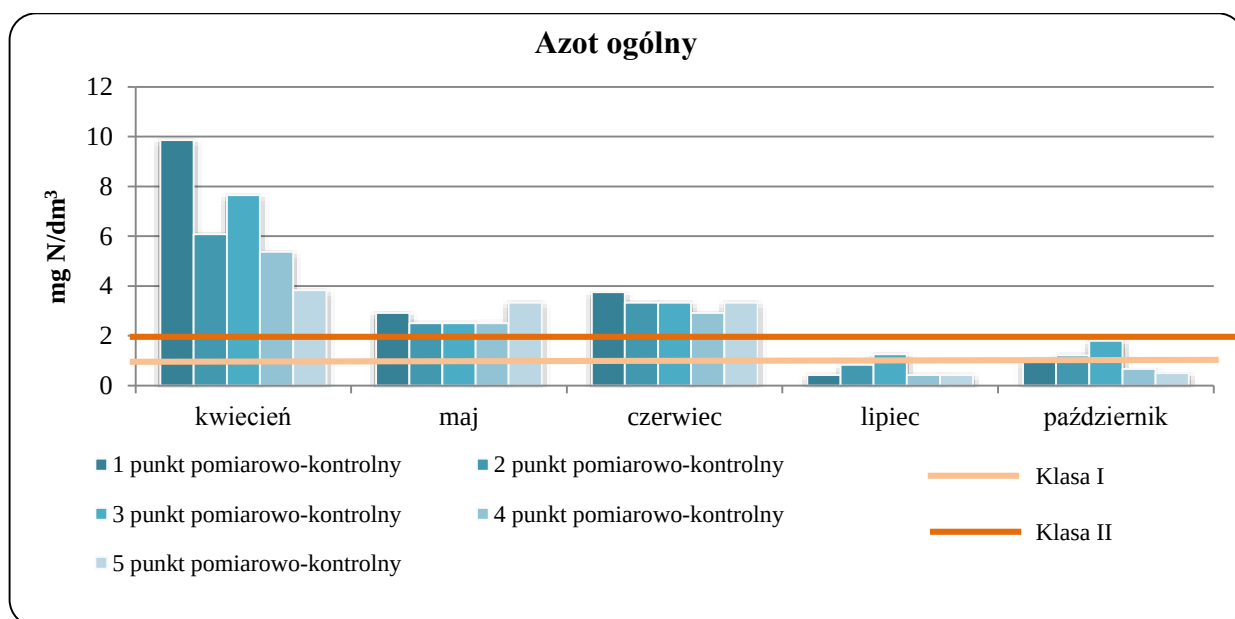
Rysunek 15. Zmiany zawartości chlorofilu „a” w trakcie badań

Źródło: Opracowanie własne

Niska zawartość chlorofilu w kwietniu mogła być spowodowana opóźnieniem sezonu wegetacyjnego ze względu na przedłużoną zimę w 2013 roku, a co za tym idzie niskimi temperaturami i małym nasłonecznieniem. Natomiast wysokie stężenia w okresie maj-lipiec świadczą prawdopodobnie o wzmożonym przebiegu procesu fotosyntezy oraz intensywnym rozwoju organizmów autotroficznych. Warunkiem sprzyjającym rozwojowi fitoplanktonu jest niewątpliwie mała głębokość zbiornika wahająca się od wartości 20 – 30 cm do 2 metrów. Prawdopodobnie związane jest to z rozcieńczaniem się substancji biogennych w mniejszej

objętości wody niż w przypadku zbiorników głębszych o tym samym stężeniu związków biogennych [15]. Niskie wartości współczynnika korelacji Pearsona mogą świadczyć o tym, że zależność wyników chlorofilu z fosforem powiązana mogła być z występowaniem fosforu w formie zawiesiny niedostępnej dla roślinności wodnej [17].

Najwyższe stężenia **azotu ogólnego** zaobserwowano w kwietniu, kiedy to we wszystkich punktach pomiarowych zostały przekroczone wartości dopuszczalne dla klasy I i II. Był to okres intensywnych roztopów, podczas których do wody mogły się przedostawać znaczne ilości zanieczyszczeń wymywanych z gleby pod wpływem intensywnych opadów atmosferycznych. Dodatkowo rozmarzający grunt ułatwiał migrację zanieczyszczeń. Ponowny wzrost stężenia omawianego wskaźnika miał miejsce w czerwcu, chociaż obserwowane wartości były znacznie mniejsze niż w kwietniu. Z kolei podczas badań prowadzonych w lipcu stężenie azotu ogólnego znacznie obniżyło się i tylko w trzecim punkcie pomiarowym odpowiadało wartościom charakteryzującym wody II klasy, pozostałe zaś mieściły się w warunkach odpowiadających I klasie jakości. Badania przeprowadzone w październiku wskazały na niewielki wzrost zawartości azotu ogólnego, co jednocześnie spowodowało obniżenie jakości wód do II klasy w 1, 2 i 3 punkcie pomiarowo-kontrolnym (Rysunek 17).



Rysunek 16. Zmiany zawartości azotu ogólnego w wodach zbiornika Topilo

Źródło: Opracowanie własne

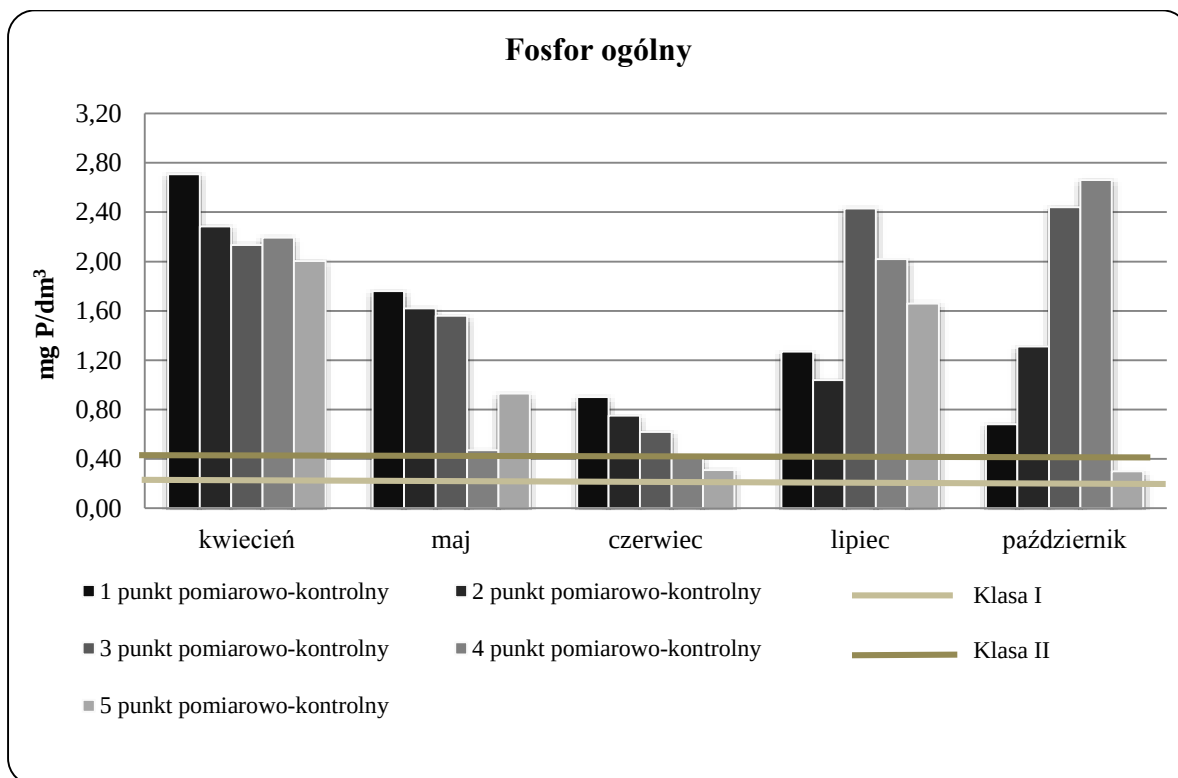
Podczas badań prowadzonych w trakcie sezonu wegetacyjnego zaobserwowano obniżanie się stężenia azotu, na co wpływ miały rozwijające się w tym okresie autotroficzne organizmy wodne, które prawdopodobnie pochłaniały związki azotowe i wbudowywały je w swoje komórki [19]. W październiku oznaczone stężenia azotu wahały się na poziomie

zawartości lipcowej, co mogło być skutkiem utrzymywania się temperatur charakterystycznych dla okresu letniego. Zbiorniki małej retencji, porośnięte roślinnością, spełniają rolę biofiltrów oczyszczających wody napływające z obszarów rolniczych w tym systemów odwadniających [20]. Rolę biofiltrów mogą pełnić oczka wodne oraz zbiorniki liniowe (np. podpiętrzanie wody w rowach). W każdym przypadku biofiltry są płytkimi zbiornikami, których głębokość w znacznej części czaszy wynosi 0,3 – 0,6 m. Umożliwia to rozwój bujnej roślinności na całej powierzchni zbiornika. Oczyszczanie wody odbywa się dzięki sedymentacji cząstek stałych, denitryfikacji azotu oraz pobieraniu związków pokarmowych przez roślinność. Po zakończeniu sezonu wegetacyjnego obumarłe organizmy wodne oddają do toni wodnej związki azotu, które utrzymywały się w niej również w kwietniu. Zarówno na zawartość azotu ogólnego jak i fosforu wpływ mogła mieć wycinka drzew prowadzona w obrębie zlewni w trakcie badań. Przemieszczanie się zanieczyszczeń mogło być spowodowane zniszczeniem szaty roślinnej, zryciem powierzchni gleby czy też wyrobieniem kolein ułatwiających spływ powierzchniowy wody. Analizując uzyskane wyniki badań można stwierdzić obniżanie stężenia azotu ogólnego w wodach wypływających ze zbiornika w porównaniu z wodami do niego wpływającymi. Może to świadczyć o przebiegających procesach samooczyszczania wody w zbiorniku.

Związki fosforu są stałym składnikiem wód powierzchniowych, lecz ich stężenia zależą od poziomu zanieczyszczenia wód, w związku z tym są zmienne w ciągu roku. Na podstawie przeprowadzonych badań można zauważyć bardzo wysokie stężenia **fosforu ogólnego**. W żadnym punkcie pomiarowo-kontrolnym nie stwierdzono stężenia odpowiadającego I klasie jakości, natomiast II klasę jakości wody w zbiorniku stwierdzono tylko dwa razy w ciągu pięciu miesięcy pomiarów, a mianowicie w czerwcu i październiku, przy czym oba w piątym punkcie pomiarowo-kontrolnym zlokalizowanym w pobliżu odpływu wody ze zbiornika (Rysunek 18). Tak duże stężenie związków fosforu w wodach dopływających świadczą o ich obszarowym pochodzeniu. Dopływająca do zbiornika rzeka lub inny ciek wnosi do niego wraz z wodą szereg związków chemicznych i zawiesin, które wpływają na jakość wód akwenu w sposób bezpośredni, powodując wysokie, ponadnormatywne stężenia w wodzie, albo pośredni, na skutek inicjowania lub przyspieszania procesów pogarszających jakość wody i funkcjonowanie ekosystemu zbiornika. Najpoważniejszym zagrożeniem zbiorników retencyjnych jest proces eutrofizacji powodowany ich wzbogaceniem w substancje biogenne [21,22].

Podczas pierwszych trzech miesięcy badań zaobserwowano malejącą tendencję zmian stężenia fosforu ogólnego przebiegającą zgodnie z przepływem wody przez zbiornik. Świadczyć to może o naturalnych procesach samooczyszczania zachodzących w wodach zbiornika Topiło.

W pozostałych dwóch miesiącach tendencja ta została zaburzona, najprawdopodobniej w wyniku procesów resuspensji osadów zdeponowanych na dnie zbiornika [20].



Rysunek 17. Zmiany zawartości fosforu ogólnego w wodach zbiornika Topilo

Źródło: Opracowanie własne

Dodatkowym powodem wzmożonego wydzielania fosforu mogła być wysoka temperatura powietrza panująca w najcieplejszym miesiącu roku – lipcu. Badania Appman’a i Ting’a [21] dowiodły, że przy temperaturze powyżej 20 °C następuje wzrost stężenia fosforu w wodach. Natomiast wysokie stężenia fosforu ogólnego w październiku można wytłumaczyć obumieraniem organizmów wodnych, które w ciągu sezonu wegetacyjnego pobierały znaczne ilości między innymi związków fosforu, następnie oddając go z powrotem do toni wodnej. Ważnym czynnikiem determinującym wzrost zawartości fosforu w październiku była cyrkulacja jesienna, której skutkiem było wymieszanie wody nadosadowej bogatej w fosfor z wodami zalegającymi bliżej powierzchni. Innym źródłem mógł być intensywny spływ zanieczyszczeń ze zmeliorowanych torfowisk i bagien w obrębie zlewni. Zbiorniki wodne i obiekty retencyjne są elementem wpływającym na krajobraz. Zazwyczaj podnoszą jego walory estetyczne i widokowe. Powoduje to tym samym wzrost atrakcyjności obszarów wiejskich pod względem turystycznym (coraz modniejsza w naszych czasach agroturystyka). Jednak nadmierna żyzność wody w zbiorniku i związane z tym pojawiające się sezonowo „zakwity” często uniemożliwiają wykorzystanie zbiorników do celów rekreacyjnych. Fitoplankton tworzą mikroskopijne

organizmy roślinne, głównie glony niższe (organizmy eukariotyczne) oraz sinice (organizmy prokariotyczne), które biernie unoszą się w wodzie – przy powierzchni tafli cieków, bądź zbiorników, jednocześnie nie posiadające zdolności ruchu lub tylko w znacznie ograniczonym zakresie.

W trakcie badań odnotowano niskie wartości **przewodności elektrolitycznej właściwej**, mieszczące się w granicach wartości charakterystycznych dla I klasy jakości. Również **odczyn** wód mieścił się w granicach wartości I klasy jakości wynoszącej 6-8,5 pH. **Mętność** wód zbiornika Topiło odznaczała się wysokimi wahaniami ($1,6 \div 37$ NTU).

W celu oceny stopnia zanieczyszczenia rezerwuaru związkami biogennymi posłużono się kryteriami stężeniowymi OECD [14] oraz Nürnbega [15] (Tabela 3).

Tabela 3. Kryteria stężeniowe zaproponowane przez OECD i Nürnbega do oceny stanu troficzności wód powierzchniowych

powierzchniowych

Stan troficzny	Fosfor ogólny [µg/dm³]	Chlorofil „a” [µg/dm³]		Azot ogólny [µg/dm³]
		średnia	Maksimum	
OECD (1982)				
Ultra-oligotrofia	≤ 4	≤ 1	≤ 2,5	-
Oligotrofia	≤ 10	≤ 2,5	≤ 8	-
Mezotrofia	≤ 35	≤ 8	≤ 25	-
Eutrofia	≤ 100	≤ 25	≤ 75	-
Hipertrofia	> 100	> 25	> 75	-
Nürnberg (2001)				
Oligotrofia	≤ 10	≤ 3,5	-	≤ 350
Mezotrofia	≤ 30	≤ 9	-	≤ 650
Eutrofia	≤ 100	≤ 25	-	≤ 1200
hipertrofia	> 100	> 25	-	> 1200

Źródło: [14,15]

W przypadku klasyfikacji zaproponowanej przez Vollenweidera i Kerekesa[14] stan troficzny zbiornika Topiło określono jako eutrofię, czyli średnie stężenia fosforu ogólnego i chlorofilu oraz maksymalne stężenie chlorofilu „a” mieściły się w granicach następujących wartości: dla fosforu ogólnego $35\text{-}100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, dla chlorofilu średnie stężenie $8\text{-}25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a maksymalne $25\text{-}75 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Tabela 4). Klasyfikacja zaproponowana przez Nürnbega [15] wskazuje zaś na hipertrofię. Wzięto w niej pod uwagę średnie wartości stężeń fosforu i azotu ogólnego oraz chlorofilu „a”, odpowiednio $> 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $> 25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, $> 1200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Tabela 4. Stan troficzny wód na podstawie kryteriów stężeńowych OECD i Nürnberga

	Azot ogólny - średnia [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Fosfor ogólny - średnia [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Chlorofil „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]		Stan troficzny	
			średnia	max	OECD	Nürnberg
kwiecień	6,56	2,26	5,06	6,68	mezotrofia	eutrofia
maj	2,75	1,27	31,34	43,13	hipertrofia	hipertrofia
czerwiec	3,33	0,6	30,59	35,75	hipertrofia	hipertrofia
lipiec	0,67	1,68	32,45	34,13	hipertrofia	eutrofia
październik	1,04	1,48	12,29	15,34	eutrofia	eutrofia
IV-X	2,87	1,46	22,35	43,13	eutrofia	hipertrofia

Źródło: Opracowanie własne na podstawie [14, 15]

Tak oceniony stan troficzny wód zbiornika Topiło niezaprzeczalnie wskazuje na stężenia fosforu ogólnego i chlorofilu „a” jako parametrów w głównej mierze wpływających na przebieg procesu eutrofizacji. Wszystkie związki biogenne występujące w ekosystemie zbiornika wodnego znajdują się w obiegu, którego decydującymi etapami są: transformacja fazy rozpuszczonej do fazy stałej i ponownie do fazy rozpuszczonej. Głównymi mechanizmami tej zmiany jest najpierw wbudowywanie pierwiastków w biomasę (faza stała, cząsteczkowa), a następnie uwalnianie ich z obumarłych organizmów, produktów przemiany materii i odchodów (faza rozpuszczona). Najszybciej uwalniany jest fosfor, który z tego powodu intensywnie krąży w epilimnionie przechodząc wielokrotnie od fazy rozpuszczonej do stałej zanim ulegnie sedimentacji do osadów dennych. Odtlenienie wód leżących nad osadami dennymi, będące skutkiem mineralizacji sedimentującej materii organicznej, stanowi początek nowego etapu przyspieszenia eutrofizacji. Ta mobilność fosforu powoduje, że jest to pierwiastek szczególnie odpowiedzialny za eutrofizację i degradację zbiorników wodnych [22,23]. Wzrost zanieczyszczenia wód powierzchniowych wpływa nie tylko niekorzystnie na zmiany fizykochemiczne środowiska, ale przyczynia się też do naruszenia naturalnego ekosystemu, co powoduje zachwianie równowagi biologicznej. Najczęściej w zeutrofizowanych zbiornikach obserwuje się wzrost liczebności glonów przy jednoczesnym spadku ilości gatunków. W dalszej kolejności następuje przebudowa składu gatunkowego ichtiofauny, objawiająca się zmniejszeniem udziału ryb siejowatych na korzyść karpiowatych. Ponadto dochodzi do

nadmiernego rozwoju rzęsy wodnej, co zaobserwowano w analizowanym zbiorniku w trakcie prowadzonych badań. Retencję uznaje się za główny sposób powiększania zasobów wodnych zlewni, więc również ich ochrony. Ekosystem zbiornika małej retencji ma dużą zdolność przechwytywania i unieruchamiania (przynajmniej okresowo) materii migrującej ze zlewni, przy czym sam także produkuje duże ilości materii organicznej. Jakość wód zbiorników retencyjnych dodatkowo uzależniona jest od sposobu zagospodarowania ich zlewni. Cechy fizyczno-geograficzne zlewni określają warunki obiegu wody i stymulują tempo naturalnej eutrofizacji wód. W zależności od czasu retencji wody, głębokości zbiornika i dopływających do niego ładunków, zbiorniki zaporowe mogą okresowo zatrzymywać nawet do 90% całkowitej ilości dopływającej do nich materii. Im mniejszy zbiornik tym większe obciążenie substancjami pochodzącymi ze zlewni. Misa zbiornika zapełnia się stopniowo osadami, zmniejsza się objętość wody, co nawet przy braku dalszego dopływu związków biogennych jeszcze dodatkowo przyspiesza niekorzystne procesy eutrofizacji. Dalsza sukcesja prowadzi do lądowacenia zbiornika.

4. Wnioski

1. W ciągu sezonu wegetacyjnego zauważono dużą zmienność uzyskanych wyników chlorofilu, świadcząca o zależności jego stężenia od warunków atmosferycznych.
2. Pod względem zawartości chlorofilu „a” wody zbiornika Topiło możemy zakwalifikować do II klasy jakości wód.
3. Biorąc pod uwagę kryteria stężeniowe podane przez Nürnberga (2001) stan troficzny zbiornika można określić jako hipertroficzny.
4. Nie odnotowano wyraźnej zależności między stężeniami chlorofilu „a” a azotem ogólnym, co jest zjawiskiem typowym w zbiornikach o wysokim poziomie troficzności.
5. Badania wykazały wysoką zasobność wód zbiornika Topiło w azot i fosfor ogólny, co było prawdopodobnie spowodowane magazynowaniem drewna tartaczego i procesami tym wywołanymi.

Literatura:

1. Niepublikowane materiały Nadleśnictwa Hajnówka.
2. *Plan urządzenia lasu*, Nadleśnictwo Hajnówka, Białystok 2011.
3. Kwiatkowski W.: *Krajobrazy roślinne Puszczy Białowieskiej (mapa, skala 1:50000)*, Phytocoenosis. 6, 1994.

4. <http://www.geoportal2.pl/www/index.php> [07.01.2014]
5. Szczykowska J., Siemieniuk A.: *Chemia wody i ścieków. Podstawy teoretyczne i praktyczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2010.
6. Hermanowicz W. i współaut. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1999.
7. 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*
8. Neverova-Dziopak E.: *Podstawy zarządzania procesem eutrofizacji antropogenicznej*, Wydawnictwo AGH, Kraków 2010.
9. Szweykowski J., Szweykowska A.: *Botanika. Morfologia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004.
10. Kopcewicz J., Lewak S.: *Fizjologia roślin*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
11. Tolstoy A.: *Chlorophyll a in relation to phytoplankton volume in some Swedish lakes*, Arch. Hydrobiol. N 85(2), s. 133-151.
12. HACH Company Loveland, *Water Analysis Handbook*, Colorado, USA 1992.
13. *Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych.*
14. Vollenweider R. A., Kerekes J. J., OECD (Organization for Economic Cooperation and Development): *Eutrophication of waters. Monitoring, Assessment and Control*, OECD, Paris, 164 pp.
15. Nürnberg G.: *Eutrophication and trophic state*. LakeLine 2001, 29(1): 29-33
16. <http://www.food-info.net/pl/colour/chlorophyll.htm> [26.11.2013]
17. <http://www.statsoft.pl/textbook/stathome.html> [07.01.2014]
18. Carlson R. E.: *Expanding the trophic state concept to identify non-nutrient limited lakes and reservoirs*, Proceedings of a National Conference on Enhancing the States' Lake Management Programs. Monitoring and Lake Impact Assessment. 1992, Chicago, s. 59-71
19. Kajak Z.: *Hydrobiologia-Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
20. Szczykowska J., Siemieniuk A., Wiater J.: *Problemy ekologiczne zbiorników małej retencji na Podlasiu*, Ekonomia i Środowisko, nr 4, 2013, s. 234-244.
21. Appan A., Ting D. S.: *A laboratory study of sediment phosphorus flux in two tropical reservoirs*. Water Science and Technology, no 34(7-8), 1996, p. 45-52

22. James E. Cloern, *Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem*, Mar Ecol Prog Ser, Vol. 210:p. 223–253, 2001.
23. H. Soszka, *Problemy metodyczne związane z oceną stopnia eutrofizacji jezior na potrzeby wyznaczania stref wrażliwych na azotany*, Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, 2009, t 9, z 1(25).

inż. Ewa Szatyłowicz¹, dr inż. Anna Siemieniuk²

Politechnika Białostocka, Katedra Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska.

ul. Wiejska 45A, 15-351 Białystok

e-mail: ¹ewaszatyłowicz@wp.pl, ²a.siemieniuk@pb.edu.pl

Przegląd metod oceny stanu troficznego wód powierzchniowych

Słowa klucze: *stan troficzny, eutrofizacja, fosfor, azot, chlorofil „a”, jeziora, wskaźniki eutrofizacji*

Streszczenie: Ocena stanu troficznego jest bardzo ważnym elementem oceny jakości wody ze względu na proces eutrofizacji. Zjawisko to zwiększa produktywność wód w wyniku wzrostu zawartości substancji odżywczych. Podwyższone zawartości związków azotu i fosforu mają wpływ na masowy rozwój roślinności, co przyczynia się do wzrostu ilości materii organicznej, powodującej zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Na przestrzeni lat badacze z różnych krajów poszukiwali odpowiedniego sposobu oceny troficzności wód. Spowodowało to opracowanie szeregu metod oraz wskaźników do tego przeznaczonych. Praca przedstawia przegląd metod oceny stanu troficznego wód powierzchniowych. Prezentuje tradycyjne wskaźniki oceny stopnia eutrofizacji, ocenę stanu troficznego na podstawie granicznych wartości wskaźników troficzności oraz wskaźniki zagregowane, do których zalicza się: indeks Carlsona, indeks TRIx, indeks HEAT, indeks WQI, indeks EI, indeks NIM, indeks TLI, indeks TNI, wskaźnik PT. W artykule zaprezentowano nową propozycję oceny stanu troficzności w postaci integralnego wskaźnika troficzności ITS. Jest on nowym podejściem do sposobu oceny bilansu biotycznego wód powierzchniowych. Podsumowując zwrócono uwagę na stan jakości wody pod względem eutrofizacji w polskich zbiornikach wodnych. Szczególną uwagę zwrócono na stan troficzny sztucznych akwenów na Podlasiu.

1. Wstęp

Jednym z głównych czynników, które ograniczają wykorzystywanie dyspozycyjnych zasobów wody słodkiej jest proces eutrofizacji. Jest to naturalne zjawisko powodujące bardzo powolną zmianę wodnych zbiorników oligotroficzných w akweny eutroficzne, czyli bogate w składniki odżywcze. W warunkach niezakłócanych przez działalność człowieka proces eutrofizacji przebiegałby na przestrzeni tysięcy lat [1]. Niestety eutrofizacja antropogeniczna stała się światowym problemem, który obejmuje również obszary morskie np. Morze Bałtyckie. Powoduje ona pogorszenie jakości wód, a nawet prowadzi do zagrożeń sanitarnych, które wynikają z beztlenowego rozkładu materii organicznej oraz z toksyczności produktów przemian metabolicznych organizmów fitoplanktonowych [2].

Źródłami eutrofizacji antropogenicznej są substancje biogenne, których nadmierne ilości mogą być dostarczane poprzez źródła punktowe, spływy obszarowe oraz depozyty z atmosfery [3, 4]. Do źródeł punktowych zaliczamy zrzuty ścieków miejskich i przemysłowych, odpływy oraz infiltrację z hodowli zwierzęcych, odpływy i wymywanie ze składowisk odpadów, zrzuty

zmieszanych ścieków burzowy i deszczowych, odpływy z kopalń i pól naftowych. Z kolei do źródeł obszarowych zaliczamy: odpływy z rolnictwa, odpływy z pastwisk i terenów wypasu, odpływy z obszarów miejskich, atmosferyczny rozkład azotu nad powierzchnią wody etc.[1]. Pierwszym etapem eutrofizacji jest wyżej wymienione wzbogacenie wód w substancje odżywcze, co powoduje rozrost bentosu, glonów, fitoplanktonu i ryb. Pierwsze objawy to zmiany w składzie gatunkowym, zwiększona sedymentacja materii organicznej, wzrost produkcji pierwotnej i produkcji biomasy oraz szkodliwy zakwit glonów. Następny etap to zmniejszenie przezroczystości wody, wytworzenie beztlenowych warunków i postępowanie zmian w strukturze populacji bezkręgowców bentosowych. Trzeci poziom charakteryzuje się wyczerpaniem zasobów tlenowych, a do wody zaczynają wydzielać się toksyczne substancje pochodzące z rozkładu obumarłych organizmów. Końcowy etap to masowa śmierć organizmów w środowisku beztlenowym [5]. Następuje spadek bioróżnorodności, co za tym idzie zmniejsza się liczebność gatunków roślin i zwierząt, zostaje zachwiana równowaga ekologiczna [6]. Skutki, jakie niesie za sobą eutrofizacja antropogeniczna, można podzielić na ekologiczne, zdrowotne oraz ekonomiczno-społeczne [1, 4]. Wspomniane konsekwencje ekologiczne są najbardziej niebezpieczne. Nadmiar azotu i fosforu powoduje rozwój meduz i ślimaków [7, 8]. Dominującą rolę zaczynają pełnić niektóre gatunki glonów. Następują zmiany w populacji ryb, spada liczba gatunków łososiowatych, a wzrasta liczba gatunków karpowatych. Przykładem mogą być przybrzeżne wody Bałtyku, w których zaczęła spadać populacja ryb drapieżnych [9]. Natomiast w afrykańskim jeziorze Wiktorii eutrofizacja wywołała nadmierny rozrost liczebności zaintrygowanego okonia nilowego, który powodował spadek bioróżnorodności ryb pielęgnicowatych [10]. Skutki zdrowotne dotyczą nas, mieszkańców Ziemi. Rozwijające się mikroorganizmy na powierzchni wody, która została pokryta koloniami glonów, mogą być przyczyną wielu chorób: cholery, wirusowego zapalenia przewodu pokarmowego, biegunki krwotocznej, dyzenterii. Stwarza też znakomite środowisko do rozwoju populacji owadów takich jak komary, które przenoszą różne choroby [4]. Środowisko mocno zasadowe, które wytwarza się podczas masowych zakwitów, sprzyja rozwojowi wibrionu cholery. Wieloletnie badania naukowców nad etiologią rozpowszechnienia cholery pozwoliły zaobserwować pojawianie się zachorowań w okresie zwiększonego rozwoju sinic [11, 12].

Podwyższona zawartość związków biogenych w wodach prowadzi do rozwoju glonów, należących do gatunków bruzdnic i okrzemków, które produkują silne toksyny, akumulujące się w organizmach ryb, skorupiaków i mięczaków. Spożywanie przez ludzi takich zwierząt prowadzi do zatrucia. Przykładem może być choroba Sartlan, która powoduje porażenie mięśnia sercowego i nerek człowieka oraz zwierząt domowych. W historii odnotowano sporo

przypadków tej choroby. Pierwszy w latach 1924-1925 wśród niemieckich rybaków Morza Bałtyckiego. Kolejne przypadki w tym rejonie miały miejsce w przeciągu 15 lat od pierwszego zarejestrowania tej choroby. Największą liczbę zainfekowanych tą chorobą odnotowano na terenie byłego Związku Radzieckiego w latach 1935-1936 u mieszkańców miejscowości nad Jeziorem Jukowskim, znajdującym się pod Petersburgiem. Najnowsze zachorowania odnotowano w latach 2000-2001 w obwodzie tiumeńskim w Rosji. Wszystkie przypadki zachorowań były spowodowane spożyciem ryb, które zawierały pochodzące toksyny z przemian metabolicznych związanych z zakwitem glonów i sinic [12]. Oprócz zatruc spowodowanych spożyciem ryb, znane są przypadki zatruciem mięczakami. Zwierzęta te zawierały kwas okodiakowy (DSP) i jego pochodne, produkowane przez glony planktonowe. Odnotowano również zatrucia konsumpcją małż, zawierających kwas azaspirowy (AZP). Zatrucia DSP są powszechne i stanowią poważny problem w Portugalii, Hiszpanii oraz Australii [4].

Inny rodzaj skutków eutrofizacji można zaobserwować podczas ujmowania i uzdatniania wody. Następuje pogorszenie właściwości użytkowych wody, głównie pod względem wskaźników organoleptycznych takich jak: trudna do usunięcia na stacjach uzdatniania wody barwa (zielona, rdzawa, czerwona, niebiesko-zielona), smak, zapach, mętność itd. Na niektórych odcinkach akwenów wodnych tworzy się masa na powierzchni wody o konsystencji śmietany, która powoduje zapychanie filtrów oraz powstanie problemów mechanicznych na ujęciach wody i urządzeniach w stacjach jej uzdatniania [13]. Uzdatnianie takiej wody prowadzi do zwiększenia kosztów i skomplikowania układu technologicznego.

Oprócz zmian w ekosystemach, zagrożeń dla zdrowia, problemów z wodą pitną i jej uzdatnianiem, eutrofizacja powoduje ogromne straty w turystyce, rekreacji i gospodarce rybackiej. Zakwity wód zmniejszają ruch turystyczny, pozbawiają walorów estetycznych tereny przyległe, co może skutkować nawet zmniejszeniem wartości nieruchomości. Wszystko to pociąga za sobą straty finansowe.

Analizując powyższe skutki wzrostu poziomu troficzności, który został osiągnięty pod wpływem czynników antropogenicznych, konieczna jest diagnostyka przyczyn i czynników eutrofizacji. Ocena poziomu troficznego wód powierzchniowych jest obiektem badań naukowych, a pozyskiwanie trafnych, adekwatnych czy najbardziej uniwersalnych wskaźników staje się priorytetowe. Poziom troficzności powinien być racjonalnie regulowany przez człowieka i utrzymywany na poziomie dodatniego oddziaływania na ekosystemy. Jest to trudne, aczkolwiek ważne zadanie. Podczas opracowywania przedsięwzięć, które mają na celu zapobieganie procesom eutrofizacji, przede wszystkim powinien zostać rozwiązany problem

szacowania dopuszczalnych ładunków oraz stężeń substancji biogennych, jakie mogą być odprowadzane do cieków i zbiorników wodnych. Poniżej przedstawiono analizę metod oceny stanu troficznego wód powierzchniowych na podstawie granicznych wartości tradycyjnych wskaźników oraz liczbowych indeksów opracowanych na przestrzeni wieku przez różnych autorów dla różnych stref klimatycznych i warunków geologicznych.

1.1. Początki klasyfikacji stanu troficznego wód powierzchniowych

Prekursorem systemów klasyfikacji troficzności wód był szwedzki limnolog Einar Naumann z University of Lund. Opracował on koncepcję klasyfikacji stanów troficzności, którą oparł na ocenie poziomu produktywności ekosystemów pod względem fitoplanktonu. Zestawił poziomy troficzności wód z fizycznymi i chemicznymi czynnikami, które wpływają na rozrost fitoplanktonu w zbiornikach wodnych. Do czynników zaliczył między innymi: światło, temperaturę, zawartość wapnia, zawartość związków humusowych, zawartość fosforu, zawartość azotu, zawartość żelaza, stężenie dwutlenku węgla, stężenie tlenu oraz odczyn pH. Następnie ustalił zakresy wartości poszczególnych czynników dla każdego poziomu troficznego wód. Według Naumanna podstawą klasyfikacji jest produktywność, a nie czynniki, które ją opisują [14, 15]. Typy troficzne jezior według Einara Naumanna przedstawiają się następująco: [93]

- **oligotroficzny** – charakteryzuje się niską produktywnością oraz niskimi zawartościami azotu i fosforu;
- **eutroficzny** – odznacza się wysokim stopniem produktywności oraz wysokimi zawartościami azotu i fosforu;
- **acidotroficzny** – charakteryzuje się niską produktywnością i odczynem pH poniżej 5,5;
- **alkalitroficzny** – odznacza się wysoką zawartością wapnia i niską produktywnością;
- **agrilotroficzny** – charakteryzuje go wysoka mętność wody oraz niska produktywność;
- **siderotroficzny** – odznacza się wysoką zawartością żelaza w wodzie i niską produktywnością;
- **dystrogiczny** – charakteryzuje się wysoką zawartością związków humusowych w wodzie i niską produktywnością.

Prowadzenie dalszych badań pozwoliło na stwierdzenie, że wody charakteryzujące się niską produktywnością różnią się od siebie strukturą biologiczną. Oznacza to, że obniżenie zaawansowania produktywności poszczególnych typów wód (acidotroficznych, alkalitroficznych i agidotroficznych) nie są warunkowane zawartością biogenów, lecz uzależnione są od innych czynników [12].

W tym samym czasie niemiecki limnolog August Thienemann stworzył inną klasyfikację stanu troficznego. Opierała się ona na kryterium różnorodności gatunkowej organizmów bentosowych oraz warunkach tlenowych [16]. Niestety okazało się, że część zbiorników wodnych charakteryzuje się jednocześnie cechami należącymi do różnych poziomów troficznych. Dlatego Thienemann stwierdził, że typologia jezior powinna być dostosowana do różnych stref klimatycznych oraz różnych temperatur. Postępujące badania otworzyły drogę do wytypowania jezior o skrajnie odmiennych cechach, przez co cała klasyfikacja stała się trudnym zadaniem. Z tego powodu oprócz podstawowych typów wód takich jak: dystroficzny, oligotroficzny oraz eutroficzny wyodrębniono również stany przejściowe: ultraoligotroficzny (znajdujący się pomiędzy dystroficznym a oligotroficznym) i mezotroficzny (będący przejściem od oligotroficznego do eutroficznego). Postępujący wzrost trofii za poziom eutroficzny nie może być rozpatrywany jako dalsze przeżyźnienie, tylko jako wtórne zanieczyszczenie wód poprzez akumulację łatwo rozkładających się substancji organicznych. Procesy te nasilają się w warunkach beztlenowych. Do zaklasyfikowania takiego stanu zaproponowano termin – hiepertrofia [16, 12].

Po połączeniu rozważań i badań Naumanna oraz Thienemanna można stwierdzić, że stan troficzności nie może być określony w sposób bezpośredni [12].

2. Tradycyjne wskaźniki stanu troficznego

Do tradycyjnych i mających szerokie zastosowanie wskaźników eutrofizacji należą: koncentracja chlorofilu „a”, stężenie fosforu, stężenie azotu, widzialność krążka Secchiego, warunki tlenowe.

Koncentracja chlorofilu „a” jest bezpośrednim wskaźnikiem biomasy glonów, co za tym idzie również stanu troficznego. Jest barwnikiem asymilacyjnym roślin. Należy do grupy porfiryn zwanych feoporfirinami i ma barwę zieloną. Chlorofil „a” pochłania światło o długości fali od około 500 do 600 nm, czyli absorbuje wiązkę czerwoną i niebieską, a zieloną odbija, dlatego rośliny mają barwę zieloną. Chlorofil „a” uczestniczy obok innych barwników w procesach fotosyntezy. Jego rola opiera się na wychwytywaniu kwantów światła i przenoszeniu energii do centrum reakcji, do tak zwanego fotoukładu, z którego następuje wybijanie elektronów zużywanych w dalszych etapach procesu fotosyntezy. Ta odmiana chlorofilu występuje u wszystkich organizmów, które przeprowadzają proces fotosyntezy czyli od bakterii, poprzez sinice, protisty aż po rośliny. Dlatego jego koncentrację stosuje się jako parametr do oceny troficzności, który uwzględnia ilość fitoplanktonu w wodach [17, 18]. Stosowanie jako wskaźnika chlorofilu „a” jest obarczone pewną wadą. Jego zawartość w komórkach

fitoplanktonu może się wahać w zależności od rodzaju glonów. Zależy też od warunków świetlnych. W miejscach nasłonecznionych komórki glonów zawierają mniej chlorofilu niż w miejscach zacienionych [12].

Stężenie fosforu jako pierwiastka biogenego, według niektórych badaczy pełni rolę ograniczającą proces eutrofizacji. Obieg fosforu w wodzie rozpoczyna się od pobierania go z wody przez rośliny. Ulega on przemianom biochemicznym przez co wchodzi w skład komórek roślin, a następnie zwierząt. Dalej z obumarłych organizmów, fosfor znowu przechodzi do wody. Analizując dokładnie obieg fosforu można stwierdzić, że nie cały wraca ponownie do obiegu. Część zostaje wytrącona w postaci trudno rozpuszczalnych związków i zostaje zdeponowana na dnie zbiorników wodnych. W przypadku zakwitu wód, glony nadmiernie rozwijające się wykorzystują rozpuszczalne związki fosforowe i jony fosforanowe. Ograniczenie stężenia fosforu w wodzie może zahamować rozwój fitoplanktonu. Obumarłe glony pod wpływem grawitacji opadają na dno akwenów wodnych, gdzie następuje ich rozkład i uwalnianie mineralnych form fosforu do wody. Obieg fosforu jest cykliczny. Niestety cykliczność jest zaburzona, gdy do wody zostaje dostarczony fosfor z zewnątrz np. przez odprowadzane ścieki [17].

Stężenie azotu obok stężenia fosforu również jest istotnym wskaźnikiem eutrofizacji. Azot jest składnikiem żywych i martwych organizmów. Występuje w ich metabolitach np. jako wolne aminokwasy, peptydy, mocznik. Stężenie azotanów jest mniejsze wiosną oraz latem, gdyż glony pobierają azot z wody. Pierwiastek ten może być w akwenach wodnych głównym czynnikiem ograniczającym proces eutrofizacji pod warunkiem, że stosunek N:P jest mniejszy od 5. Podczas pobierania azotu przez glony, musi być on zredukowany z azotanów (V) i azotanów (III) do azotu amonowego. Następuje to z udziałem enzymów zwanych reduktazami. Jony amonowe są bardziej korzystnym energetycznie źródłem azotu niż inne jego formy. Niektóre glony mogą pobierać azot azotanowy, inne z kolei mogą asymilować azot atmosferyczny N_2 . Zachowują się tak niektóre sinice [19].

Widzialność krążka Secchiego jest wskaźnikiem od dawna szeroko stosowanym do oceny stanu troficznego. Badania przeźroczystości za pomocą widzialności krążka Secchiego zapoczątkował włoski astrofizyk Pietro Angelo Secchi, który wykonywał pomiary na Morzu Śródziemnym już w 1865 roku. Obecnie w zastosowaniu są dwa typy krążków Secchiego. Jeden całkowicie biały o średnicy 30cm, drugi zaś podzielony na pola białe i czarne o średnicy 20cm. Biały krążek jest używany w wodach morskich, a czarno-biały w wodach jezior śródlądowych. Sposób pomiaru polega na opuszczeniu krążka w kolumnę wody na wyskalowanej linie.

U podstawy krążka znajduje się balast, który umożliwia układanie się go w pozycji

poziomej. Gdy krążek zniknie z pola widzenia osoba dokonująca pomiaru odczytuje głębokość z wyskalowanej linki. Pomiary przezroczystości z zastosowaniem krążka Secchiego są metodą prostą i taną w zastosowaniu. Umożliwiają one porównanie przezroczystości w różnych okresach i punktach pomiarowych [20]. Sama przezroczystość wody nie może stanowić wskaźnika troficzności. Należy zestawić ją z innymi wskaźnikami np. koncentracją chlorofilu „a”. Sama w sobie jest dość trudna do interpretacji, ponieważ nie informuje o rodzaju i pochodzeniu zawiesiny, która ją zmniejsza. Mętność wody może być spowodowana innymi przyczynami, nie zawsze musi wiązać się z nadmiernym rozwojem glonów [12].

Warunki tlenowe mierzone w hipolimnionie czyli dolnej warstwie zbiornika wodnego są jednym z głównych wskaźników przy ocenie stanu troficznego. Tlen w wodzie pochodzi głównie z powietrza lub z biochemicznych procesów fotosyntezy roślin wodnych. Ilość rozpuszczonego tlenu w wodzie zależy od jej temperatury i ciśnienia. Ilość tlenu rozpuszczonego podawana jest w $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$. Nie określa to stopnia wysycenia wody tlenem w określonych warunkach i dlatego zawartość tlenu w wodach podaje się też w procentach nasycenia. Rozpuszczony tlen jest niezbędny do życia organizmów wodnych i ryb. Część procesów zachodzi w obecności tlenu. Zużywany jest również w biochemicznym rozkładzie substancji organicznych oraz w oddychaniu istot żywych. W przypadku zrzutu ścieków lub znacznego rozwoju organizmów może wystąpić sytuacja zużycia tlenu i powstanie deficytu tlenowego [21,22]. Przy silnych wiatrach górne warstwy jeziora są cały czas dobrze natlenione, poprzez mieszanie się wody z powietrzem atmosferycznym. Przy braku wiatru tlen dostarczany jest z procesów fotosyntezy. Równolegle z dostarczaniem tlenu następuje jego zużywanie, ponieważ potrzebny jest on do rozkładu substancji organicznych w osadach dennych i w wodzie. Oprócz tego zużycie tlenu zachodzi przy utlenianiu związków żelaza i manganu. Przy określonej temperaturze i natlenieniu procesy zmniejszające ilość tlenu uzależnione są od ilości substancji organicznej i stopnia podatności jej na rozkład biochemiczny. Z tego wynika, że intensywniej przebiegają w wodach eutroficznych i hipertroficznych, ponieważ jest w nich znacznie więcej substancji organicznych niż w wodach oligotroficznych [23].

2.1. Ocena stanu troficznego na podstawie granicznych wartości wskaźników

Wartości graniczne poszczególnych wskaźników eutrofizacji dla danych poziomów troficznych są trudne do ustalenia, ponieważ uzależnione są od wielu czynników tj.:

- rodzaju zbiornika wodnego lub ciek;
- właściwości zbiornika wodnego lub ciek;
- usytuowania obiektu;

- warunków geologicznych;
- warunków klimatycznych.

Na przestrzeni wielu lat badań wartości graniczne zmieniały się zależnie od preferencji lub odczuć poszczególnych autorów. Z tego powodu opracowanie jednolitych niewątpliwych systemów oraz kryteriów oceny troficzności stało się niemożliwe [4].

Pierwszym naukowcem, który stworzył rozpowszechniony system oceny stanu troficznego wód był Szwajcar Richard Vollenweider. System ten powstał pod koniec lat sześćdziesiątych XX wieku. W tabeli 1 przedstawiono wartości graniczne dla poszczególnych poziomów według Vollenweidera.

Tabela 1. Wartości graniczne poszczególnych wskaźników troficzności według Vollenweidera

Stan troficzny	Fosfor ogólny [µg/dm³]	Azot nieorganiczny [µg/dm³]
Ultraoligotrofia	< 5	< 200
Oligomezotrofia	5 – 10	200 – 400
Mezoeutrofia	10 – 30	300 – 650
Eutropolitrofia	30 – 100	500 – 1500
Politrofia	>100	> 1500

Źródło: [24]

Kolejny system oceny który przyjął się w wielu krajach i jest stosowany do dziś to system OECD. Został on opracowany w 1982 roku na polecenie Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju. Oparł się na ustalonych przez Vollenweidera i Krekesa wartościach wskaźników eutrofizacji. Vollenweider wraz ze sztabem naukowców zaczął opracowywać ten system w 1970 roku w ramach realizowanych czterech projektów o nazwach: Alpine (jeziora leżące w Francji, Niemczech, Szwajcarii, Austrii), Nordic (jeziora Półwyspu Skandynawskiego), Shallow Lakes (jeziora leżące w: Holandii, Belgii, Wielkiej Brytanii, Hiszpanii, Japonii i Australii) oraz projektu obejmującego jeziora USA i Kanady. Zebrano dane z ponad 200 jezior i na ich podstawie ustalono wartości graniczne stężeń fosforu ogólnego, chlorofilu „a” oraz widzialności krążka Secchiego. Granice ustalono dla poziomów troficznych tj: ultraoligotrofia, oligotrofia, mezotrofia, eutrofia oraz hipertrofia. System ten modyfikowano niejednokrotnie, aby dopasować do warunków lokalnych. W 1990 roku światowe organizacje tj: Organizacja Narodów Zjednoczonych do Spraw Oświaty, Nauki i Kultury (UNESCO), Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) oraz Program Narodów Zjednoczonych ds. Środowiska (UNEP) stworzyły swój system oparty na systemie OECD [4, 25]. W tabeli 2 przedstawiono wartości graniczne poszczególnych parametrów eutrofizacji dla danych stanów troficznych.

Tabela 2. Wartości graniczne wskaźników oceny stanu troficznego według systemu OECD

Stan troficzny	Fosfor ogólny [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Chlorofil „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Ultraoligotrofia	≤ 4	≤ 1	≥ 12
Oligotrofia	< 10	$< 2,5$	> 6
Mezotrofia	10 – 35	2,5 – 8	6 – 3
Eutrofia	35 – 100	8 – 25	3 – 1,5
Hipereutrofia	> 100	> 25	$< 1,5$

Źródło: [25]

Znany badacz amerykański Robert Carlson również opracował zakresy wartości granicznych dla fosforu ogólnego, chlorofilu „a” oraz widzialności krążka Secchiego, które posłużyły mu potem do opracowania autorskich zintegrowanych indeksów oceny stanu troficznego. Początkowo zakresy wskaźników eutrofizacji były stosowane tylko dla jezior w USA. W późniejszym okresie zostały zmodyfikowane i dostosowane do oceny stanu troficznego wód powierzchniowych w innych regionach. W tabeli 3 zaprezentowano zakresy wskaźników dla poszczególnych poziomów troficznych [26].

Tabela 3. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Carlsona

Stan troficzny	Fosfor ogólny [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Chlorofil „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Oligotrofia	< 6	$< 0,95$	> 8
Oligomezotrofia	6 – 12	0,5 – 2,6	8 – 4
Mezotrofia	12 – 24	2,6 – 7,3	4 – 2
Mezoeutrofia	24 – 48	7,3 – 20	2 – 1
Eutrofia	48 – 96	20 – 56	0,5 – 1
Hipereutrofia	96 – 192	56 – 155	0,25 – 0,5

Źródło: [26]

Do oceny stopnia eutrofizacji jezior w Norfolk w Wielkiej Brytanii powstał system wskaźników, który stworzył Brian Moss. Swoją system oparł na dwóch wskaźnikach: stężeniu fosforu ogólnego oraz chlorofilu „a”. W tabeli 4 przedstawiono wartości graniczne dla tego systemu.

Tabela 4. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Mossa

Stan troficzny	Fosfor ogólny [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Chlorofil „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]
Ultraoligotorfia	2,5	0,7
Oligotrofia	2,0	8
Mezotrofia	6,0	25
Eutrofia	19,0	80
Hipereutrofia	>24,0	>100

Źródło: [4]

Amerykanie P. J. Dillon oraz F. H. Rigler opracowali również model PLM tzn. model dopuszczalnych ładunków (Permissible Loading Model) dla Jeziora Ontario. Określili wartości graniczne dla fosforu ogólnego, chlorofilu „a” oraz widzialności krążka Secchiego, które przedstawia tabela 5. Wartości te wykorzystywano do obliczania dopuszczalnych ładunków substancji biogennych wprowadzanych do jezior [28].

Tabela 5. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Dillona i Riglera

Stan troficzny	Fosfor ogólny [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Chlorofil „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Oligotrofia	< 9,9	< 2	>5
Mezotrofia	9,9 – 18,5	2 – 5	5 – 2
Eutrofia	>18,5	>5	< 2

Źródło: [28]

W Nowej Zelandii zaś B. Vanta opracował własny sposób oceny stanu troficznego jezior. Jego system zakładał podział na 4 stany troficzne: oligotrofię, mezotrofię, eutrofię oraz hipertrofię. Wyznaczył wartości graniczne dla: fosforu ogólnego, azotu ogólnego, chlorofilu „a” i widzialności krążka Secchiego [27]. Wartości graniczne wymienionych wskaźników w tym systemie znajdują się w tabeli 6.

Tabela 6. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Vanta

Stan troficzny	Fosfor ogólny [μg/dm ³]	Azot ogólny [μg/dm ³]	Chlorofil „a” [μg/dm ³]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Oligotrofia	< 10	< 200	< 2	>10
Mezotrofia	10 -20	200 – 300	2 – 5	5 – 10
Eutrofia	20 – 50	300 – 500	5 – 30	1,5 – 5,0
Hipertrofia	>50	>500	>30	< 1,5

Źródło: [27]

Kiedy zaistniała konieczność oceny stopnia eutrofizacji Wielkich Jezior w Kanadzie Chapra i Dobson stworzyli system oparty na wartościach granicznych fosforu ogólnego, chlorofilu „a” oraz widzialności krążka Secchiego. Opracowanie wyróżniało trzy podstawowe stany troficzne [28]. W tabeli 7 przedstawiono klasyfikację kanadyjskiego systemu.

Tabela 7. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Chapry i Dobsona

Stan troficzny	Fosfor ogólny [μg/dm ³]	Chlorofil „a” [μg/dm ³]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Oligotrofia	< 11	< 2,9	>5
Mezotrofia	11 – 21,7	2,9 – 5,6	5 – 3
Eutrofia	>21,7	>5,6	< 3

Źródło: [28]

Połączeniem klasyfikacji stanu troficznego według Vanta, Carlsona i Chapry i Dobsona jest system wskaźników zaproponowany przez N. Burnsa. Opracowano go jako podstawę do obliczania indeksu TLI, który służył do oceny stopnia eutrofizacji jezior w Nowej Zelandii. Wyróżniono 3 dodatkowe stany troficzności: ultramikotrofię, mikotrofię i supertrofię. Tabela 8 przedstawia wartości graniczne wskaźników dla poszczególnych stanów troficznych [27].

Tabela 8. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Burnsa

Stan troficzny	Fosfor ogólny [μg/dm ³]	Azot ogólny [μg/dm ³]	Chlorofil „a” [μg/dm ³]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Ultramikotrofia	0,84 – 1,8	16 – 34	0,13 – 0,33	33 – 25
Mikotrofia	1,8 – 4,1	34 – 73	0,33 – 0,82	25 – 15

Oligotrofia	4,1 – 9,0	73 – 157	0,92 – 2,0	15 – 7,0
Mezotrofia	9,0 – 20	157 – 337	2,0 – 5,0	7,0 – 2,8
Eutrofia	20 – 43	337 – 725	5,0 - 12	2,8 – 1,1
Supertrofia	43 - 96	725 – 1558	12 – 31	1,1 – 0,4
Hipertrofia	>96	> 1558	> 31	< 0,4

Źródło: [27]

W Nowej Zelandii opracowano kolejny system oceny stanu troficznego zbliżony wartościami do systemów stworzonych przez Burnsa i Vanta. Opracowano go dla regionu Waikato. Przy jego tworzeniu uwzględniono stan pośredni – supereutrofię pomiędzy eutrofią i hipereutrofią. Tabela 8 przedstawia wartości graniczne dla regionu Waikato.

Tabela 8. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego dla regionu Waikato

Stan troficzny	Fosfor ogólny [μg/dm ³]	Azot ogólny [μg/dm ³]	Chlorofil „a” [μg/dm ³]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Oligotrofia	< 10	< 200	< 2,0	>7
Mezotrofia	10 – 20	200 – 300	2,0 – 5,0	3,0 – 7,0
Eutrofia	20 – 50	300 – 500	5,0 – 15	1,0 – 3,0
Supereutrofia	50 – 100	500 – 1500	15 – 30	0,5 – 1,0
Hipereutrofia	>100	> 1500	>30	<0,5

Źródło: [29]

W latach osiemdziesiątych XX wieku na podstawie badań przeprowadzonych na 30 jeziorach w Szwecji C. Fosberg i S. O. Ryding opracowali autorski system wskaźników stopnia eutrofizacji. Podział na stany troficzne oraz graniczne wartości wskaźników znajdują się w tabeli 9 [30].

Tabela 9. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Fosberga i Rydinga

Stan troficzny	Fosfor ogólny [μg/dm ³]	Azot ogólny [μg/dm ³]	Chlorofil „a” [μg/dm ³]
Oligotrofia	< 15	< 400	< 4,0
Mezotrofia	15 – 25	400 – 600	4,0 – 10
Eutrofia	25 – 100	600 – 1500	10 – 25
Hipertrofia	>100	> 1500	> 25

Źródło: [30]

Podobny podział na stany troficzne uwzględnił w swoim systemie oceny G. Nürnberg. Tabela 10 przedstawia wskaźniki stanu troficznego oraz ich wartości graniczne jego autorstwa.

Tabela 10. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Nürnberga

Stan troficzny	Fosfor ogólny [μg/dm ³]	Azot ogólny [μg/dm ³]	Chlorofil „a” [μg/dm ³]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Oligotrofia	< 10	< 350	< 3,5	>4
Mezotrofia	10 – 30	350 – 650	3,5 – 9,0	2 – 4
Eutrofia	30 – 100	650 – 1200	9,0 – 25	1 – 2
Hipereutrofia	>100	>1200	>25	< 1

Źródło: [30, 31]

Dla stanu New Hampshire w USA opracowano indywidualny system oceny stopnia eutrofizacji. Dokonano tego na zlecenie amerykańskiego Departamentu Środowiska. System oparto na wartościach granicznych wskaźników stanu troficznego takich jak: stężenie fosforu ogólnego, koncentracja chlorofilu „a”, widzialność krążka Secchiego, stężenie tlenu rozpuszczonego oraz występowanie roślinności wodnej. Wyróżniono tylko 3 podstawowe stany troficzne [4]. Tabela 11 przedstawia wartości graniczne fosforu ogólnego, chlorofilu „a” oraz widzialności krążka Secchiego dla omawianego systemu klasyfikacji troficzności wód.

Tabela 11. Zakresy wartości wskaźników oceny stanu troficznego dla stanu New Hampshire

Stan troficzny	Fosfor ogólny [μg/dm ³]	Chlorofil „a” [μg/dm ³]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Oligotrofia	≤ 10	≤ 4	≥ 13
Mezotrofia	10 – 20	4 – 15	6 – 13
Eutrofia	≥ 20	≥ 15	≤ 6

Źródło: [4]

W Kanadzie zaś w ramach państwowego monitoringu wód powierzchniowych opracowano indywidualny system oceny stanu troficznego, który został oparty na: zawartości fosforu ogólnego, koncentracji chlorofilu „a” oraz widzialności krążka Secchiego. Wyróżniono również pośrednie stany troficzne. Opracowując ów system uwzględniono założenia OECD. Tabela 12 przedstawia wartości graniczne dla poszczególnych wskaźników [32].

Tabela 12. Wartości graniczne wskaźników oceny stanu troficznego według państwowego monitoringu w Kanadzie

Stan troficzny	Fosfor ogólny [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Chlorofil „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Widzialność krążka Secchiego [m]
Ultraoligotrofia	< 4	< 1	>12
Oligotrofia	4 - 10	< 2,5	>6
Mezotrofia	10 – 20	2,5 – 8	6 – 3
Mezoeutrofia	20 – 35	nie ustalono	nie ustalono
Eutrofia	35 – 100	8 – 25	3 – 1,5
Hipereutrofia	>100	> 25	< 1,5

Źródło: [32]

Większość z wyżej wymienionych systemów klasyfikacji wód powierzchniowych do poszczególnych stanów troficznych dotyczyła wód stojących. Bardzo mało badaczy poruszyło kwestię oceny stanu troficzności dla wód płynących. Uczynił to Walter Dodds, który na podstawie badań prowadzonych na ponad 200 ciekach w USA i Nowej Zelandii stworzył system oceny bazujący na wartościach granicznych fosforu ogólnego, azotu ogólnego i chlorofilu „a”. Wyodrębnił tylko dwie klasy trofii: oligomezotrofię oraz mezoeutrofię. Tabela 13 przedstawia wartości wskaźników oceny stopnia eutrofizacji dla wyznaczonych dwóch stanów troficznych [4].

Tabela 13. Wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Doddsa

Stan troficzny	Fosfor ogólny [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Azot ogólny [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]	Chlorofil „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]
Oligomezotrofia	25	700	10
Mezoeutrofia	75	1500	30

Źródło: [33]

3. Ocena stanu troficznego na podstawie zagregowanych wskaźników

Obok oceny stanu troficznego za pomocą zakresów wartości dla poszczególnych wskaźników istnieją również metody oparte o indeksy eutrofizacji czyli tak zwane wskaźniki zagregowane. Opierają się one o założenia statystyczne pomiędzy substancjami odżywczymi, a produkowaną ich kosztem biomasą roślinną. Ocena stanu troficznego za pomocą takich metod jest bardziej integralna i ukierunkowana na ogólne podejście do oceny trofii poszczególnych ekosystemów wodnych. Indeksy składają się z parametrów abiotycznych i biotycznych [12].

Bardzo popularne i stosowane niemal na całym świecie do oceny troficzności zbiorników wodnych są indeksy amerykańskiego naukowca Roberta Carlsona. Są one liczbowymi wskaźnikami dość prostymi w użyciu i interpretacji. Wskaźniki te bazują na koncentracji chlorofilu „a”, przezroczystości wody mierzonej za pomocą widzialności krążka Secchiego i stężeniu fosforu całkowitego. Każdy ze składników indeksu Carlsona może być stosowany oddzielnie do oceny stopnia eutrofizacji. Najbardziej istotny jest wskaźnik opierający się na zawartości chlorofilu „a”, ponieważ jest odzwierciedleniem biomasy glonów. Najmniej ważnym indeksem, którego samego nie można interpretować jest indeks oparty na przezroczystości. Należy go interpretować wraz z innymi indeksami. Wskaźniki przyjmują wartości od 0 do 100, przy czym wartości poniżej 30 oznaczają oligotrofię, a te powyżej 80 to hipertrofia. Składają się z trzech wzorów liczbowych dla chlorofilu „a” (2), fosforu ogólnego (3) i widzialności krążka Secchiego (1), oraz zestawienia (tabela 14), które pozwala na sklasyfikowanie stanu troficznego danego zbiornika wodnego [4, 12, 34].

$$TSI (SD) = 14,41 * \ln(SD) + 60 \quad (1)$$

$$TSI (CHL) = 9,81 * \ln(CHL) + 30,6 \quad (2)$$

$$TSI (TP) = 14,42 * \ln(TP) + 4,15 \quad (3)$$

gdzie:

SD – widzialność krążka Secchiego [m];

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

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

Tabela 14. Wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Carlsona

TSI	Stan eutroficzny
< 40	Oligotrofia
40 - 50	Mezotrofia
50 - 70	Eutrofia
>70	Hipertrofia

Źródło: [34]

System oceny Carlsona zakładał również możliwość oceny poprzez przyrównywanie poszczególnych wartości indeksów do siebie. Metodę tę zilustrowano w tabeli 15.

Tabela 15. Wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Carlsona

Zależności pomiędzy wskaźnikami	Warunki panujące w zbiorniku
$TSI(CHL) = TSI(TP) = TSI(SD)$	Małe zagęszczenie glonów powodujące zmniejszenie przenikalności światła $TN/TP \sim 33:1$
$TSI(CHL) > TSI(SD)$ $TSI(TP) = TSI(SD) > TSI(CHL)$	Dominują duże cząsteczki fitoplanktonu, osłabienie przenikalności światła powodują inne zawiesiny lub barwa
$TSI(SD) = TSI(CHL) > TSI(TP)$ $TSI(TP) > TSI(CHL) = TSI(SD)$	Biomasa glonów zostaje ograniczona przez fosfor, ponieważ stosunek fosforu do azotu wynosi $TN/TP > 33:1$, Fitoplankton powoduje osłabienie przenikalności światła

Źródło: [34, 35]

Podobny system oceny stanu troficznego wód stojących na podstawie obserwacji dostępności substratów i wielkości produkcji pierwotnej w sezonie wegetacyjnym skonstruował William Walker w 1979. Zaproponował on by postęp eutrofizacji oceniać na podstawie indeksów troficznych (TSI - Trophic State Index), które stanowią funkcję średniego stężenia chlorofilu „a”. Czynniki dodatkowymi, które wzmacniają teorię Walkera są: średnie stężenie fosforu ogólnego oraz widzialność krążka Secchiego [30, 36].

$$TSI(CHL) = 33,2 * \log(CHL) + 20 \quad (4)$$

$$TSI(TP) = 46 * \log(TP) - 15,6 \quad (5)$$

gdzie:

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

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

Tabela 16. Wartości wskaźników oceny stanu troficznego według Walkera

Stan troficzny	Wartość indeksu TSI
Oligotrofia	< 30
Mezotrofia	30-45
Eutrofia	45-65
Hipertrofia	> 65

Źródło: [30]

Czynnikiem, który również ogranicza stopień eutrofizacji jest stężenie azotu ogólnego. Na podstawie indeksów Carlsona został opracowany indeks uwzględniający azot ogólny. Stworzyli go Kartzer i Brezonik w 1981 roku. Oblicza się go na podstawie wzoru 6 [37].

$$TSI(TN) = 14,43 * \ln(TN) + 54,45 \quad (6)$$

gdzie:

TN – stężenie azotu ogólnego [mg/dm³]

W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku Vollenweider stworzył indeks TRIX, który był wykorzystywany do oceny stanu troficznego Morza Śródziemnego. Wykorzystywano go również do oceny stanu troficznego Morza Adriatyckiego we Włoszech. Indeks Vollenweidera jest oparty na zawartościach poszczególnych substancji odżywczych oraz dostępności tlenu dla roślin wodnych. Składa się z czterech podstawowych wskaźników eutrofizacji: zawartość chlorofilu „a” będącego wskaźnikiem biomasy glonów, odchylenia nasycenia wody tlenem od normalnego nasycenia wskazującego na intensywność produkcji oraz od zawartości fosforu ogólnego i azotu ogólnego. Zaletą tego wskaźnika jest sprowadzenie wszystkich zależności do jednej wartości liczbowej [12]. Jest to bardzo wygodne przy ocenie i porównywaniu stanu troficzności, poza tym ułatwia monitoring wód oraz umożliwia prognozowanie przyszłych zmian. Indeks TRIX jest obliczany na podstawie wzoru 7 [12].

$$TRIX = (\log[Chl\ a * aD\%O * minN * TP] + k)/m \quad (7)$$

gdzie:

Chl a – koncentracja chlorofilu „a” [µg/dm³];

aD%O – odchylenie nasycenia wody tlenem od normalnego nasycenia;

minN – stężenie azotu nieorganicznego [µg/dm³];

TP – stężenie fosforu ogólnego [µg/dm³];

k, m – współczynniki skalujące, k = 1,5; m = 1,2.

Indeks TRIX jest nadal elementem włoskiego prawa dotyczącego ochrony wód. Opracowano też kolejne wersje tego wskaźnika. Wartości indeksu TRIX w zależności od stanu troficznego zilustrowano w tabeli 17 [4].

Tabela 17. Wartości indeksu TRIx dla różnych stanów troficznych

Wartość indeksu TRIx	Stan troficzny	Produktywność wody
2	Ultraoligotrofia	Bardzo mała
2 – 4	Oligotrofia	Mała
4 – 5	Mezotrofia	Średnia
5 – 6	Mezoeutrofia	Wysoka
6 – 8	Eutrofia	Bardzo wysoka

Źródło: [12]

Komisja Ochrony Środowiska Morskiego Bałtyku czyli HELCOM na potrzeby monitoringu stopnia eutrofizacji Morza Bałtyckiego opracowała indeks oceny stanu troficzności zwany indeksem HEAT (HELCOM eutrophication assessment tool). Indeks ten zakładał podzielenie parametrów eutrofizacji na wtórne i pierwotne. Według HELCOM do pierwotnych zalicza się: stężenie azotu i fosforu ogólnego w okresie letnim, zimowe stężenie mineralnych rozpuszczonych form azotu i fosforu, widzialność krążka Secchiego, oraz koncentracja chlorofilu „a”. Do wskaźników wtórnych zaliczono: głębokość występowania traw morskich i różnorodność gatunkową bezkręgowców i makroalg. Klasyfikację stanów troficznych zamieniono na ocenę eutrofizacji, która przyjmowała następujące określenia: bardzo dobra, dobra, umiarkowana, słaba i zła [4].

Greccy naukowcy prowadząc własne badania w Zatoce Saryńskiej opracowali indywidualny indeks EI. Opierał się on na stężeniach mineralnych form azotu, fosforu oraz koncentracji chlorofilu „a”. Równanie 8 przedstawia sposób obliczenia wskaźnika EI [4].

$$EI = 0,279 * PO_4 + 0,261 * NO_3 + 0,275 * NH_3 + 0,214 * CHL \quad (8)$$

gdzie:

PO₄ – stężenie fosforanów (V) [μg/dm³];**NO₃** – stężenie azotanów [μg/dm³];**NH₃** – stężenie azotu amonowego [μg/dm³];**CHL** – koncentracja chlorofilu „a” [μg/dm³].

Współczynniki liczbowe, przy każdym elemencie równania, obliczone zostały za pomocą analizy głównych składników, tak zwanej PCA z zebranych danych ze zbiorników wodnych o różnej trofii. Tabela 18 przedstawia wartości graniczne indeksu EI dla poszczególnych stanów troficznych [12].

Tabela 18. Zakres wartości wskaźnika EI dla poszczególnych stanów troficznych

Stan troficzny	Zakres wartości
Oligotrofia	0,04 – 0,38
Mezotrofia	0,38 – 0,87
Eutrofia	0,87 – 1,51

Źródło: [4]

Amerykanie w latach siedemdziesiątych XX wieku opracowali indeks WQI (Water Quality Index – indeks jakości wody). Indeks składał się z 9 wskaźników. Każdy z nich miał przypisaną własną wagę. Nad opracowaniem indeksu WQI pracował zespół ludzi. Opracowano wiele testów aby ustalić wagi poszczególnych wskaźników i wartości granicznych. W tabeli 19 przedstawiono wskaźniki oraz wagi poszczególnych wskaźników [4].

Tabela 19. Wagi poszczególnych wskaźników w indeksie WQI

Wskaźnik	Waga wskaźnika
Cząstki zawieszone	0,07
Mętność	0,08
Azotany	0,10
Fosforany	0,10
Zmiana temperatury	0,10
Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen	0,11
pH	0,11
Bakterie grupy Coli typu kałowego	0,16
Rozpuszczony tlen	0,17

Źródło: [4]

Wartości poszczególnych wskaźników mnoży się przez ich wagę, a potem uśrednia wszystkie wyniki. Otrzymany wynik indeksu WQI przyjmuje wartości od 0 do 100. Przedziały liczbowe dla poszczególnych stanów troficznych przedstawia tabela 20.

Tabela 20. Przedziały wartości indeksu WQI dla poszczególnych stanów troficznych

Wartość Indeksu WQI	Opisowy charakter stanu troficznego
90 – 100	Znakomity
70 – 90	Dobry

50 – 70	Umiarkowany
25 – 50	Zły
0 – 25	Bardzo zły

Źródło: [38]

Kolejnym indeksem, który powstał do oceny stanu troficznego jezior Nowej Zelandii jest indeks TLI (Trophic Level Index). Stworzył go N. Burns. Ten wskaźnik zagregowany powstał w dwóch wersjach TLI 4 oraz TLI 3. W skład indeksu TLI 4 wchodzi wskaźniki takie jak: stężenie azotu ogólnego, stężenie fosforu ogólnego, koncentracja chlorofilu „a” oraz widzialność krążka Secchiego [28]. Odmiana TLI 3 nie uwzględnia widzialności krążka Secchiego. Indeksy te oblicza się ze wzorów 9, 10, 11, 12, 13 [28].

$$TLn = -3,61 + 3,01 * \log(TN) \quad (9)$$

$$TLp = 0,218 + 2,92 (TP) \quad (10)$$

$$TLs = 5,10 + 2,27 * \log\left(\frac{1}{SD} - \frac{1}{40}\right) \quad (11)$$

$$TLc = 2,22 + 2,54 * \log(CHL) \quad (12)$$

$$TLI = (TLn + TLp + TLs + TLc)/4 \quad (13)$$

gdzie:

SD – widzialność krążka Secchiego [m];

CHL – koncentracja chlorofilu „a” [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$];

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

TN – stężenie azotu ogólnego [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$].

Wartości wskaźnika TLI dla różnych stanów troficznych przedstawia tabela 21.

Tabela 21. Wartości indeksu TLI dla różnych stanów troficznych

Wartość indeksu TLI	Stan troficzny
2	Mikrotrofia
2 – 3	Oligotrofia
3 – 4	Mezotrofia
4 – 5	Eutrofia
5	Supertrofia

Źródło: [28]

Nie tylko Amerykanie czy Europejczycy zajmowali się oceną stanu troficznego wód. Chińczycy naukowcy opracowali własny indeks NIM, który był szeroko stosowany. Indeks opierał się na porównaniu poszczególnych wartości wskaźników z ich wartościami referencyjnymi, czyli wartościami średnimi uzyskanymi na drodze badań oligotroficznych zbiorników wodnych. Wskaźniki stosowane w opracowaniu indeksu NIM to: $ChZT_{Mn}$, stężenie azotu ogólnego, stężenie fosforu ogólnego oraz koncentracja chlorofil „a” [4]. Do obliczania indeksu stosowano wzór 14 [4].

$$NIM = \frac{C_{COD}}{S_{COD}} + \frac{C_{TN}}{S_{TN}} + \frac{C_{TP}}{S_{TP}} + \frac{C_{chl}}{S_{chl}} \quad (14)$$

gdzie:

C_{COD} – chemiczne zapotrzebowanie na tlen [mg/dm^3];

C_{TN} – stężenie azotu ogólnego [mg/dm^3];

C_{TP} – stężenie fosforu ogólnego [mg/dm^3];

C_{chl} – zawartość chlorofilu „a” [$\mu g/dm^3$];

S_{COD} – referencyjne chemiczne zapotrzebowanie na tlen [mg/dm^3];

S_{TN} – referencyjne stężenie azotu ogólnego [mg/dm^3];

S_{TP} – referencyjne stężenie fosforu ogólnego [mg/dm^3];

S_{chl} – referencyjna zawartość chlorofilu „a” [$\mu g/dm^3$].

W Chinach powstał też inny indeks oceny stanu troficznego – indeks TNI. Zaprojektowany został na potrzeby monitoringu wód powierzchniowych. W skład tego indeksu wchodzi: stężenie azotu ogólnego, stężenie fosforu ogólnego, zawartość chlorofilu „a”, tlen rozpuszczony, BZT_5 oraz $ChZT_{Mn}$. Wzór 15 i 16 przedstawia sposób obliczenia wskaźnika TNI, zaś w tabeli 22 ukazano ocenę stanu troficznego wód powierzchniowych na podstawie tego wskaźnika [12].

$$TNI = \sum W_j * TNI_j \quad (15)$$

$$W_j = Rji^2 / \sum Rji^2 \quad (16)$$

gdzie:

TNI – suma iloczynów indeksów wszystkich parametrów biologicznych;

TNI_j – indeks TNI j-tego parametru;

W_j – udział j-tego parametru w wartościach TNI;

Rji^2 – stosunek ilościowy chlorofilu „a” i innych parametrów.

Tabela 22. Ocena stanu troficzności na podstawie wskaźnika TNI

Stan troficzny	Wartość TNI	Fosfor ogólny [μg/dm ³]	Azot ogólny [μg/dm ³]
Oligotrofia	0 – 30	5 – 10	250 – 600
Umiarkowana eutrofia	31 – 60	10 – 30	500 – 1100
Eutrofia	61 – 100	30 – 100	1000 – 2000
Hipereutrofia	>100	>100	> 2000

Źródło: [12]

W rosyjskim Instytucie Komórkowej i Wewnątrzkomórkowej Symbiozy Uralskiego Oddziału Akademii Nauk Federacji Rosyjskiej opracowano i opatentowano sposób dyferencyjny mezotroficznego i eutroficznego stanu wód słodkich. Metoda opiera się na pomiarze 3 czynników biotycznych i 3 czynników abiotycznych i obliczeniu wartości wskaźnika PT. Czynniki biotyczne to najczęściej trzy gatunki glonów planktonowych najczęściej występujących, zaś czynniki abiotyczne to: przeźroczystość wody mierzona za pomocą widzialności krążka Secchiego, temperatura powietrza i ilość opadów atmosferycznych. Wzór 17 sformułowano na podstawie wieloletnich badań monitoringowych prowadzonych na terenie południowego Uralu poddając je odpowiedniej analizie korelacyjnej i regresyjnej [12].

$$PT = 4,0905 + 0,14876 * X_1 + 0,20044 * X_2 + 0,15546 * X_3 + 0,01369 * X_4 + 0,03178 * X_5 - 1,18615 * X_6 \quad (17)$$

gdzie:

PT - wskaźnik stanu troficznego;

X₁, X₂, X₃ – logarytmy naturalne liczebności (tys. kom./dm³) trzech gatunków glonów najczęściej występujących: *Crucigenia tetrapodia*, *Scendesmus quadricauda* i *Trachelomonas volvocinopsis*.

X₄ – średnia roczna temperatura powietrza, [°C];**X₅** – ilość opadów atmosferycznych, [mm/rok];**X₆** – widzialność krążka Secchiego, [m].

Jeżeli z obliczeń wykonanych według powyższego wzoru wyjdzie liczba mniejsza lub równa 3,6 to oznacza, że zbiornik wodny jest mezotroficzny. Liczba wyższa od 3,6 wskazuje na stan eutroficzny zbiornika. Autorzy indeksu PT twierdzą, że ocena przy jego zastosowaniu jest

prosta. Reasumując ilość wymaganych specjalistycznych badań jakie należy wykonać do oceny stanu troficznego wcale nie potwierdza tego założenia pomysłodawców indeksu. Wskaźnik pozwala wyróżnić tylko dwa stany troficzności i to na terenie jednego regionu geograficznego [12].

3.1. Nowa propozycja oceny stanu troficznego – integralny wskaźnik ITS i ITS(S)

Jednym z nowych sposobów oceny stanu troficznego wód powierzchniowych jest indeks ITS (Indeks of Trophical State). Wskaźnik ten opiera się na założeniach teoretycznych, związanych z zaburzeniem prędkości procesów produkcji oraz procesów rozkładu związków organicznych. Stanowią one fundament obiegu biotycznego substancji w środowisku naturalnym, oraz charakteryzują dowolne ekosystemy. Założenie jest oparte na stwierdzeniu faktu, iż w wodach oligotroficznym procesy rozkładu substancji organicznych przebiegają szybciej niż procesy fotosyntezy, w wyniku których te substancje powstają [39].

Omawiany indeks może określać stan troficzny zarówno zbiorników, jak i cieków wodnych. W myśl założeń, na których oparty jest wskaźnik ITS zachowanie równowagi w ekosystemach wodnych prowadzi do zmian stosunków ilościowych stężenia tlenu O_2 oraz stężenia dwutlenku węgla CO_2 . Przy przewyższeniu prędkości rozkładu substancji organicznych nad prędkością produkcji następuje wzrost stężenia CO_2 i obniżenie stężenia O_2 . Z tego wynika, że stan bilansu biotycznego w wodach powierzchniowych, czyli stan troficzności jest funkcją wartości odczynu pH i nasycenia wody tlenem. Stwierdzenie wyraża zależność 18 [12, 40].

$$V_{prod}/V_{roz} = f(pH \text{ i } [O_2\%]) \quad (18)$$

gdzie:

V_{prod} – prędkość produkcji substancji organicznych;

V_{roz} – prędkość rozkładu substancji organicznych.

Jeżeli nasycenie wody tlenem jest jednakowe wtedy wartość odczynu pH jest tym większa, im większy jest stan troficzności. Fakt ten, pozwolił zaproponować wartość odczynu pH wody przy 100% nasyceniu tlenem i przyjąć jako ITS, czyli integralny wskaźnik stanu ekologicznego wód powierzchniowych. Do obliczenia indeksu ITS opracowano równanie 19 [39, 12].

$$ITS = \Sigma pH_i / n + a(100 - \Sigma [O_2\%] / n) \quad (19)$$

gdzie:

pH_i – pomiar wartości pH;

[O₂%] – stężenie tlenu w wodzie mierzone synchronicznie z pomiarami pH;

a – współczynnik empiryczny;

n – liczba pomiarów.

Zakresy wartości indeksu ITS odpowiadają różnym stanom bilansu biotycznego. Zostały one obliczone na podstawie danych empirycznych dla różnych ekosystemów słodkowodnych. W wodach morskich stężenie tlenu zależy również od zasolenia. Woda morska charakteryzuje się odczynem zasadowym, posiada dobre właściwości buforowe. W związku z tym w warunkach oligotroficznym wartość odczynu pH w niej zmienia się w granicach 7,7-8,4, co powoduje, że integralny wskaźnik ITS będzie miał wyższe wartości, niż w wodach słodkich przy jednakowym stanie troficznym. Tabela 23 przedstawia wartości indeksu ITS w wodach słodkich dla różnych stanów troficznych [12, 29, 40].

Tabela 23. Wartości integralnego wskaźnika ITS dla poszczególnych stanów troficznych w zależności od bilansu biotycznego

Bilans biotyczny (V_{prod}/V_{roz})	Stan troficzny	Wskaźnik ITS
Ujemny ($V_{prod}/V_{roz} < 1$)	dystroficzny	$< 5, 7 \pm 0,3$
Zerowy ($V_{prod}/V_{roz} = 1$)	ultraoligotroficzny	$6,3 \pm 0,3$
Dodatni ($V_{prod}/V_{roz} > 1$)	oligotroficzny	$7,0 \pm 0,3$
	mezotroficzny	$7,7 \pm 0,3$
	eutroficzny	$> 8,3 \pm 0,3$

Zródło: [39]

Dla wód średnio i wysoko zmineralizowanych autorzy integralnego wskaźnika ITS opracowali wskaźnik ITS(S). Równanie 20 przedstawia sposób obliczania omawianego wskaźnika [39].

$$ITS(S) = pH - \log [O_2\%] \quad (20)$$

gdzie:

pH – wartość pH;

[O₂%] – stężenie tlenu w wodzie mierzone synchronicznie z pomiarami pH;

Tabela 24. Wartości integralnego wskaźnika ITS(S) w wodach słonawych o różnym stanie troficzności

Stan troficzny	Wskaźnik ITS(S)
Dystroficzny	<4,5
Oligotroficzny	4,6÷5,0
Mezotroficzny	5,1÷6,5
Eutroficzny	6,6÷11,3

Źródło: [39]

Integralny wskaźnik ITS służący do oceny stanu troficznego umożliwia szybkie i dokładne ocenienie stanu troficznego wód powierzchniowych. Według jego autorów jest łatwy w użyciu i ekonomiczny, bo w jego skład wchodzi tylko dwa wskaźniki, które są zawsze mierzone podczas prowadzenia monitoringu. Wskaźnik uwzględnia równowagę biotyczną wody w ekosystemach, opiera się na prostych hydrochemicznych wskaźnikach. Indeks może być wykorzystywany do obliczeń inżynierskich i celów modelowania matematycznego. Koszty stosowania omawianej metody oceny stanu troficznego są niskie, co pozwala na szerokie stosowanie w wodach. Wymienione zalety umożliwiają stosowanie indeksu ITS do oceny stanu troficznego wód w Polsce [5, 41].

4. Podsumowanie

Procesy degradujące środowisko wodne związane z działalnością człowieka nasilają wraz z postępem cywilizacji. Wody słodkie, jak i zasoby morskie wymagają ochrony i właściwego użytkowania, zmusza do tego dalszy rozwój ekonomiczny i społeczny. Procesy takie jak urbanizacja, uprzemysłowienie, intensywne rolnictwo, rozwój turystyki itp. wpływają na nadmierne obciążenia wód powierzchniowych substancjami biogennymi, a w szczególności ładunkiem fosforu i azotu. Prowadzi to do użyźnienia i daleko idących zmian w strukturze ekosystemów wodnych [42].

Biorąc pod uwagę stan wód powierzchniowych w tym: cieków rzecznych, jezior oraz specyfikę sztucznych zbiorników i ich wielofunkcyjność, można wysnuć wniosek, iż aktualne staje się opracowanie wskaźników i systemów klasyfikacji służących do oceny ich stanu troficznego [40]. Niestety wśród badaczy, limnologów nie ma jednego zdania. Niektórzy sądzą, że w zależności od rodzaju wód powierzchniowych należy opracowywać wskaźniki i metody oceny stanu troficznego. Inni zaś uważają, że wystarczy zakresy poszczególnych wskaźników

do oceny stanu troficznego. Jeszcze inni uważają, że pełna ocena troficzności wód może być przeprowadzona jedynie za pomocą zintegrowanych indeksów troficznych.

Stan jezior na świecie i w Polsce jest głównie następstwem scharakteryzowanej eutrofizacji [43]. Przyczyny i skutki eutrofizacji zostały poznane i wszechstronnie opisane w obszernej literaturze limnologicznej [42]. W Polsce tylko niewielka część jezior objęta jest badaniami monitoringowymi w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska. Poza tym wykonywane są one rzadko. Badania takie przeprowadza się dla jezior o dużej powierzchni, powyżej 50 ha, które stanowią istotny element danego regionu. Niestety mniejsze jeziora lub zbiorniki zaporowe, których jest bardzo dużo w Polsce, szczególnie na terenach nizinnych nie są badane pod kątem procesu eutrofizacji [44]. W tabeli 25 przedstawiono stan troficzny jezior w Polsce na wybranych obszarach, oceniony na podstawie wskaźników TSI Carlsona.

Tabela 25. Stan troficzny jezior polskich na wybranych obszarach

Region	Liczba jezior objętych badaniami	Stan troficzny w % jezior objętych badaniami			
		oligotrofia	mezotrofia	eutrofia	hipertrofia
Pojezierze Mazurskie i Suwalskie	11	0	24	73	1
Pojezierze Lubuskie	33	0	12	70	18
Pomorze Zachodnie	12	0	50	50	0

Źródło: [44]

Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że większość akwenów wodnych w Polsce w tym również naturalne zbiorniki wodne charakteryzują się stanem eutroficznym.

Ocena stanu troficznego w zbiornikach zaporowych jest jeszcze rzadziej wykonywana, niż w naturalnych jeziorach. Niestety konieczne jest zwrócenie szczególnej uwagi na procesy eutrofizacji antropogenicznej zachodzące w nich. Większość sztucznych akwenów jest przeznaczona do kompleksowego wykorzystania, głównie służą do zaopatrywania ludzi w wodę pitną, oprócz tego pełnią inne funkcje. Występujące w nich procesy użyźniania mogą stwarzać wiele trudności technologicznych i sanitarno-epidemiologicznych podczas uzdatniania wody. Zbiorniki zaporowe usytuowane są głównie w rejonach o dużej gęstości zaludnienia, co wzmacnia wpływ oddziaływania antropologicznego. Jakość wody w sztucznych zbiornikach w pierwszych latach ich funkcjonowania pogarsza się najbardziej. Następuje wymywanie substancji

chemicznych z zalewanych gruntów, co zwiększa produktywność i prowadzi do intensywnego rozwoju fitoplanktonu. W dalszych latach w tego typu ekosystemach następuje stabilizacja, jednakże skutki eutrofizacji są ciężkie do cofnięcia [40]. Podczas oceny stanu troficznego zbiorników zaporowych należy uwzględnić dwie szczególne cechy tych ekosystemów takie jak: niejednorodność składu wody w tych zbiornikach oraz występowanie anormalnych korelacji pomiędzy stężeniem fosforu ogólnego a stanem troficznym [40, 12]. Do oceny stanu troficzności zbiorników zaporowych w Polsce najczęściej stosowane są tradycyjne wskaźniki i ich zakresy graniczne dla poszczególnych stanów troficznych. Jednakże, nie daje to pełnej oceny stanu troficzności, przy pomocy której można by kompleksowo ocenić cały zbiornik. Popularne stały się indeksy Carlsona, które są od wielu lat stosowane na całym świecie i adekwatnie odzwierciedlają stan troficzny wód powierzchniowych. Nadają się również do oceny stanu troficzności sztucznych zbiorników. Według badań prowadzonych przez A. Siemieniuk i J. Szczykowską na obszarze Podlasia większość sztucznych zbiorników charakteryzuje się stanem eutroficznym, a nawet hipertroficznym. Stanowi to bardzo poważny problem w ujęciu wykorzystania ich wód do użytkowania rekreacyjnego oraz do zaopatrywania ludności w wodę pitną [45, 46, 47]. Konieczna ocena stanu troficznego sztucznych zbiorników wodnych wynika z aspektu praktycznego, pozwala to zaklasyfikować dany zbiornik do rekultywacji. Zabiegi rekultywacyjne mogą pozwolić na przywrócenie użytkowania zgodnego z przeznaczeniem.

5. Wnioski

1. Eutrofizacja stanowi poważny problem dotyczący jakości wód powierzchniowych. Należy ją kontrolować poprzez ocenę stanu troficznego według najbardziej odpowiednich kryteriów dla danego zbiornika lub cieku wodnego.
2. Nieliczne wskaźniki oraz indeksy oceny stanu troficznego zostały zaprojektowane jako uniwersalne tzn. przeznaczone do stosowania w wodach powierzchniowej na całej kuli ziemskiej. Niektóre metody oceny stanu troficznego są szczegółowo ukierunkowana na daną część Ziemi, ponieważ uwzględnia strefę klimatyczną i warunki geologiczne.
3. Ocenę stanu troficznego wód powierzchniowych można prowadzić na podstawie wskaźników tradycyjnych takich jak: zawartość chlorofilu „a”, zawartość azotu ogólnego, zawartość fosforu ogólnego, widzialność krążka Secchiego. Jednakże zakresy wartości granicznych przyporządkowujące dany stan troficzny należy oddzielnie opracować dla zbliżonych warunków, co pociąga za sobą przeprowadzenie wielu badań.

4. Indeksy służące do oceny stanu troficzności są bardziej wygodne i wiarygodne. Zostały one opracowane na podstawie badań zależności pomiędzy różnymi czynnikami warunkującymi proces eutrofizacji.
5. Stopień prawdopodobieństwa trafnej oceny stanu troficznego na podstawie zintegrowanych indeksów eutrofizacji jest wyższy niż na podstawie tradycyjnych wskaźników opartych na zakresach wartości.
6. Zaletą wskaźników zagregowanych jest odzwierciedlenie sytuacji panującej w ekosystemie wodnym w przypadku różnych poziomów troficznych oraz uwzględnienie jednocześnie kilku czynników użyźnienia wód powierzchniowych.
7. Problem eutrofizacji w akwenach wodnych w Polsce jest znaczny. Pierwszym krokiem jaki należałoby uczynić, aby poprawić jakość wód powierzchniowych to objęcie monitoringiem oraz wykonywanie oceny stanu troficzności większej ilości zbiorników i cieków wodnych niż dotychczas.

Literatura:

1. Gałczyński, Ł.: *Eutrofizacja wód – problem cywilizacji*, Gaz ,Woda i Technika Sanitarna, 12/2008, s. 34-37.
2. Kasza H.: *Zbiorniki zaporowe – znaczenie, eutrofizacja, ochrona*, ATH, Bielsko-Biała 2009.
3. Artebjerg G.: *Eutrophication in Europe's coastal waters*, EEA Tropic report 7/2001.
4. Kowalewski Z.: *Rozprawa doktorska – Weryfikacja możliwości zastosowania integralnego kryterium do oceny stanu troficzności wód płynących*, AGH, Kraków 2012. Dostęp: [28.02.2014], Dostępny w internecie: [winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy2/10509/full10509.pdf]
5. Kowalewski Z.: *Metody oceny stanu troficznego wód powierzchniowych*, Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych 2009 : Kraków, 17–19 września 2009.
6. Lundberg C.: *Eutrophication in the Baltic Sea*, Environmental and Marine Biology, Department of Biology Abo University Abo, Finland, 2005.
7. IEA, *World Energy Outlook*, 2009.
8. IMGiW, IOŚ, PiG, IM, *Typologia wód powierzchniowych i wyznaczenie części wód powierzchniowych i podziemnych zgodnie z wymogami RDW 2000/60/WE*, Etap II, Warszawa listopad 2004.
9. Forsberg C.: *Eutrofizacja Morza Bałtyckiego, Środowisko Morza Bałtyckiego*, Zeszyt 3, 1992.
10. Seehausen O.: Alphen van J., Witte F., *Cichlid Fish Diversity Threatened by Eutrophication That Curbs Sexual Selection*, Science vol. 277 z 19, 1997.

11. Akijew A. K.: *K epidemiologii sowremennoj cholery w zarubieżnych stranach*. Sanitaria i higiena, 4/1974, s. 9-16.
12. Neverova-Dziopak E.: *Podstawy zarządzania procesem eutrofizacji antropogenicznej*, wyd. AGH, Kraków 2010.
13. Kirpenko J.A.: Sirenko L.A., Orłowski W.M., Bokow A.W.; *Sodierżanie toksycznych metabolitów siniezielonych wodoroslej w wodzie wo wremia „cwitienia” i ich wlijanie na organizm teplokrownych ziwotnych*, Samooczyszczenie, bioproduktywnost i ochrana wodojomow i wodotokow Ukrainy, Kijów 1975, s. 114-115.
14. Naumann E.: *Grundzuge der regionalen Limnologie*, Die Binnengewasser, nr 11, 1932.
15. Neverova-Dziopak E.: *Możliwość praktycznego wykorzystania kryterium integralnego do oceny stanu troficzności wód powierzchniowych*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 11/2002, s. 412-414.
16. Thienemann A.: *Seetypen*, Naturwissenschaften 1921, nr 18, s. 1- 3.
17. Dojlido J. R.: *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
18. Panek P.: *Wskaźniki biotyczne stosowane w monitoringu wód od czasu implementacji w Polsce Ramowej Dyrektywy Wodnej*. Przegląd Przyrodniczy tom XXII nr 3 r. 2011, s. 111-123.
19. Kawecka B., Eloranta P.V.: *Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych*, PWN, Warszawa, 1994.
20. Pryputniewicz D., Wojtasiewicz B.: *Pomiary przezroczystości wody i widzialności podwodnej wykonywane przez siły mw*, Przegląd Hydrograficzny, nr 4, Gdynia 2008.
21. Dojlido J.: *Leksykon, zanieczyszczenie i ochrona wód*, Oficyna Wydawnicza WSEiZ w Warszawie, Warszawa 2006.
22. Siemieniuk A., Szczukowska J.: *Chemia wody i ścieków*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2010.
23. Kajak Z.: *Hydrobiologia – Limnologia Ekosystemy wód śródlądowych*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1998.
24. Vollenveider 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.
25. Szoska H.: *Problemy metodyczne związane z oceną stopnia eutrofizacji jezior na potrzeby wyznaczania stref wrażliwych na azotany*. Woda Środowisko Obszary Wiejskie, Tom 9 z 25, Falenty 2009, s. 151 – 159.

26. Carlson R. E., Simpson J.: *A Coordinator's Guide to Volunteer Lake Monitoring Methods*, North American Lake Management Society, 1996.
27. Burns N., Bryers G., Bowman E.: *Protocol for Monitoring Trophic Levels of New Zealand Lakes and Reservoirs*, Lakes Consulting Client Report: 99/2, 2000, [Dostęp: 28.02.2014], dostępny w internecie: <http://www.mfe.govt.nz>.
28. Chapra S. C., Dobson H. F. H. (). *Quantification of the lake trophic typologies of Naumann (surface quality) and Thienemann (oxygen) with special reference to the Great Lakes*, Journal of Great Lakes Research 1981, 7, (2), Internat. Assoc. Great Lakes Researches, s. 182–193.
29. *Nutrient enrichment of shallow lakes*, [Dostęp: 28.02.2014], dostępny w internecie: <http://www.waikatoregion.govt.nz>
30. Gruca-Rokosz D., Tomaszek P., Koszelnik J. A.: *Ocena stanu troficzności trzech nizinnych zbiorników zaporowych Polski południowo-wschodniej*, Inżynieria Ekologiczna nr 26, 2011, s. 196-205.
31. Nürnberg G.: *Eutrophication and trophic state*. LakeLine 2001, 29(1): 29-33.
32. Galvez-Cloutier R., Sanchez M.: *Trophic status evaluation for 154 Lakes in Quebec, Canada: Monitoring and recommendations*. Water Quality Research Journal 2007, 42(4), s. 252-268.
33. Dodds W.K., Jones J.R., Welch E.B.: *Suggested classification of stream trophic state: distributions of temperate stream types by chlorophyll, total nitrogen, and phosphorus*. Water Research 1998, nr 32, s. 1455-1462.
34. Carlson R.E.: *A trophic state index for lakes*, Limnology and Oceanography 1977 t. 22.
35. Jodłowski A., Gutowska E.: *Ocena stanu troficzności wód Zbiornika Sulejowskiego na podstawie indeksu Carlsona*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, tom 15 nr 4, 2012, s. 341-351.
36. Walker W.: *Use of hypolimnetic oxygen depletion as a trophic index for lakes*. Water Resources Research, volume 15 (6) 1979, s. 1463-1470.
37. Kratzer C.R., Brezonik P.L.: *A Carlson-type trophic state index for nitrogen in Florida Lakes*, Water Resources Bulletin nr 17, 1981, s. 713-715.
38. Orman B.: *Monitoring the Quality of Surfacewaters*, [Dostęp: 28.02.2014], Dostępny w internecie: <http://www.water-research.net/watrqualindex/index.htm>.
39. Neverova-Dziopak E.: *Ekologiczne aspekty ochrony wód powierzchniowych. Monografia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2007.

40. Neverova-Dziopak E., Kowalczyk E., Bartoszek L., Koszelnik P., *Ocena stanu troficznego zbiornika zaporowego Solina*, Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej nr 276, Rzeszów 2011, s. 197-208.
41. Neverova-Dziopak E.: *Problems of ecological monitoring of surface waters*, Environment Protection Engineering no 4, vol. 35, Wrocław 2009, s. 81-91.
42. Kubiak J., Tórz A.: *Eutrofizacja. Podstawowe problemy ochrony wód jeziornych na pomorzu zachodnim*, Słupskie prace biologiczne, nr 2, 2005, s. 17-36.
43. Zdanowski B.: *Czystość jezior a możliwość rybackiego użytkowania rybackiego*. Rybactwo jeziorowe. Stan, uwarunkowania, perspektywy. I Krajowa Konferencja Użytkowników Jezior. Uroczysko Waszeta 1996. red. A. Wołos. Olsztyn, 7-14.
44. Jarosiewicz A., Fryda E.: *Zróźnicowanie troficzne wybranych jezior zlewni rzeki Słupi*, Słupskie prace biologiczne, nr 2, 2011, s. 51-65.
45. Szczukowska J., Siemieniuk A., Wiater J.: *Problemy ekologiczne zbiorników małej retencji na Podlasiu*, Ekonomia i Środowisko, nr 4, 2013, s. 234-244.
46. Siemieniuk, A. Szczukowska, J. Wawrentowicz, D.: *Porównanie stanu troficznego zbiorników Dojlidy i Zarzeczany*, Instal, nr 4, 2013, s. 42-44.
47. Szczukowska J., Siemieniuk A., Wiater J.: *Sezonowe zmiany stanu troficznego zbiorników retencyjnych*, Ekonomia i Środowisko, nr 2, 2013, s. 107-116.

mgr inż. Dawid Łapiński¹, dr n. tech. Janina Piekutin

Politechnika Białostocka

e-mail: ¹dawidlap@gmail.com

Zanieczyszczenia wód powierzchniowych związkami ropopochodnymi

Słowa kluczowe: związki ropopochodne, zanieczyszczenia naftowe, wody opadowe, rzeka Biała

Streszczenie: Celem artykułu jest zwrócenie uwagi na problem przedostawania się substancji i produktów pochodzenia naftowego do środowiska gruntowo-wodnego. W pracy przedstawiono wyniki badań prób wody jakie stanowiły odcieki z separatorów związków ropopochodnych znajdujących się na terenie miasta Białegostoku. Wody te były wprowadzane do wód powierzchniowych to jest do rzeki Biała wraz z dopływami przepływająca przez miasto. Parametry jakościowe wody jakie przebadano i przedstawiony w poniższym opracowaniu to zawiesina ogólna, pięciodniowe biologiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT₅), chemiczne zapotrzebowanie na tlen metodą chromianową (ChZT_{Cr}), ogólny węgiel organiczny (OWO) i zawartość substancji ropopochodnych w przeliczeniu na indeks oleju mineralnego. Wyniki zostały przedstawione w tabelach i na wykresach znajdujących się w dalszej części artykułu. W artykule omówiono także źródła przedostawania się związków ropopochodnych do środowiska oraz przedstawiono ich toksyczne oddziaływanie na organizmy żywe i przyrodę.

1. Wstęp

Na przestrzeni ostatnich kilku dziesięciu lat można zaobserwować ciągły rozwój motoryzacji a co za tym idzie wzrost zapotrzebowania na paliwa. Konieczność pozyskiwania coraz większych ilości ropy naftowej, jej wydobycie, przetwarzanie, magazynowanie oraz transport stanowią niebezpieczeństwo przedostawania się coraz większych ilości substancji ropopochodnych do środowiska. Migracja ludności do dużych aglomeracji miejskich wiąże się z potrzebą budowy nowych ulic, dróg, parkingów, placów, chodników itp. Skutkuje to wzrostem ilości wód opadowych które zamiast naturalnie trafiać do gruntu i odbiornika wodnego są odprowadzane do sieci kanalizacyjnej a następnie trafiają na oczyszczalnie ścieków zwiększając tym samym koszty związane z ich oczyszczeniem. Oczyszczanie wód opadowych jest bardzo ważnym zagadnieniem gdyż wprowadzanie ich do wód płynących bez jakiegokolwiek oczyszczenia wiąże się ze znacznym pogorszeniem stanu odbiornika wodnego. Dlatego także obowiązujące obecnie przepisy prawne w Polsce nakładają obowiązek oczyszczania wód opadowych odprowadzanych z zanieczyszczonych centrów miast, terenów przemysłowych, baz transporterowych, parkingów itp. [4, 16, 18]

Zanieczyszczenia ropopochodne to wszelkiego rodzaju substancje organiczne pozyskiwane z przeróbki ropy naftowej wynikającej z działalności człowieka. Głównymi źródłami

zanieczyszczeń ropopochodnych są między innymi: górnictwo naftowe (zwłaszcza w krajach, w których eksploatacja ropy naftowej jest zapóźniona lub wręcz rabunkowa), stacje benzynowe, warsztaty i myjnie samochodowe, przemysł chemiczny i elektromaszynowy, transport kolejowy, wodny (wycieki z tankowców), powietrzny (zrzuty paliwa przez samoloty) i samochodowy (wypadki, nieszczelne układy olejowe i paliwowe), mechanizacja rolnictwa i leśnictwa, nawierzchnie asfaltowe (stałe ścierane, nagrzewane słońcem i wypłukiwane przez wody opadowe). Na większości wysypisk śmieci nadal obserwuje się nadmierny udział odpadów ropopochodnych lub zaolejonych, a często jest on niekontrolowany. Odcieki z wysypisk odpadów stałych oraz spływy z tras komunikacyjnych i terenów miejskich zawierające zanieczyszczenia ropopochodne z łatwością przedostają się do gleb, wód powierzchniowych i podziemnych, a stąd do organizmów roślin, zwierząt i ludzi, powodując „skażenie” wszystkich ogniw łańcucha pokarmowego. W Polsce największe zagrożenie dla środowiska stanowią małe, różnorodne, punktowe źródła przedostawania się zanieczyszczeń ropopochodnych do wód powierzchniowych i gruntów a także ich migracja do wód podziemnych. Niestety w naszym kraju zawartość węglowodorów ropopochodnych nie jest badana w wodach przeznaczonych do picia a jedynie prowadzony jest monitoring tych zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i podziemnych przy ocenie ich klas jakościowych.[5, 8, 13, 16, 19]

Oprócz awarii i katastrof tankowców, cystern i rafinerii głównym źródłem przedostawania się zanieczyszczeń ropopochodnych do środowiska przyrodniczego może być spływ powierzchniowy wraz wodami opadowymi z terenów zurbanizowanych. Możemy wyróżnić dwa główne źródła zanieczyszczeń przedostających się do wód opadowych a mianowicie:

- zanieczyszczenia z atmosfery,
- zanieczyszczenia spłukiwane z powierzchni terenu.

Zanieczyszczenia które dostają się do wód opadowych w atmosferze związane są głównie z emisją substancji pochodzących z elektrowni lokalnych palenisk i zakładów przemysłowych. Są to w dużej mierze tlenki węgla, dwutlenki siarki, tlenki azotu, związki węglowodorowe oraz pyły. Wpływ tych zanieczyszczeń na skład jakościowy wód opadowych jest szczególnie duży na obszarach o intensywnym ruchu drogowym, osiedlach domów ogrzewanych materiałami opałowymi oraz na terenach przemysłowych. W pyłach emitowanych do atmosfery znajdują się nie tylko cząstki naturalne takie jak kwarcy i skaleni ale także cząstki pochodzenia antropogenicznego wyprodukowane przez człowieka. Zawierają one dużą ilość szkodliwych metali ciężkich, siarczanów oraz koksików.[10, 15, 17]

Drugim rodzajem zanieczyszczeń mających wpływ na skład wód opadowych są zanieczyszczenia spłukiwane z powierzchni terenu danej zlewni. Zależą one głównie od

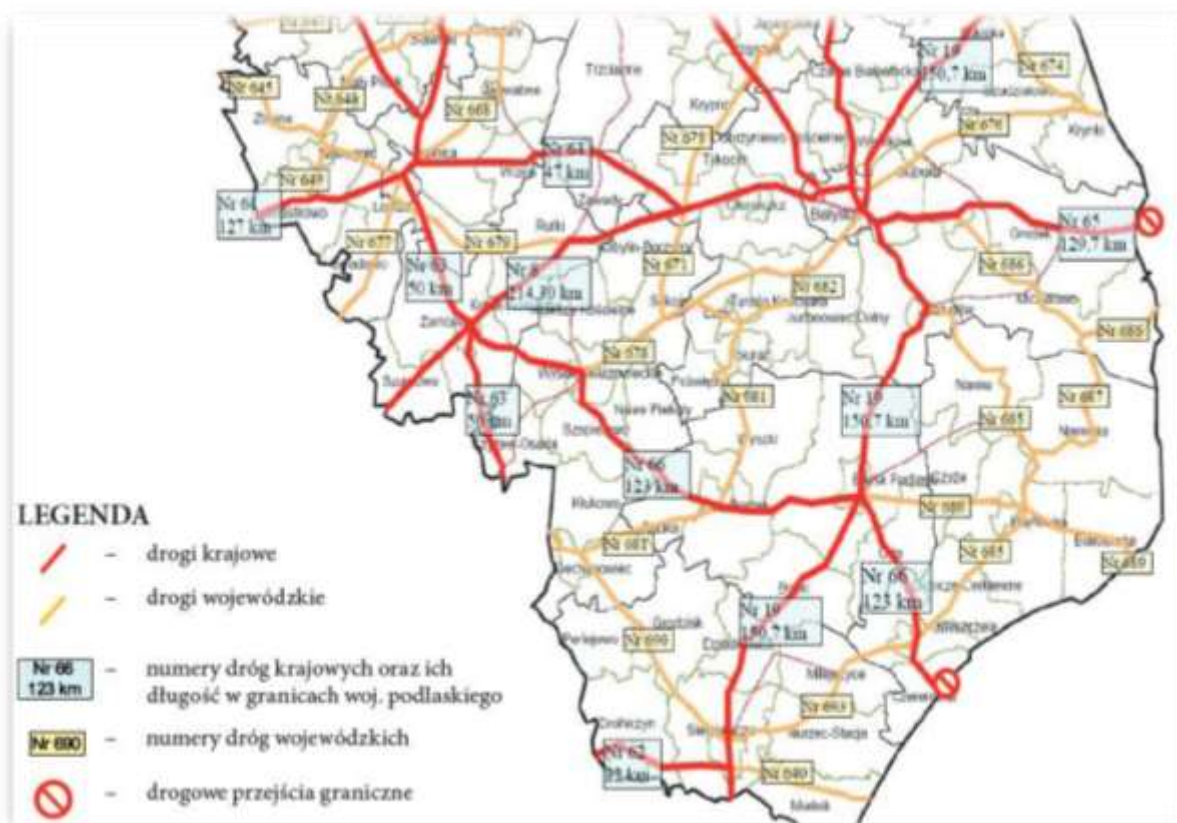
charakteru danej zlewni i zazwyczaj zawierają dużą ilość zawiesiny ogólnej z przewagą zawiesiny mineralnej. Sezonowo, wraz ze spływem wody mogą występować również liście czy pyłki roślin. Ze powierzchni terenu spłukiwane są również tak zwane zanieczyszczenia komunikacyjne zawierające oleje, substancje ropopochodne, węglowodory aromatyczne, metale ciężkie oraz inne zanieczyszczenia zależne od rodzaju przemysłu występującego na danym terenie. Wody opadowe mogą również ulegać zanieczyszczeniom w samej sieci kanalizacyjnej poprzez wypłukiwanie zanieczyszczeń z osadów zalegających na dnie kanałów deszczowych oraz kontakt ze ściekami bytowo-gospodarczymi nielegalnie odprowadzanymi do sieci kanalizacji deszczowej. Wody opadowe zwane coraz częściej ściekami deszczowymi lub ściekami opadowymi są niezwykle trudne do jednoznacznej oceny jakościowej. [9, 12, 15, 16]

Stężenie zanieczyszczeń w ściekach opadowych ulega znacznym wahaniom w czasie trwania opadu. Z przeprowadzonych badań wynika że najbardziej zanieczyszczona jest pierwsza fala opadu gdzie występuje maksymalne stężenie zanieczyszczeń w czasie pierwszych 15-30 minut opadu. Ładunek zanieczyszczeń niesiony z wodami opadowymi jest porównywalny z ładunkiem zanieczyszczeń pochodzącym ze ścieków komunalnych.

Wody opadowe odprowadzane z powierzchni komunikacyjnych mogą zawierać zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi. Substancje te zaliczane są do grupy cieczy lekkich o ciężarze nie większym niż $0,95 \text{ g/cm}^3$. Ciecz taka jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie oraz nie ulegają procesowi zmydlania. W analizie możliwości zanieczyszczenia wód powierzchniowych związkami ropopochodnymi należy m.in. brać pod uwagę: rodzaj i stan zagospodarowania terenu, w tym jego podatność na erozję spowodowaną spływami powierzchniowymi, zanieczyszczenie opadu atmosferycznego, rodzaj nawierzchni dróg, placów, parkingów, itp., rodzaj i natężenie ruchu pojazdów. Na stężenie zanieczyszczeń powierzchniowych spływów opadowych wpływa ponadto: częstotliwość i sposób przeprowadzania prac związanych z oczyszczaniem elementów zlewni, takich jak drogi czy też place, sposób zwalczania gołoledzi, roboty budowlane na obszarze zlewni, charakterystyka zjawiska opadowego (intensywność, czas trwania, długość przerwy pomiędzy opadami), pora roku.[5, 9, 11, 15]

Na terenie Polski znajdują się szlaki komunikacyjne łączące Europę wschodnią z zachodnią.[6] Województwo podlaskie spełnia istotną rolę w krajowym i międzynarodowym systemie komunikacyjnym przebiegającym przez jedno z najbogatszych terenów przyrodniczych w kraju a sam Białystok usytuowany jest na styku dwóch dróg ekspresowych S8 i S19, stanowiących powiązania międzynarodowe z krajami nadbałtyckimi, Białorusią i Rosją oraz z południem Europy. Ciągły wzrost ruchu tranzytowego stwarza coraz większe problemy

związane ze słabą jakością dróg na terenie województwa a także większą ścieralnością i niszczeniem powierzchni asfaltowych jak i samych opon samochodowych stanowiąc jednocześnie istotne źródło przedostawania się substancji ropopochodnych do środowiska przyrodniczego.[3, 20, 21]



Rysunek 2. Drogi w województwie podlaskim.

Źródło: Rocznik Statystyczny Województwa Podlaskiego. Białystok 2012

2. Toksyczność ropy naftowej

Paliwa silnikowe zawierają wiele związków ujemnie wpływających na jakość wód. Część z nich wykazuje silnie szkodliwe działanie na organizm ludzki natomiast pozostałe albo nie posiadają szkodliwego oddziaływania na organizmy bądź oddziaływanie to nie zostało jeszcze potwierdzone. Najbardziej szkodliwymi substancjami występującymi w paliwach są lekkie węglowodory aromatyczne takie jak benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne takie jak benzo(a)piren, perylen i chryzen. W ostatnich latach zostały zastrzeżone normy związane z zawartością tych związków w wodach gdyż udowodniono kancerogenne działanie benzenu i benzo(a)piranu. Węglowodory alifatyczne zawierające 5-8 atomów węgla czyli pentan, heksan, heptan i oktan silnie oddziałują na ośrodkowy układ nerwowy człowieka i zwierząt.[14] Związki te powodują osłabienie ruchowe

kończyn które może przejść następnie w porażenie a nawet niedowład. Podczas badań opary tych toksycznych związków powodowały zgon u części zwierząt doświadczalnych. Szkodliwość WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) wiąże się głównie z ich kancerogennym i mutagennym oddziaływanie na organizm człowieka. Produkty ich biotransformacji mogą łączyć się z kwasem nukleinowym organizmu powodując zmianę poszczególnych procesów białka i prowadząc w konsekwencji do chorób nowotworowych.

Toksyczność benzenu i jego pochodnych wiąże się ze zmianami przewodnictwa nerwowego oraz uszkodzaniem struktury komórek nerwowych [14]. Powodują także uszkodzanie komórek krwinek zarówno czerwonych jak i białych wywołując między innymi niedokrwistość aplastyczną lub białaczkę. Duża zdolność do tworzenia wolnych rodników i związków epoksydowych jest przyczyną rakotwórczego działania związków benzenu. Toksyczność benzyny jest analizowana w odniesieniu do 3 rodzajów składników: tetraetylu ołowiu, węglowodorów, składników tlenowych takich jak etery i alkohole. Toksyczność olejów napędowych powodują głównie występujące w niej wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne które w znacznym stopniu oddziałują negatywnie na organizmy żywe. Toksyczność olejów bazowych – wiąże się z występowaniem WWA działających mutagennie i rakotwórczo w kontakcie ze skórą. Grupa ta obejmuje szesnaście węglowodorów aromatycznych 3-7 pierścieniowych. [1, 10, 14, 19]

2.1. Wpływ oddziaływania związków ropopochodnych na organizmy żywe

W ostatnich latach dużą uwagę poświęcono badaniom oddziaływania ropy naftowej i produktów ropopochodnych na organizm ludzki i zwierzęcy. Badania te wykazały że węglowodory chlorowcopochodnych oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne posiadają silne działanie kancerogenne, jak również mutagenne. Węglowodory mogą kumulować się w skórze, jak również w innych narządach takich jak wątroba, nerki, mózg czy serce. Najbardziej narażone są nerki i wątroba gdzie następuje transformacja węglowodorów. Proces trawienia tych związków odbywa się poprzez ich utlenienie, co prowadzi do powstania hepatotoksycznych, neurotoksycznych i nefrotoksycznych alkoholi które zaburzają, destabilizują i deformują strukturę DNA i białek [11]. W najgorszym przypadku może dojść nawet mutacji materiału genetycznego. Część ze strawionych węglowodorów organizm ludzki wydala wraz z moczem lub też ,w mniejszym przypadku, drogami oddechowymi. Jednak nie wszystkie związki ropopochodne zostają wydalone i następuje ich nagromadzenie w tkance tłuszczowej.

Toksyczność ropy naftowej wynika głównie z działania 2 mechanizmów. Pierwszym z nich jest mechanizm fizyczny powodujący blokowanie dostępu organizmów do pożywienia co

proceeds to the inhibition of organism development, while the other is a pharmacological mechanism acting on physiology and organism development. The time in which oil acts is toxic, as a result of its leakage into the environment, it depends on the presence in the ecosystem of organisms capable of biodegradation of toxic substances and conditions enabling the course of the biodegradation process, to which belong appropriate temperature, pH and availability of oxygen. At lower temperatures, the toxicity of oil increases when a lower temperature causes a decrease in the possibility of evaporation of toxic substances. In people lightly and severely poisoned with oil derivatives, symptoms include headache, swelling of the stomach, urticaria, cough, ringing in the ears, nervous excitability, dizziness, slight edema of the lungs [14]. These are therefore nonspecific symptoms, which are not only difficult to associate with the real cause. Sometimes, fibrosis and fatty degeneration of the bone marrow and weakening of muscle movements can also occur. Oil derivatives also act negatively on animal organisms. Their contact with fur, or feathers, causes the loss of their biological properties. Skin, on which the oil layer is found, stops receiving any kind of stimulus and loses its thermoregulatory properties, which leads to a rapid cooling of the organism, and as a result, to death. In birds, contaminated oil derivatives make it impossible for them to fly and swim, and they create a risk of suffocation by the entry of these substances into the digestive tract and the respiratory system. Long-chain hydrocarbons coat the walls of the digestive tract, making it impossible to digest food substances and the entry of oil derivatives into the respiratory system causes, especially in birds, edema of the lungs and asphyxiation. On the other hand, in the case of plants and covering their upper layer with oil, it leads to the penetration of substances into the tissues rich in fatty substances, vital, or even essential oils [2, 14]. Oil derivatives penetrate into the small cracks present in the plant organism, in this case into the stomata, making it impossible to exchange gases with the environment. Additionally, oil contamination can penetrate into the vessels and ducts, which as a result causes blockages, which negatively influence the water economy of the plant, and after a longer time, they lead to the death of the organism [11, 14]. Summing up the previously presented information, it can be said that oil and its products are toxic to living organisms. It is therefore necessary to constantly monitor the state of the environment with regard to the occurrence of such contamination and to take any action to minimize the occurrence of accidents and failures related to oil and its derivatives.

3. Metodyka badań

3.1. Miejsce poboru prób wody

Woda do badań była, pobrana z 4 separatorów związków ropopochodnych znajdujących się na terenie miasta Białegostoku. Badane próbki stanowiły odcieki z wylotów z separatorów które są odprowadzane do dwóch rzek a mianowicie do rzeki Dolistówki oraz do rzeki Białej. Należy zwrócić uwagę na fakt iż rzeka Biała stanowi jeden z większych dopływów rzeki Supraśl z której to są ujmowane wody w dużej mierze przeznaczone na zaspokojenie potrzeb bytowo gospodarczych ludności miejskiej miasta Białegostoku i okolic. W przypadku rzeki Supraśl dane dotyczące zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi w dostępnej literaturze są skąpe a warunki ich migracji nie do końca są rozpoznane. W związku z tym celowym wydaje się podjęcie badań dotyczących analizy występowania zanieczyszczeń komunikacyjnych na badanym terenie. [7] Wyrazem świadomości tego problemu są coraz liczniejsze prace naukowe, konferencje i szkolenia poświęcone zagadnieniom oczyszczania wody z substancji ropopochodnych.

Separatory wybrane do badań zlokalizowane były przy jednej z głównych oraz najbardziej ruchliwych ulic miasta Białegostoku a mianowicie przy ulicy Jana Klemensa Branickiego oraz przy 2 ulicach znajdujących się nie opodal jej a mianowicie przy ulicy Czesława Miłosa oraz ulicy Nowowarszawskiej. Ulica Jana Klemensa Branickiego jest to jedną z głównych ulic wlotowych do miasta Białegostoku z której dziennie korzysta kilkaset pojazdów mechanicznych.

Do badań wybrano następujące separatory:

- 1) separator Dywidag 150 - ulica Branickiego przy rondzie,
- 2) separator Unikon 40/400 Unisep - ulica Branickiego przy ulicy Świętojańskiej,
- 3) separator Huaraton SKG2B250 - ulica Czesława Miłosa,
- 4) separator Dywidag IHDC 10,5/b/125 - ulica Nowowarszawska.

Dane separatory wybrano do badań ze względu na fakt że każdy z nich charakteryzował się innym przeznaczeniem terenu z którego był odprowadzane wody opadowe oraz wielkością danej zlewni. W przypadku wszystkich separatorów odbiornikiem oczyszczonych wód opadowych była rzeka, przy czym odcieki z dwóch separatorów były odprowadzane do rzeki *Dolistówki* natomiast pozostałe 2 do rzeki *Biała*. Umożliwiały one również łatwy pobór prób do badań.

Dane o separatorach zostały uzyskane w urzędzie miasta Białegostoku w wydziale Departamentu Ochrony środowiska i Gospodarki komunalnej.



Rysunek 3. Lokalizacja separatorów.

Źródło: opracowanie własne

Separator Dywidag 150 - Ulica Branickiego przy rondzie

Separator Dywidag 150 jest typowym separatorem koalescencyjnym o przekroju kołowym. Jego jakość jest zgodnym z ISO 9001. Wykonany jest od z betonu wysokiej jakości B-45 który nadaje charakter monolitycznego zbiornika nie przepuszczalnego dla wody, z żywicznymi pokryciami wewnętrznymi. Zabudowane części i elementy wykonane są ze stali nierdzewnych oraz z odpowiednich tworzyw. Uszczelnienia zastosowane w tym separatorze gwarantują szczelność oraz odporność na kontakt ze ścieki agresywne. Na rysunku 1 przedstawiono lokalizację separatora Dywidag 150 natomiast na rysunku 2 pokazano miejsce pobrania próbek do badań. Separator ten zbiera wody z powierzchni ronda przy ulicy Branickiego wraz z wodami odprowadzanymi z ulicy Branickiego od strony wjazdu do centrum. Powierzchnia zlewni wynosi w przybliżeniu około 100 ha a przepustowość tego separatora 150 l/s. Natężenie deszczy spływającego z tego terenu wynosi około 80 l/s z ha.



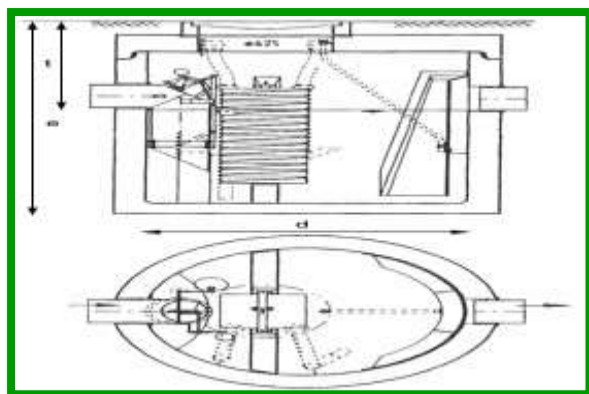
Rysunek 4. Lokalizacja separatora typu Dywidag 150

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 5. Miejsce poboru próby - wylot z separatora typu Dywidag 150

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 6. Schemat separatora typu Dywidag 150

Źródło: Kart katalogowa producenta

Separator Huaraton SKG2B250 - Ulica Czesława Miłosza

Drugim separatorem z którego odcieki były wykorzystane w pracy badawczej był separator Huaraton SKG2B250. Jest to separator typu koalescencyjnego przeznaczony do dużych przepustowości. Separator ten jest konstrukcji stalowej i składa się z dwóch komór. Pierwszą z nich jest komora osadnika w którym dzięki zjawisku sedymentacji następuje oddzielenie cząstek stałych które są cięższe od wody. Drugą komorę stanowi komora separacji gdzie przy wykorzystaniu wkładu koalescencyjnego następuje separacja związków ropopochodnych. Miejsce pobrania próbek przedstawiono na rysunku 5. Jest to separator o największej zlewni spośród wszystkich separatorów wykorzystanych do badań. Powierzchnia ta

wynosi w przybliżeniu 582 ha. Zbiera on wody opadowe z praktycznie całej ulicy Miłosza jak i z przyległego osiedla domków jednorodzinnych. Przepustowość tego separatora wynosi 3710 l/s a natężenie deszczu odprowadzanego ze zlewni to 2040 l/s. Na rysunku 4 przedstawiono lokalizację separatora Huaraton.



Rysunek 7. Lokalizacja separatora typu Huaraton SKG2B250

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 8. Miejsce poboru próby - wylot z separatora typu Huaraton SKG2B250

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 9. Schemat separatora typu Huaraton SKG2B250

Źródło: Kart katalogowa producenta

Separator Dywidag IHDC 10,5/b/125 - Ulica Nowowarszawska

Trzecim separatorem był separator Dywidag IHDC 10,5/b/125 usytuowany przy ulicy Nowowarszawskiej. Wpływały do niego wody opadowe z osiedla domów jednorodzinnych i wody z odwadniania ulicy Nowowarszawskiej. Separator ten wykonany jest ze stali nierdzewnej o przekroju prostokątnym. Podobnie jak separator Huaraton separator Dywidag IHDC również posiada 2 komory, sedymentacyjną i komorę separacji związków ropopochodnych ze wkładem

koalescencyjnym. Schemat separatora Dywidag IHDC 10,5/b/125 został przedstawiony na rysunku 9. Zlewnia z której spływały wody do separatora jest równa około 24ha. Przepustowość separatora Dywidag IHDC 10,5/b/125 wynosi 440 l/s a natężenie deszczu to 215 l/s. Na rysunku 7 przedstawiono lokalizację trzeciego separatora a na rysunku 8 miejsce pobrania próbek do badań.



Rysunek 10. separatora typu Dywidag IHDC 10,5/b/125

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 11. Miejsce poboru próby - wylot z separatora typu Dywidag IHDC

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 12. Schemat budowy separatora typu Dywidag IHDC 10,5/b/125

Źródło: Kart katalogowa producenta

Separator Unikon 40/400 Unisep - Ulica Branickiego przy ulicy Świętojańskiej

Ostatnim separatorem o jednocześnie najmniejszym przepływie był separator typu Unikon 40/400 Unisep. Podobnie jak reszta separatorów jest on oparty na zasadzie usuwania związków ropopochodnych z wykorzystaniem wkładu koalescencyjnego. Separator ten zbiera wody opadowe z ulicy Branickiego od ronda przy hotelu Gołębiowskim do ulicy Świętojańskiej. Składa się z dwóch zbiorników jednego przeznaczonego na sedymentacji zawieszin oraz drugiego przeznaczonego na separację produktów ropopochodnych. Separator wykonany jest w formie monolitycznego zbiornika o przekroju kołowym. Separator zbiera wody z powierzchni równej około 8 ha. Są to głównie ścieki z ulicy Branickiego i przyległych parkingów. Przepustowość separatora typu Unikon 40/400 Unisep wynosi 133l/s a natężenie deszczu 76 l/s. Na poniższym rysunku przedstawiono lokalizację separatora typu Unikon 40/400 Unisep. Natomiast miejsce pobrania prób oraz schemat komory separacji został przedstawiony na rysunku 11 oraz 12



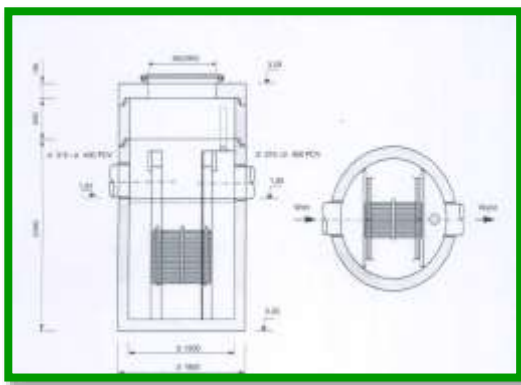
Rysunek 13. Lokalizacja separatora typu Unikon 40/400 Unisep

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 14. Miejsce poboru próby - wylot z separatora typu Unikon 40/400 Unisep

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 15. Schemat budowy separatora a typu Unikon 40/400

Źródło: Kart katalogowa producenta

3.2. Metodyka badań wybranych parametrów jakościowych wody.

W pobranych próbach wody zostały oznaczone następujące parametry:

- BZT₅,
- ChZT_{Cr},
- OWO,
- zawiesina ogólna,
- substancje ropopochodne.

Wszystkie przebadane parametry wody były wykonane zgodnie z aktualnymi obowiązującymi w Polsce normami. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie norm wykorzystanych w badaniach.

Do analizy ilość substancji ropopochodnych w badanych próbach wody została zastosowana metoda chromatografii gazowej. Chromatografia jest to fizykochemiczna metoda rozdzielania składników jednorodnych mieszanin w wyniku ich różnego podziału między fazę ruchomą i nie ruchomą układu chromatograficznego. Fazą ruchomą może być gaz, ciecz lub płyn w stanie nadkrystalicznym a fazą nieruchomą ciało lub ciecz. W większości przypadków konieczna jest ekstrakcja, oczyszczenie i wzbogacenie próbki przed właściwą analizą w układzie chromatograficznym. Utrudnieniem jest fakt że badane związki występują w bardzo niskich stężeniach.

Badania prowadzone były zastosowaniu chromatografu sprzężonym ze spektrometrem firmy VARIAN o symbolu 4000. Urządzenie wyposażone było w kolumnę VF- 5MB o wymiarach 30m x 0,25mm x 0,25 μm. Fazę stacjonarną stanowił polidimetylosiloksan z 5% udziałem grup fenolowych. Parametry chromatografu jaki został wykorzystany do prowadzenia analizy zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 1. Zestawienie norm badanych parametrów wody

<i>Oznaczany wskaźnik</i>	<i>Polska Norma metodyczna</i>
BZT₅	PN- EN 1899-1
ChZT_{Cr}	PN- EN ISO 8467
OWO	PN- C/04633- 3
Zawiesina ogólna	PN-EN 872:2007
Substancje ropopochodne	PN-EN ISO 9377-2

Źródło: opracowanie własne

Tabela 2. Parametry chromatografu

<i>Parametr</i>	<i>Wartość</i>
Objętość dozowanej próbki	1 ml- bez podziału strumienia gazu nośnego
Temperatura dozownika	250 °C
Gaz nośny	Hel- czystość 5,0
Przepływ gazu	1 ml/min
Temperatura początkowa pieca	40 °C- izoterma 5 min
Narost temperatury	10 °C/min
Temperatura końcowa pieca	300 °C- izoterma 20 min
Zakres mas	40- 400 m/z
Temperatura linii transferowej	230 °C
Temperatura źródła jonów	180 °C

Źródło: Kart katalogowa producenta

Zawartość związków ropopochodnych w przeliczeniu na indeks oleju mineralnego wyznaczona została z równania podanego w Polskiej Normie PN-EN ISO 9377-2.

3.3. Zestawienie wyników badań

Pobrane próby wody z czterech separatorów związków ropopochodnych zostały poddane analizie fizykochemicznej. Przeprowadzono pięć serii kontrolnych w których oznaczane były parametry jakościowe wody takie jak: BZT₅, ChZT_{Cr}, OWO, zawiesina ogólna oraz zawartość substancji ropopochodnych w przeliczeniu na indeks olejowy.

Wyniki poszczególnych serii badań przeprowadzanych co tydzień od czwartego maja do ósmego czerwca 2012 roku zostały przedstawione w tabelach 3,4,5,6 oraz 7 natomiast zmiany wartości poszczególnych wskaźników występujące pomiędzy kolejnymi seriami badań

przedstawiono na wykresach od 1 do 7. W piątej serii badań nie zostały oznaczone wszystkie parametry jakościowe wody gdyż awarii uległa aparatura pomiarowa stosowana przy badaniu.

W tabelach jak i na rysunkach, w celu uproszczenia, separatory zostały ponumerowane od 1 do 4. Poszczególne numery odpowiadają następującym separatorom:

- 1) separator Dywidag 150 - ulica Branickiego przy rondzie,
- 2) separator Unikon 40/400 Unisep - ulica Branickiego przy ulicy Świętojańskiej,
- 3) separator Huaraton SKG2B250 - ulica Czesława Miłosza,
- 4) separator Dywidag IHDC 10,5/b/125 - ulica Nowowarszawska.

Tabela 3. Wyniki analizy wody otrzymane podczas pierwszej serii pomiarowej

Wskaźnik	Jednostka	Seria I			
		Separator 1	Separator 2	Separator 3	Separator 4
BZT₅	<i>mg O₂/l</i>	pz	pz	pz	0,00
ChZT_{Cr}	<i>mg O₂/l</i>	12,00	13,00	12,00	14,00
OWO	<i>mg C/l</i>	115,66	68,24	74,58	95,94
Indeks oleju mineralnego	<i>μg/l</i>	0,021	0,021	0,02	0,064
Zawiesina ogólna	<i>mg/l</i>	45	20	40	50

Źródło: opracowanie własne

Tabela 4. Wyniki analizy wody otrzymane podczas drugiej serii pomiarowej

Wskaźnik	Jednostka	Seria II			
		Separator 1	Separator 2	Separator 3	Separator 4
BZT₅	<i>mg O₂/l</i>	0,00	15,00	5,00	3,00
ChZT_{Cr}	<i>mg O₂/l</i>	10,00	24,00	12,00	9,00
OWO	<i>mg C/l</i>	126,65	61,32	82,67	93,03
Indeks oleju mineralnego	<i>μg/l</i>	0,020	0,045	0,019	0,019
Zawiesina ogólna	<i>mg/l</i>	65	40	35	20

Źródło: opracowanie własne

Tabela 5. Wyniki analizy wody otrzymane podczas trzeciej serii pomiarowej

Wskaźnik	Jednostka	Seria III			
		Separator 1	Separator 2	Separator 3	Separator 4
BZT₅	<i>mg O₂/l</i>	6,00	3,00	3,00	12,00
ChZT_{Cr}	<i>mg O₂/l</i>	10,00	8,00	9,00	18,00
OWO	<i>mg C/l</i>	24,57	15,69	31,19	28,57
Indeks oleju mineralnego	<i>μg/l</i>	0,025	0,027	0,039	0,019
Zawiesina ogólna	<i>mg/l</i>	25	30	40	30

Źródło: opracowanie własne

Tabela 6. Wyniki analizy wody otrzymane podczas czwartej serii pomiarowej

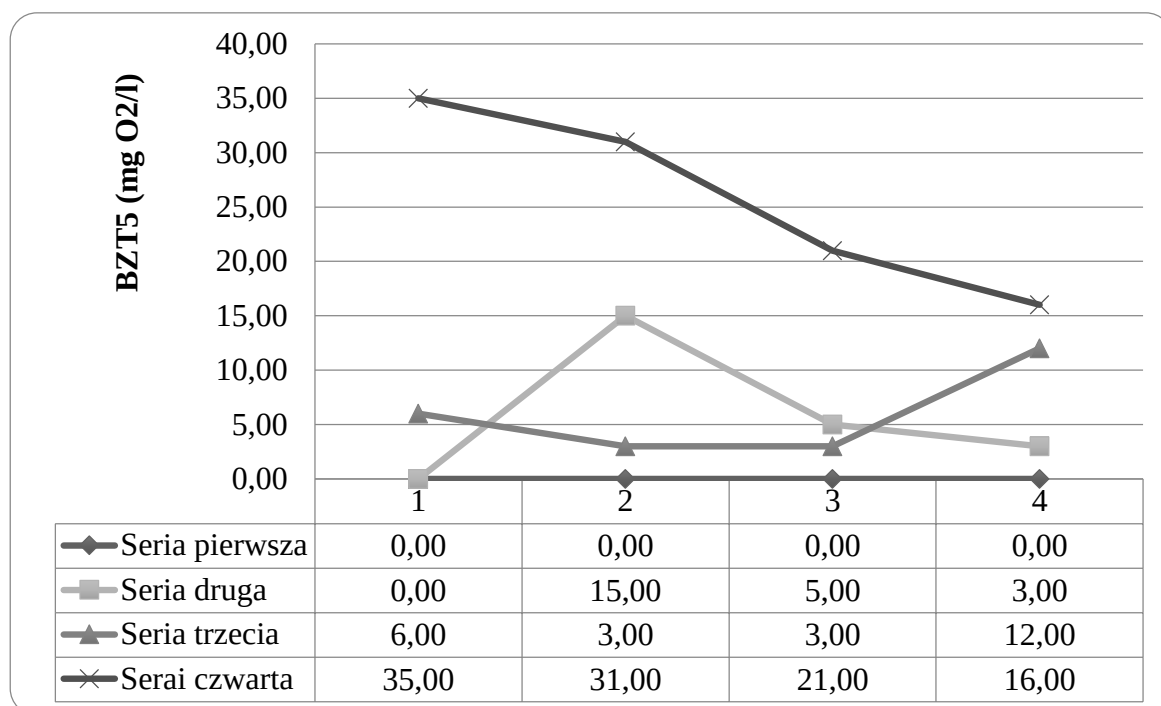
Wskaźnik	Jednostka	Seria IV			
		Separator 1	Separator 2	Separator 3	Separator 4
BZT₅	<i>mg O₂/l</i>	35,00	31,00	21,00	16,00
ChZT_{Cr}	<i>mg O₂/l</i>	126,00	120,00	127,00	100,00
OWO	<i>mg C/l</i>	28,38	10,51	38,75	29,59
Indeks oleju mineralnego	<i>μg/l</i>	0,025	0,027	0,039	0,019
Zawiesina ogólna	<i>mg/l</i>	40	25	45	20

Źródło: opracowanie własne

Tabela 7. Wyniki analizy wody otrzymane podczas piątej serii pomiarowej

Wskaźnik	Jednostka	Seria V			
		Separator 1	Separator 2	Separator 3	Separator 4
Indeks oleju mineralnego	<i>μg/l</i>	0,797	0,739	0,572	1,153
Zawiesina ogólna	<i>mg/l</i>	35	40	45	35

Źródło: opracowanie własne

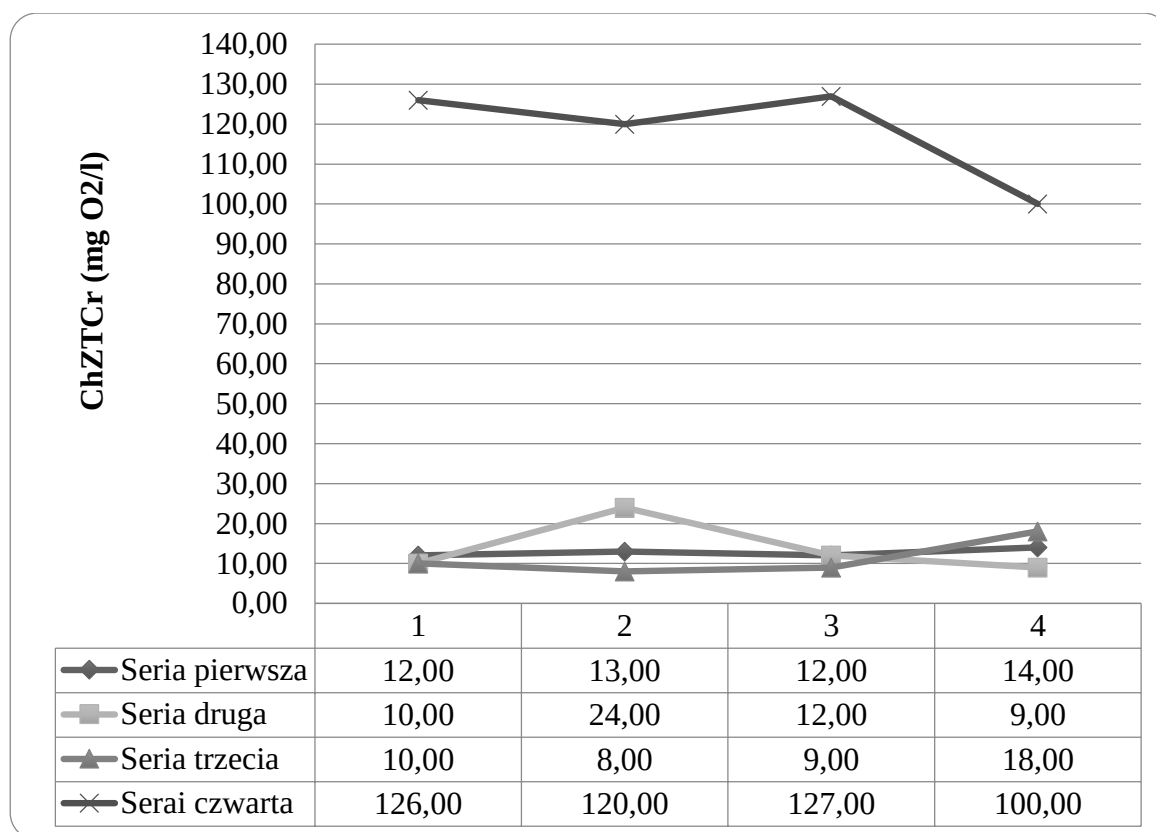


Wykres 1. Zmienność wartości BZT₅ w badanych próbach wody

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie analizy otrzymanych wyników badań zamieszczonych na wykresie 1 można stwierdzić, że wartość biochemicznego pięciodobowego zapotrzebowania na tlen była zmienna podczas kolejnych serii badań. W serii pierwszej praktycznie w każdym przypadku odnotowano wartość niewykrywalną stosowaną metodą analityczną lub nie mieszczącą się w zakresie. Wynika z tego że substancje organiczne w badanych wodach praktycznie nie występowały. W drugiej serii badań nastąpił wzrost wartości BZT₅ oprócz odcieku z separatora numer jeden gdzie ponownie odnotowano wartość niewykrywalną stosowaną metodą analityczną. W czwartej serii badań nastąpił znaczny wzrost wartości BZT₅ w porównaniu do poprzednich serii. Wzrost wartości nastąpił w skutek opadów, gdyż wody pobrano w pierwszych 20 minutach deszczu o dużym natężeniu. Spowodowało to przedostanie się większej ilości substancji organicznych z danej zlewni wraz ze pierwszym spływem wód opadowych. Szczególnie duża różnica nastąpiła w separatorze numer jeden. Przyczyną może być przedostanie się materii organicznej ,porwanej przez wody opadowe podczas ich spływu ze zlewni, do danego separatora.

Wartość maksymalną biochemicznego pięciodobowego zapotrzebowania na tlen zaobserwowano podczas czwartej serii badań przeprowadzonej dwudziestego piątego maja 2012r. w odcieku z pierwszego separatora. Wartość maksymalna wynosiła 35 mg O₂/l. Wartość minimalna ,większa od zera , wystąpiła podczas drugiej serii badań i wynosiła 3 mg O₂/l.

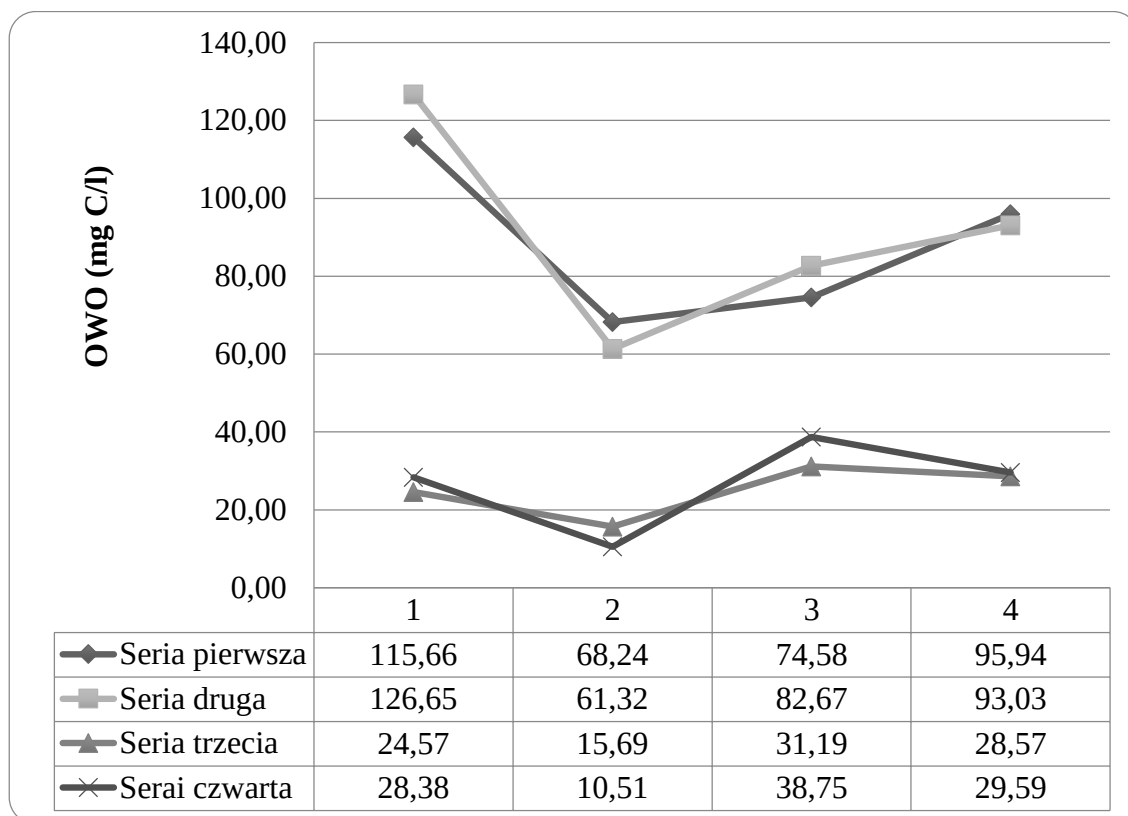


Wykres 2. Zmienność wartości ChZTCr w badanych próbkach wody

Źródło: opracowanie własne

Z wykresu 2 wynika że w próbkach pobranych w pierwszej serii badań wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen utrzymywały się na podobnym poziomie, natomiast w czwartej serii nastąpił ich gwałtowny wzrost. Przyczyną mogło być nagromadzenie się zanieczyszczeń trudno rozkładalnych biologicznie niesionych ze zlewni wraz z wodami opadowymi gdyż jak wspomniano przy omawianiu poprzednich parametrów jakościowych wody odcieki podczas tej serii badań były pobierane w czasie pierwszych 20 minut opadu atmosferycznego o dużym natężeniu.

Wartość minimalna ChZTCr wystąpiła w trzeciej serii badań w odcieku z separatora numer dwa. Wartość minimalna wynosiła 8 mg O₂/l natomiast wartość maksymalna 127 mg O₂/l. odnotowano podczas czwartej serii badawczej.

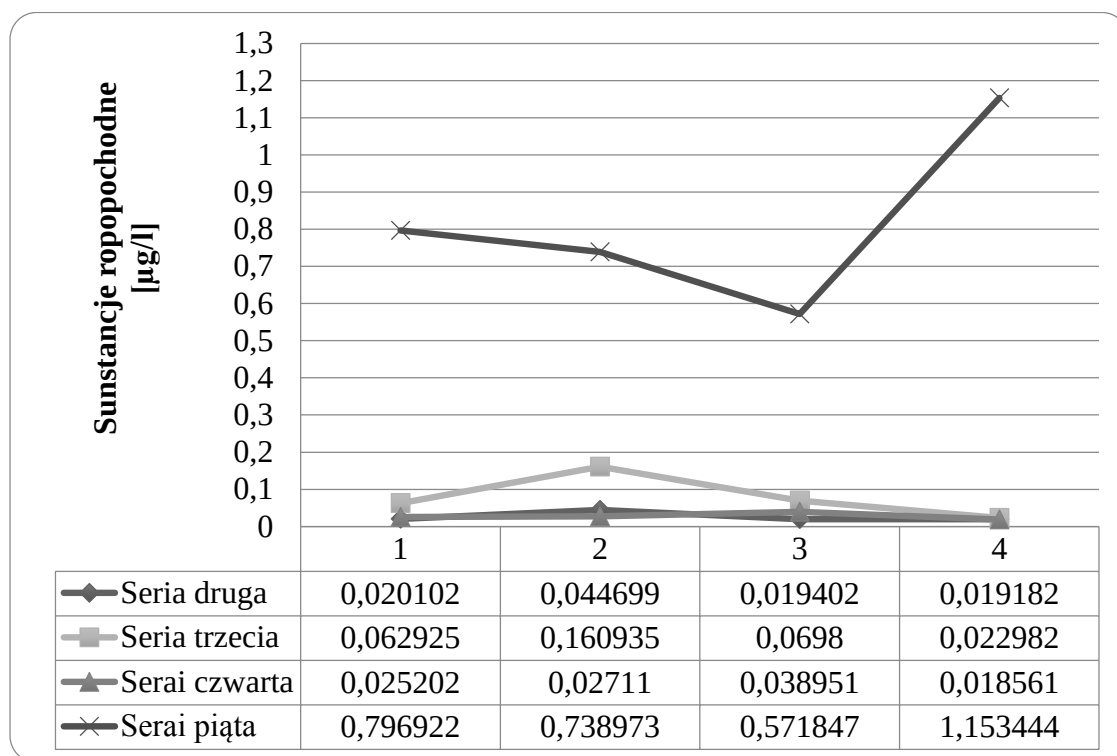


Wykres 3. Zmienność zawartości OWO w badanych próbkach wody

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie analizy danych zamieszczonych na wykresie 3 wynika, że podobny zakres wartości ogólnego węgla organicznego można zaobserwować pomiędzy pierwszą serią badań a serią drugą oraz między serią trzecią i czwartą. Spadek zawartości ogólnego węgla organicznego nastąpił między drugą a trzecią serią badań. Jedną z przyczyn obniżenia zawartości owo w badanych próbkach mógł być okres w jakim zastały one pobrane a mianowicie po wystąpieniu obfitych deszczów. Jedynie próby wody z serii trzeciej i czwartej, nie wliczając separatora numer trzy, mieszczą się w dopuszczalnym zakresie stężeń ustalonych w Rozporządzeniu Ministra środowiska z dnia 24 lipca 2006 roku. Dopuszczalne stężenie wynosi 30 mg C/l.

Wartość maksymalną 126,65 mg C/l oznaczono podczas drugiej serii badań w próbkach pobranych z pierwszego separatora i wynosi 126,65 mg C/l. , natomiast wartość najniższą 10,51 mg C/l zaobserwowano w czwartej serii badawczej. Wartość ta wynosi 10,51 mg C/l.



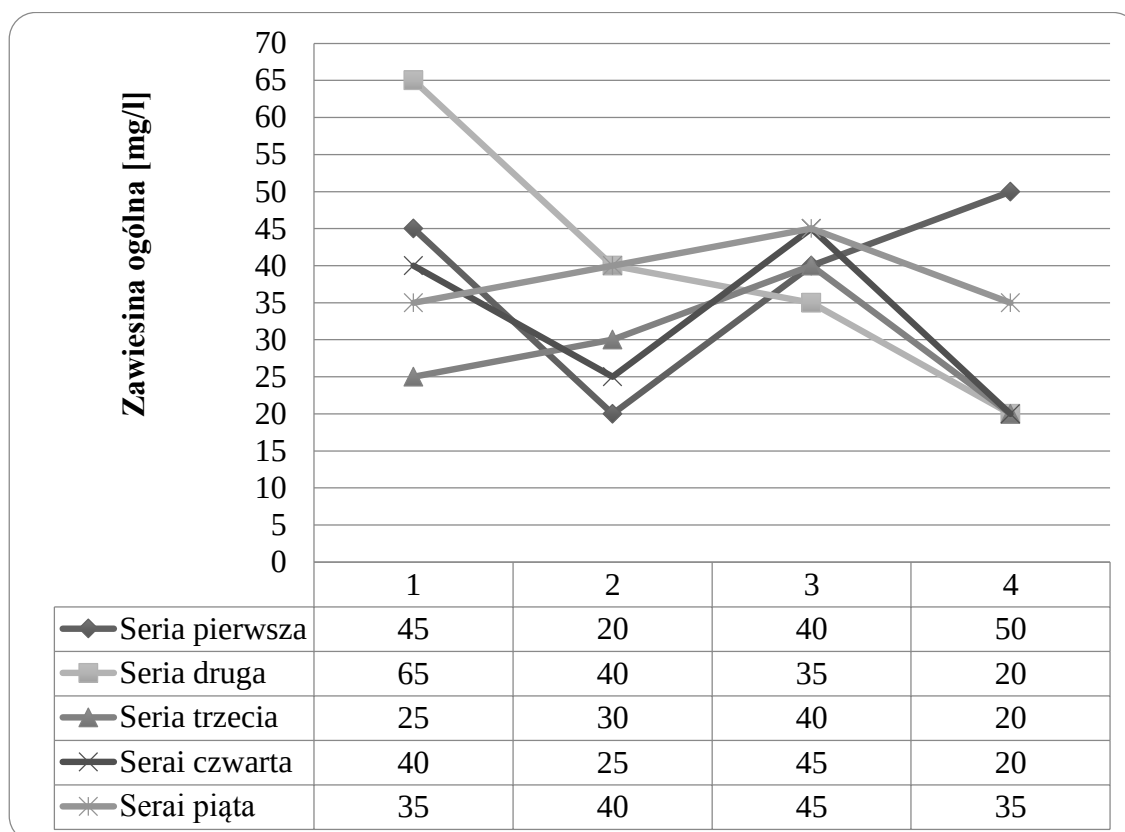
Wykres 4. Zmienność zawartości substancji ropopochodnych w przeliczeniu na indeks oleju mineralnego w badanych próbach wody

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie analizy otrzymanych wyników badań zamieszczonych na wykresie 4 można stwierdzić, że podobne wartości stężeń substancji ropopochodnych występowały w drugiej oraz czwartej serii pomiarowej. Największa różnica w ilości wykrytych substancji ropopochodnych nastąpiła między czwartą a piątą serią badań. Wzrost stężenia substancji ropopochodnych wynikał z różnicy warunków w jakich zostały pobrane próby wody. W pierwszych czterech seriach pomiarowych wody były pobierane zarówno w okresie bezopadowym jak i podczas występowania kilkudniowych opadów atmosferycznych. Natomiast próby wody do serii piątej zostały pobrane podczas pierwszych 20 minut intensywnego deszczu. W tym czasie do separatorów trafił pierwszy spływ wód który niósł ze sobą większość substancji ropopochodnych zmytych z powierzchni dróg.

Maksymalne stężenie substancji ropopochodnych odnotowano w piątej serii badań i wynosiło ono 1,15 µg/l. a wartość minimalna wystąpiła w czwartej serii i wynosiła 0,18 µg/l.

Wszystkie wartości w przebadanych próbach wody spełniają wymagania określone przez Rozporządzenie Ministra środowiska z dnia 24 lipca 2006 roku.



Wykres 5. Zmienność zawartości zawiesiny ogólnej w badanych próbach wody

Źródło: opracowanie własne

Analizując otrzymane wartości zawiesiny ogólnej w poszczególnych próbkach pochodzących z separatorów w pięciu seriach pomiarowych był bardzo zróżnicowany. Zawiesina zazwyczaj jest splukiwana z całej powierzchni danej zlewni ale niekiedy, przy dużym natężeniu przepływu wód opadowych, może być porywana z dna kanałów kanalizacyjnych oraz z dna samego separatora. Istotny jest również czas w jakim pobrano próbę wody od wystąpienia opadu. Największe wartości zawiesiny obserwuje się w pierwszych 15-10 minutach opadu.

Wartość maksymalną zawiesiny ogólnej odnotowano w drugiej próbie kontrolnej. Wartość maksymalna wynosiła 65 mg/l i przekraczała o 15 mg dopuszczalną wartość ustaloną w Rozporządzeniu Ministra środowiska z dnia 24 lipca 2006 roku. Wartość minimalną odnotowano w czterech próbach badanej wody a jej wartość wynosiła 20 mg/l.

W tabeli 8 oraz na wykresie 6 zostały przedstawione uśrednione parametry jakościowe wód z trzech pierwszych serii pomiarowych pobierane podczas braku opadów atmosferycznych oraz podczas wystąpienia kilku dniowych, stałych opadów. Natomiast w tabeli 9 oraz na rysunku 7 przedstawiono uśrednione parametry jakościowe wód z czwartej i piątej serii pomiarowej które były pobierane podczas pierwszych 20 minut intensywnego, krótkotrwałego opadu.

Tabela 8. Uśrednione wyniki analizy wody z trzech pierwszych serii badawczych

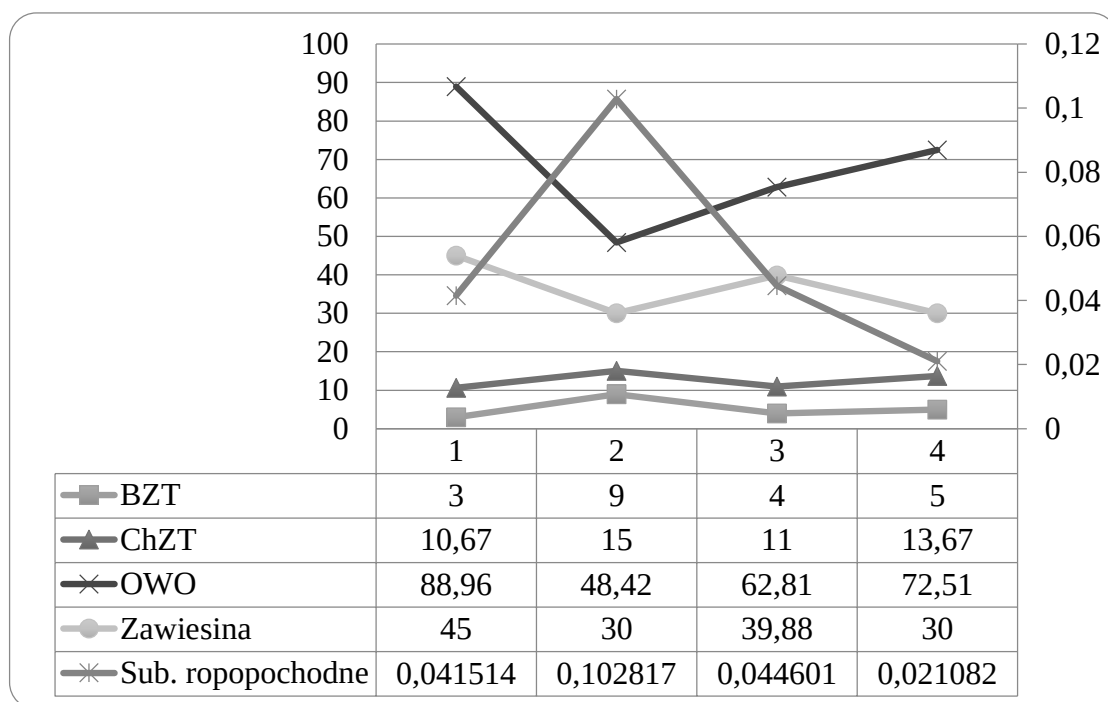
Wskaźnik	Jednostka	Separator 1	Separator 2	Separator 3	Separator 4
BZT₅	mg O ₂ /l	3	9	4	5
ChZT_{Cr}	mg O ₂ /l	10,67	15	11	13,67
OWO	mg C/l	88,96	48,42	62,81	72,51
Indeks oleju mineralnego	μg/l	0,04151	0,10282	0,0446	0,02108
Zawiesina ogólna	mg/l	45	30	39,88	30

Źródło: opracowanie własne

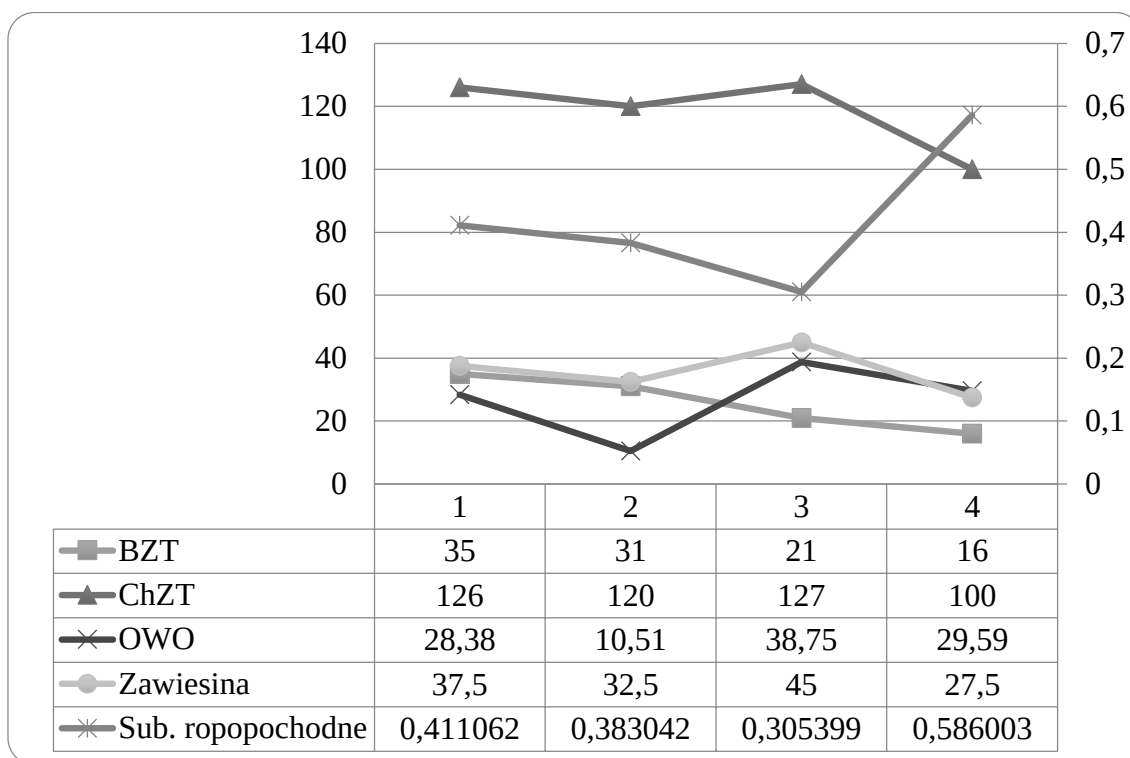
Tabela 9. Uśrednione wyniki analizy wody z czwartej i piątej serii badawczej

Wskaźnik	Jednostka	Separator 1	Separator 2	Separator 3	Separator 4
BZT₅	mg O ₂ /l	35	31	21	16
ChZT_{Cr}	mg O ₂ /l	126	120	127	100
OWO	mg C/l	88,96	48,42	62,81	72,51
Indeks oleju mineralnego	μg/l	0,41106	0,38304	0,3054	0,586
Zawiesina ogólna	mg/l	37,5	32,5	45	27,5

Źródło: Opracowanie własne


Wykres 6. Uśrednione wyniki BZT₅, ChZT_{Cr}, OWO, zawiesiny ogólnej i substancji ropopochodnych z trzech pierwszych serii badawczych

Źródło: opracowanie własne



Wykres 7. Uśrednione wyniki BZT₅, ChZT_{Cr}, OWO, zawiesiny ogólnej i substancji ropopochodnych z czwartej i piątej serii badawczej

Źródło: opracowanie własne

Analizując dane przedstawione w postaci graficznej i tabelarycznej można stwierdzić iż skład jakościowy wód opadowych odpływających z separatorów związków ropopochodnych do odbiornika wodnego jest w dużej mierze zależny od warunków pogodowych jak i czasu trwania opadu atmosferycznego. Porównując rysunki 6 i 7 zaobserwowano dużą różnicę w badanych parametrach wody głównie w przypadku BZT₅, ChZT_{Cr} i ilości substancji ropopochodnych. Wartości wskaźników BZT₅ i ChZT_{Cr} są praktycznie dziesięciokrotnie większe w wodach pobranych w pierwszych 20 minutach opadu atmosferycznego niż w wodach pobranych w czasie następnych kilkunastu minut jak i po zakończeniu opadu. Zwiększona jest także ilość substancji ropopochodnych oznaczonych w analogicznych terminach. Podczas pierwszych trzech serii badawczych ilość substancji ropopochodnych nie przekroczyła wartości rzędu jednej setnej $\mu\text{g/l}$ natomiast w przypadku serii czwartej i piątej ilość zawartych substancji ropopochodnych w badanych wodach wzrosła. Natomiast obniżenie wartości zaobserwowano w przypadku zawartości ogólnego węgla organicznego. Wynika z tego iż najgroźniejsze, pod względem zanieczyszczeń, są wody opadowe spływające z powierzchni danej zlewni w pierwszych 15-20 minutach występowania opadu atmosferycznego. Związane jest to z faktem iż w tym czasie zostaje splukana większa część zawiesiny, w której zawarte są prawie wszystkie substancje organiczne i nieorganiczne, metale ciężkie i związki ropopochodne.

4. Podsumowanie

W pracy przeprowadzono analizę zawartości związków ropopochodnych w wodach pobranych z separatorów substancji ropopochodnych ,znajdujących się na terenie miasta Białegostoku, wraz z przebadaniem innych wskaźników jakościowych wód, takich jak: wartość BZT₅, wartość ChZT_{Cr}, zawartość ogólnego węgla organicznego, wartość zawiesiny ogólnej i zawartość substancji ropopochodnych w przeliczeniu na indeks oleju mineralnego. Badane próby stanowiły odcieki z wylotów z separatorów które są odprowadzane do dwóch rzek a mianowicie do rzeki Dolistówki oraz do rzeki Białej. Do badań nie udało się pobrać wody z wlotów do separatorów gdyż obiekty te ze względów bezpieczeństwa są pozamykane i nie uzyskano zgody na ich otwarcie i pobór wody. Separatory wybrane do badań zlokalizowane były przy jednej z głównych oraz najbardziej ruchliwych ulic miasta Białegostoku a mianowicie przy ulicy Jana Klemensa Branickiego. Porównując wyniki przeprowadzonych badań ,uzyskanych podczas pięciu serii pomiarowych, z Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego stwierdzono że praktycznie wszystkie badane wskaźniki jakościowe wody nie przekraczały dopuszczalnych stężeń.[22] Stwierdzono również iż najbardziej zanieczyszczone i stanowiące największe zagrożenie dla środowiska przyrodniczego są wody opadowe z pierwszych 15-20 minut występowania opadu atmosferycznego. Problem oczyszczania wód opadowych jest zagadnieniem bardzo istotnym ze względu na ich negatywne oddziaływanie na środowisko przyrodnicze. Należy również pamiętać o szkodliwości samych związków ropopochodnych które mogą akumulować się w tkankach ludzkich czy zwierzęcych i negatywnie oddziaływać na strukturę ich organizmu. Stwierdzono iż to właśnie związki ropopochodne są odpowiedzialne za wiele schorzeń i posiadają bardzo duże właściwości mutagenne i kancerogenne.[14] Występowanie produktów naftowych w środowisku może powodować jego skażenie, jak również jest zagrożeniem dla organizmów zamieszkujących dany teren.

5. Wnioski

Podsumowując przeprowadzoną analizę próbek wody pobieranych z separatorów związków ropopochodnych stwierdzono że:

1. Wody opadowe charakteryzują się dużą zmiennością parametrów jakościowych,
2. Występuje nierównomierny spływ zanieczyszczeń w czasie trwania opadu atmosferycznego,

3. Najbardziej zanieczyszczone i stanowiące największe zagrożenie dla środowiska przyrodniczego są wody opadowe z pierwszych 15-20 minut występowania opadu atmosferycznego,
4. Kumulacja większości zanieczyszczeń prawdopodobnie następuje w zawieszynie ogólnej,
5. Separatory doskonale spełniają zadanie usuwania dwóch najistotniejszych zanieczyszczeń występujących w ściekach opadowych a mianowicie zawiesiny ogólnej i związków ropopochodnych,
6. Stwierdzone stężenia substancji ropopochodnych wymagają monitorowania jakości i ilości tych zanieczyszczeń. Sugeruje się również prowadzenie dalszych badań w kierunku powstałych produktów ropopochodnych ich rozpadu oraz wpływu na chemizm wód powierzchniowych,
7. Stężenie związków ropopochodnych wzrasta wraz ze wzrostem średniego dobowego natężenia ruchu pojazdów mechanicznych,
8. Podczas badań zaobserwowano, że wzrost stężenia substancji ropopochodnych mógł prawdopodobnie powodować obniżenia wartości wskaźników takich jak $ChZT_{Cr}$, BZT_5 i OWO ,
9. Na podstawie przeprowadzonych badań i informacji uzyskanych z WIOŚ Białystok wody rzeki Biała do której trafiały wody opadowe z separatorów zaliczane są, według Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dn. 20 sierpnia 2008 roku, na całej długości w klasie III pod względem zanieczyszczeń fizykochemicznego i mają pozaklasowe zanieczyszczenie bakteriologiczne.

Literatura:

1. Płaza G., Ulfig K., Worsztynowicz A., Malina G., Krzemińska B., Brigmon L.: *Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons*. Environmental Technology, 2005.
2. Siuta J.: *Podstawy biodegradacji ropopochodnych składników w glebach i w odpadach. Technologie odolejania gruntów, odpadów, ścieków*. Wyd. Ekoinżynieria, 1997.
3. Bohatkiewicz J.: *Wytyczne prognozowania stężenia zawiesin ogólnych i węglowodorów ropopochodnych w ściekach z dróg krajowych*. Biuro Ekspertyz i Projektów Budownictwa Komunikacyjnego „EKKOM”, Kra-ków 2006.
4. Dojlido J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*. Wyd. Ekonomia i Środowi-sko. Białystok 1995.

5. Liszkowska E., Kaczyńska E.: *Uwarunkowania przyrodnicze i geośrodowiskowe – główne determinanty koncepcji odwodnienia autostrady (na przykładzie autostrady A-2 na odcinku od Strykowa (km 362+700) do granicy woj. mazowieckiego (km 411+465,8)).* Mat. konf. nauk. „Ochrona wód powierzchniowych, podziemnych oraz gleb wzdłuż dróg i autostrad”. Krzyżowa 2004.
6. Liszkowska E., Ratyńska H.: *Podręcznik dobrych praktyk wykonywania opracowań środowiskowych dla dróg krajowych.* Monogr. – Zagadnienia wykonywania opracowań środowiskowych dla dróg krajowych w odniesieniu do wód powierzchniowych i podziemnych. EKKOM, 2008.
7. *Ocena stanu czystości wód w zlewni rzeki Supraśl w 2008 r.* WIOŚ. Białystok 2009.
8. Piekutin J.: *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi.* Roczn. Ochr. Środ. (Annual Set the Environment Protection) 2011.
9. Tracz M., Radosz S., Stręk J.: *Oceny oddziaływania dróg na środowisko.* Cz. 2, Wyd. Ekodrog. Kraków 1999.
10. Surygała J. Oeliwka E.— *Charakterystyka produktów naftowych w aspekcie oddziaływań środowiskowych.* Chemia i Inżynieria Ekologiczna. 1999 .
11. Surygała J. , *Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze,* Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2001.
12. Solecki T. Materiał sympozjalny „*Techniki i technologie usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z gruntu i wód gruntowych*”. AGH, 2008.
13. Solecki T., Macuda J. *Metody wykrywania i identyfikacji substancji ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym.* Wiertnictwo, Nafta, Gaz, 2004.
14. T. Mossor-Pietraszewska, *Oddziaływanie zanieczyszczeń chemicznych na środowisko i organizm. Odpady chemiczne i naftowe odpady niebezpieczne,* Materiały szkoleniowe, Poznań 2001.
15. Babelski, Z., „*Ocena zanieczyszczenia ścieków deszczowych z różnych zlewni miejskich*”; „Gaz, Woda, Technika Sanitarna” – 11/1999
16. Borysiewicz, R., „*Charakterystyka ścieków deszczowych*”; Gospodarka Wodami Opadowymi na Terenach Zurbanizowanych, Gdańska Fundacja Wody – materiały seminaryjne; Gdańsk – Sobieszewo, Marzec 2004.
17. Jadwiga Królikowska., „*Ocena przydatności hydroseparatorów do podczyszczania ścieków opadowych*” / Kraków : Wydaw. Politechniki Krakowskiej, 2010 .
18. Malina G., *Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo- wodnego na terenach zanieczyszczonych,* Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.

19. Przemysław Andrzejewski. praca zbiorowa, *Zanieczyszczenie środowiska produktami naftowymi i innymi antropogennymi zanieczyszczeniami organicznymi, ich analityka, monitoring i usuwanie :praca zbiorowa* Warszawa 2002.
20. Rocznik Statystyczny Województwa Podlaskiego. Białystok 2012, 2013.
21. Rocznik Statystyczny GUS. 2012, 2013.
22. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006r., w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego wraz z późniejszymi zmianami.